

الجمعية الكيميائية  
السورية

جامعة البعث  
كلية العلوم

## عنصر الحديد وجوده- مركباته- استخداماته

إعداد الكيميائية  
رانية عبد الظاهر نوايا

إشراف الكيميائي :  
طارق إسماعيل كاخيا

رئيس الجمعية الكيميائية السورية

## المقدمة العلمية والتاريخية :

لا بد لنا في مستهل هذا الموضوع أن نعطي لمحة عن الجدول الدوري وكيفية تصنيف العناصر ضمنه ، وذلك حتى يتثنى لنا معرفة موقع عنصر الحديد بدقة في هذا الجدول ومعرفة بعض خواصه .

لتسهيل دراسة العناصر كان لابد من إيجاد تصنيف لها ، ولذلك كان هناك عدة محاولات من قبل مجموعة من العلماء في هذا السياق .

ففي البداية تم تقسيم العناصر إلى معادن Metals واللامعادن Non - Metals ومن ثم جاء العالم الألماني دوبرانير وصنف العناصر على أساس العلاقة بين الكتل الذرية والخواص الكيميائية لها ، وعرف ذلك بثلاثيات دوبرانير ، لكونه فسر التشابه بين عدد محدود من العناصر .

ثم جاء العالم الإنكليزي نيولاندز ورتب العناصر التي كان عددها آنذاك حوالي ( 63 ) عنصر حسب تزايد كتلتها الذرية ، ووجد أنه إذا بدأ بعنصر ما فإن العنصر الثامن يشبه في خواصه الكيميائية خواص العنصر الذي بدأ به ( ثمانيات نيولاندز ) .

وبعد ذلك طور العالم مندلييف الجدول الدوري واستعان بالفكر السابقة كلها ، فكان جدوله عبارة عن ترتيب العناصر تبعاً للتدرج التصاعدي في كتلتها الذرية على أساس تكرارية خواص العناصر بصورة دورية .

وفي عام ( 1913 ) رتب العالم موزلي العناصر ترتيباً تصاعدياً حسب أعدادها الذرية .

والجدول الدوري الحديث يعتمد على فكرة موزلي ، ويأخذ بعين الاعتبار طريقة ملء مستويات الطاقة بالالكترونات . فهو يتكون من ( 18 ) عمود رأسي من العناصر يسمى الواحد منها ( مجموعة ) ، وسبعة صفوف أفقية يسمى الواحد منها ( دور ) ونلاحظ وجود سلسلتين من العناصر أسفل الجدول هما

## اللانثانيدات والأكتينيدات .

وهناك عناصر ضمن الجدول الدوري ذات أهمية بالغة في حياتنا اليومية مثل Pt ، Fe ، Al ، Ag ، Hg ، As ، والخ .

من أهم هذه العناصر عنصر الحديد ، الذي يعتبر من زمرة العناصر الانتقالية الموجودة وسط الجدول الدوري المتضمنة المجموعات التالية : ( 3B,4B,5B,6B,7B,8B,1B,2B ) والتي هي عبارة عن مجموعة من المعادن يتم فيها إشباع الطبقات الثانوية D و F و التي تحوي في طبقتها السطحية على مدارات D فارغة ، بحيث يمكنها أن تشارك في تشكيل روابط مع ذرات أو جذور تملك فائض من الالكترونات أي أزواج الكترونية حرة . وهذا يعني أن الحديد يمكنه أن يشكل المعقدات . ونستطيع من خلال هذه الخاصية الاستفادة منه في مجالات عدة .

فالحديد يعتبر من أقدم العناصر المكتشفة ويرمز له بالرمز Fe ، ويقع في المجموعة الثامنة والدور الرابع من الجدول الدوري ، حيث أنه يملك عدد ذري مساوياً ( 26 ) .

وأهمية الحديد الحيوية تكمن في دخوله في تركيب هيموغلوبين الدم ، فهو ضروري لحياة الإنسان ونقصه في الجسم يؤدي إلى الإصابة بمرض فقر الدم . وكذلك لحياة النباتات كونه يدخل في تركيب الكلوروفيل اللازم للعمليات الحيوية داخلها .

أما أهمية الحديد الصناعية والكيميائية فتلاحظ من خلال استخداماته الكثيرة في صنع المعدات والآلات والأجهزة سواءً بشكل فولاذ أو بشكل خلائط مع المعادن الأخرى . وأيضاً دخوله في تشكيل أجهزة الراديو والمسجلات بالاستفادة من خاصية التمعنط لهذا العنصر .

فالحديد أقوى الفلزات على الإطلاق وأكثرها أهمية للأغراض الهندسية بشرط حمايته من الصدأ ( التفاعل مع الأكسجين ) وهناك عدة طرق لحمايته من الصدأ نذكر منها : منع تماس الأكسجين والرطوبة مع الحديد ، وذلك بتغليفه بمادة

عازلة مثل استخدام الدهان أو عوازل PVC مثلاً .



ومما يزيد في أهمية الحديد بأنه يشكل 35% من مكونات الأرض ، وهو أكثر المعادن ثباتاً ، ولم يتوصل العلم حتى الآن إلى اكتشاف معدن له خواص الحديد في بأسه وقوته ومرونته وشدة تحمله للضغط ، وهو أيضاً أكثر المعادن كثافة حيث تصل كثافته إلى : (7874) Kg / m<sup>3</sup> . والحديد يتميز أيضاً بأعلى الخصائص المغناطيسية .

وفي واقع الأمر فإن البشرية عرفت أهمية الحديد الصناعية منذ قدم التاريخ ، وقد دلّ على ذلك القرآن الكريم ، حيث قال الله تعالى في سورة الكهف :

[ أتوني زبر الحديد حتى إذا ساوى بين الصّدفين قال انفخوا حتى إذا جعله ناراً قال أتوني أفرغ عليه قطرا فما استطاعوا أن يظهوروا وما استطاعوا له نقبا ] .

حيث اتجه العالم إلى صناعة الحديد واكتشفوا أيسر الوسائل لاستخراجه ، وأصبح الحديد حجر الزاوية في جميع استعمالات البشر ، فهو يستخدم كأفضل معدن في صناعة الأسلحة ولجميع الصناعات الثقيلة والخفيفة .

وهذه الآية تدل على مدى قوة الحديد و ثباته . إضافةً إلى الآية الكريمة التالية الدالة على متانة الحديد ومنافعه للناس ، حيث قال الله تعالى في سورة الحديد :

[ وأنزلنا الحديد فيه بأسٌ شديدٌ ومنافع للناس وليعلم الله من ينصره ورسله بالغيب إنّ الله قويٌّ عزيزٌ ] .

وقد وجد أن المصريين استعملوا الحديد قبل خمسة آلاف

سنه . واستعمل الصينيون الفولاذ حوالي عام ( 2550 ) قبل الميلاد . و الآريين هم الذين نقلوا صناعة الحديد إلى أوروبا ، وفي عهد الإمبراطورية الرومانية تطورت صناعة الحديد في إسبانيا وانتقل إلى فرنسا وألمانيا . وفي عام (1618) أدخل دودلي ( Dudley ) استعمال الكربون في صناعة الحديد .

وبذلك نرى أن الحديد احتلّ مكانةً كبيرةً عبر التاريخ وشغل حيزاً واسعاً من الأبحاث العلمية القديمة والحديثة .

## أصل الحديد ووجوده في الطبيعة :

لقد أجريت أبحاث كثيرة على معادن الأرض، ولكن المعدن الوحيد الذي يَحْيِر العلماء هو الحديد ، حيث أن قدراته لها تكوين مميّز . فالإلكترونات والنيوترونات في ذرّة الحديد لكي تتحد تحتاج إلى طاقة هائلة تبلغ أربع مرّات مجموع الطاقة الموجودة في مجموعتنا الشمسيّة ، ولذلك فلا يمكن أن يكون الحديد قد تكون على الأرض ، ولا بدّ أنّه عنصر غريب وقد إلى الأرض من الفضاء الخارجي ولم يتكون فيها . وأنّه من مخلفات الشهب والنيازك ، إذ يحوّل الغلاف الجوّي بعضاً منها إلى رماد عندما تدخل نطاق الأرض ، ويسقط البعض الآخر على أشكال وأحجار مختلفة .

ونظراً لكون الشمس عبارة عن نجم ذو حرارة وطاقة غير كافية لدمج عنصر الحديد ، فإنّ ذلك أكد كون معدن الحديد قد تمّ دمجّه خارج مجموعتنا الشمسية ، ثمّ نزل إلى الأرض عن طريق النيازك والشهب .

وتبلغ نسبة الحديد ممزوجاً مع النيكل في بعض النيازك حوالي 98 % . وفي نوع آخر من النيازك تبلغ نسبة الحديد مع النيكل حوالي 50 % والنصف الآخر منها عبارة عن صخر الأوليفين . وهناك نيازك حجريّة فقط ولا تحوي الحديد .

ويوجد الحديد في كثير من الصخور البركانية والبازلتية

ومعادن الطمي التي تسمى (Clay Mineral) . وفي غياب الأكسجين يذوب الحديد بسهولة ولكن عندما يتأكسد في وسط هيدروجيني من 7 إلى 8.5 فإن الحديد في هذه الحالة عادةً ما يكون عديم الإذابة .

ويعتبر الحديد من العناصر واسعة الانتشار في الطبيعة فهو يأتي بعد الألمنيوم بسعة انتشاره ، إذ يشكل 4.2% من القشرة الأرضية وزناً .

ويوجد الحديد في الطبيعة بشكل أكاسيد كالمغنيتيت  $Fe_3O_4$  ( أكسيد الحديد المغناطيسي) أ والهيماتيت  $Fe_2O_3$  ذو اللون الأحمر وأيضاً يوجد الحديد بشكل متبلور ويكون بالصيغة التالية :  $Fe_2O_3 \cdot n H_2O$  ويدعى فلز الليمونيت . كما يوجد الحديد بشكل كربونات  $FeCO_3$  في السبيريت .

ومن الفلزات أيضاً ماءات الحديدي  $Fe(OH)_2$  وماءات الحديد  $Fe(OH)_3$  ، وأما مركب البيريت أو ثنائي كبريت الحديد  $FeS_2$  الذي لا يستثمر للحصول على الحديد بسبب رداءة الحديد الناتج منه ، لاحتوائه على نسب عالية من الكبريت ، وإنما يستخدم كمادة أولية في صناعة حمض الكبريت.

## استخلاص الحديد من فلزاته :

المصدر الرئيسي لإنتاج الحديد هو الهيماتيت وكربونات الحديد . وفي بعض الأحيان تحتوي هذه الفلزات على كميات من الطين وعندئذ تدعى ( حجارة الحديد الطينية ) .

ويتلخص مبدأ استحصال الحديد بإرجاعه من أكاسيده بالفحم . وتتم هذه العملية في الأفران اللافحة ( Blast Furnaces ) ، حيث يضاف فلز الحديد مع الكوك والحجر الكلسي من أعلى الفرن ( وذلك لطرد الرطوبة وأكسيد الكربون ، ولحرق المواد العضوية والكبريت والزرنيخ ، وتحويل أكسيد الحديدي إلى أكسيد الحديد) . ويرسل من أسفله هواء حار

فيحترق الفحم ويتصاعد غاز الكربون  $CO_2$  الذي يُرجع بطبقات الفحم التي يصادفها متحولاً إلى غاز أول أكسيد الكربون CO ، وهذا الأخير يُرجع بدوره أكاسيد الحديد كما سنرى ذلك بالتفصيل .

بدايةً سوف نقوم بإعطاء وصف كامل للفرن الذي يتم فيه تكليس الفلز ( الفرن العالي ) ، ومن ثمّ سوف نفسر كيميائياً العمليات التي تتم فيه .

## أولاً: الفرن العالي:

وهو عبارة عن فرن طويل ارتفاعه ( 8 - 20 ) قدم ، وهو مغلق من الخارج بالحديد ومن الداخل مبطن بالأجر المقاوم للحرارة بسماكة 1.5 قدم . وفيما يلي عرض لبعض أقسام هذا الفرن :

1- البطن : وهو القسم الأكثر عرضاً 20 قدم ، والمعرض لدرجات حرارة عالية ، ولذلك فهو يُبنى بحيث يمكن تصليحه من جديد .

2- القفل الجرسى : وهو عبارة عن غطاء تُغلق بواسطته فوهة الفرن. له شكل مخروط حديدي . فعندما ترفع الفلزات إلى قمة الفرن وتُرمى في الفوهة بحيث تمتلئ ، فإنّ المخروط سوف ينزل إلى الأسفل و تدخل الفلزات إلى داخل الفرن .

3- الموقد : وهو المكان الذي يتم فيه جمع الحديد المذاب والخبث . وله فتحتان إحداهما لخروج الحديد المذاب، والأخرى لخروج الخبث .

4- الفوهات القاعدية : وهي عبارة عن ست فتحات موجودة في قاعدة الفرن من أجل إدخال الماء للتبريد . وهي موجودة على مسافة 6 - 8 أقدام في قاعدة الفرن .

5- وهناك أيضاً فتحات خاصة لدخول الهواء إلى الفرن : وأمّا الهواء الساخن الناتج من إخماد الحريق في الفرن فيُساق

بمجاري هوائية إلى خزان، ثم يُساق الهواء الساخن من الخزان  
بمجاري تحت الأرض إلى موقد كوبر Coper .

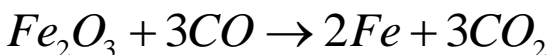
يسخن الهواء في احتراق داخلي، ونواتج الاحتراق تخرج  
من المدخنة، والهواء الساخن يرفع درجة حرارة المرجل وذلك  
عندما تكون درجة حرارة الفرن كافية .

وأما الغاز في الفرن العالي فيعطل ويحرق في بناء  
ملاصق للبرج. وتغلق عدّة حمامات وتفتح حمامات أخرى .  
والهواء البارد يمر إلى موقد كوبر حيث يسخن فيه ويُستعمل في  
الفرن لتسخين الأبراج الباردة .

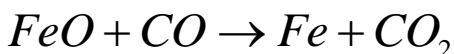
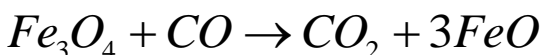
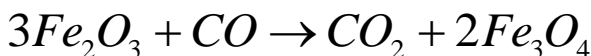
ويوضح الشكل(1) الموجود في الصفحة التالية بعض  
أقسام الفرن .

## ثانياً: معالجة الفلز:

يُمزج الفلز بفحم الكوك والمذيب ويعرض للغاز الساخن ،  
فيتعدّل الفحم إلى أكسيد الكربون في الدرجة ما بين ( 200 –  
500 ) درجة مئوية ، ثم يرجع إلى أول أكسيد الكربون الذي  
يتفاعل مع الفلز ليحوّله إلى حديد وفق التفاعل التالي :



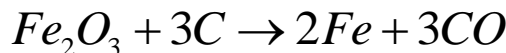
ويحدث إرجاع معظم أكاسيد الحديد في أوسع منطقة من  
الفرن ذات درجات الحرارة الأعلى ، وذلك في سلسلة معقدة من  
المعادلات :



ومعظم الأكاسيد تقل قبل الهبوط إلى عشرة أقدام عن



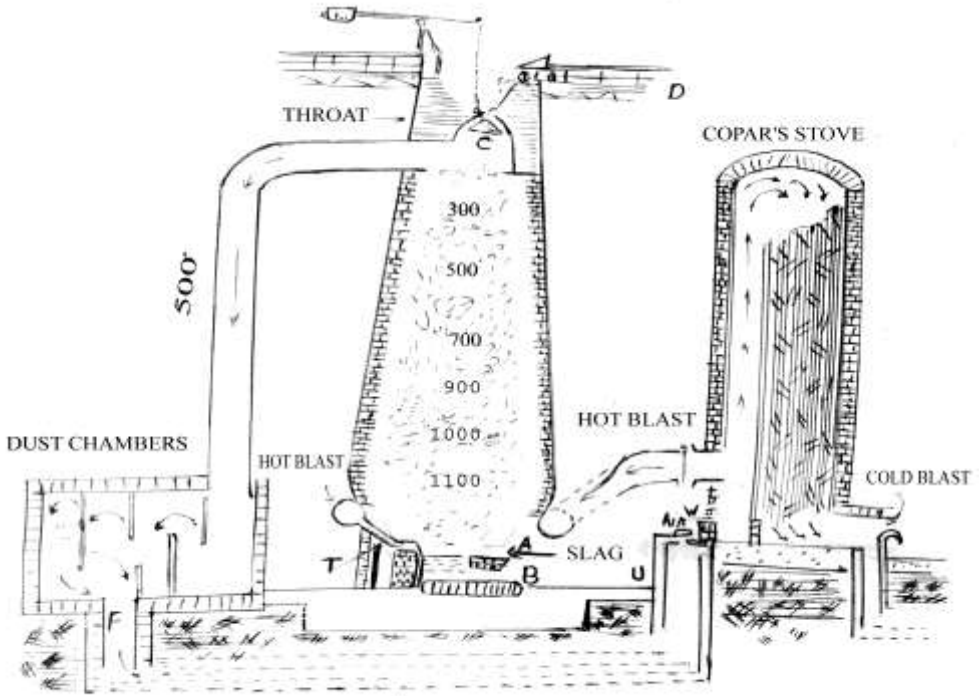
مستوى الشحنات ، و الأكاسيد التي لم تتفاعل سوف تتفاعل وهي تنخفض مع الكربون كما في المعادلة :



الكربون القاسي يدوم في وسط الحديد الاسفنجي ، إلى أن يحدث التفاعل في منطقة الصهر .

يحل الحديد أو يمتص كمية من الكربون خلال عبوره في الفرن . وتكون نقطة انصهار الحديد والكربون ( 4.3 % وزناً ) التي تبلغ حوالي ( 1150 ) درجة مئوية ، وهي أخفض من نقطة انصهار الحديد الصافي والتي تبلغ ( 1523 ) . ولما كانت حرارة الفرن غير كافية لإذابة الحديد النقي ، فإن الحصول على الحرارة الكافية لإذابة الحديد مع الكربون سوف يكون أسهل . لذلك تتشكل في أسفل الفرن طبقتان : طبقة ثقيلة تحوي الحديد المصهور مشوباً بالكربون ، وطبقة خفيفة هي الخبث التي سوف نتحدث عنها لاحقاً .

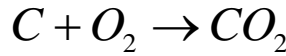
يُجمع الحديد المذاب في البوتقة ، ويأخذ الحديد بالإضافة على الكربون خلال نزوله في الفرن السيلكون والكبريت والفسفور والمنغنيز .



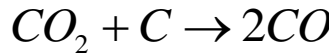
الشكل رقم /1/

### ثالثاً : الغازات الناتجة:

- يحرق الأكسجين الفحم في درجات الحرارة العالية حسب التفاعل التالي :

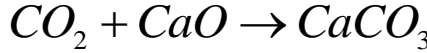


- يُرجع غاز ثاني أكسيد الكربون بدوره إلى أول أكسيد الكربون ، عند إمراره على الكوك المسخن إلى درجة الاحمرار وفق المعادلة:



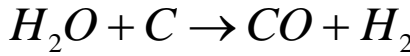
- الغازات الصاعدة تسخن المواد النازلة ، وعندما تصبح درجة الحرارة حوالي 600 درجة مئوية تتفكك

الحجارة الكلسية :



ومعظم ثاني أكسيد الكربون يتحوّل فوراً إلى أول أكسيد الكربون .

• في هذه المرحلة يتحوّل كامل أكسيد الحديد إلى الحديد الاسفنجي ، والباقي من أول أكسيد الكربون يعمل على تخفيض خواص أكسيد الحديدي ، ويحدث عدد من التفاعلات في هذه الأثناء. ففي حال وجود ماء في الفرن يحدث التفاعل التالي :



وأزوت الهواء يشكل مع الغازات الأخرى كمية قليلة من السينوجين Cynogen مكوناً غاز سريع الاشتعال يحوي النسب الآتية :

CO	CO <sub>2</sub>	N	H	الهيدروكربون
25. 3	10.5	58. 1	4. 3	1.6

يستعمل هذا الغاز في تسخين الفرن ، والزيادة تستعمل في تسخين المرجل .

وإذا استعمل الفحم بدلاً من الكوك و القطران ، يُفصل مع الغاز في الأسفل ويُدعى المزيج غاز الفحم .

### رابعاً: الخبث *The Slag* :

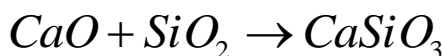
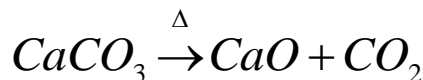
هذه المادة تنتج أثناء معالجة الفلز ، ونذكرها بشكل منفصل للتوضيح .

عندما تهبط الشحنات في الفرن حوالي 35 قدم ، وتكون

درجة الحرارة 600 درجة مئوية ، يتشكل مزيج من إسفنجة الحديد ممزوج بالفحم و الكلس الحي . ويتم رفع درجة الحرارة لإذابة المزيج وفي هذه الدرجة يكون الخبث حاوياً على أكسيد السيلكون  $SiO_2$  بنسبة 55 % ، وعلى الكلس الحي  $CaO$  بنسبة 30% ، وعلى أكسيد الألمنيوم  $Al_2O_3$  بنسبة 10% .

هذا الخبث يصل فوهة خاصّة بعد أن يطفو فوق الحديد ، وذلك ليقه من الأكسدة ، حيث يؤخذ ليُصب في قوالب خاصة .

ويتكوّن الخبث أيضاً من نسبة لا بأس بها من سيليكات الصوديوم نتيجةً للتفاعلين :



وهذا يحصل تلقائياً في الفرن لوجود حرارة عالية .

ويجب ألا يحوي الفرن بخار الماء ، وذلك لأنّ تفاعل الماء مع الكربون يحتاج إلى حرارة ، وهذه الحرارة تؤخذ من حرارة الفرن حسب التفاعل التالي :



ولهذا تُستعمل السيلكا جلّ التي تمتص 20% من وزنها رطوبة كوسيط لدرجة الحرارة المناسبة . وتتألف السيلكا جلّ من مزيج من هيدرو كبريت الصوديوم وسيليكات الصوديوم ، ويوضع في مكان دخول الهواء للفرن . وقد أوجد هذه الطريقة ( Baker, Diton ) .

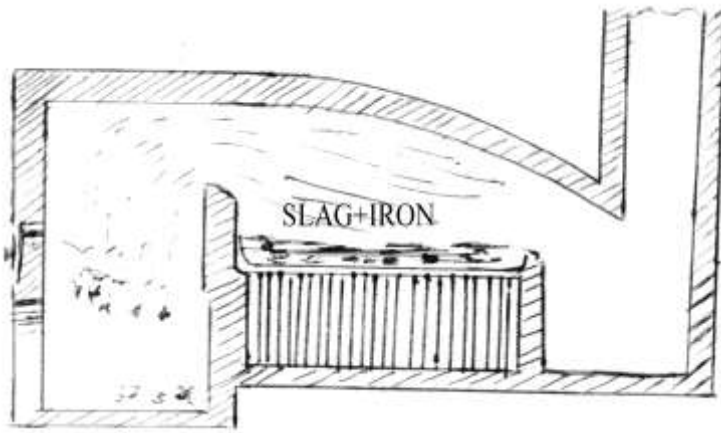
والمعدن المذاب في الموقد يُصب في قوالب من الرمل ويُترك ليتجمّد ، ويُدعى الحديد الصب . وإذا أُريد الحصول على الفولاذ تُؤخذ الشحنات إلى فرن آخر ليتم التخلّص من كميات الكربون .

## خامساً: الحديد الخام:

يكون الحديد الناتج مباشرةً من الفرن اللافح خليطه من الحديد والكربون مشوبة ببعض العناصر الأخرى ، كالسيليسيوم والمغنيز والفسفور والكبريت. إذ تبلغ نسبة الحديد فيها 93%، ونسبة الكربون ما يُقارب 5% وزناً .

علماً أنه إذا كانت نسبة الكربون تشكل من وزن الحديد أكثر من 1.7 % وزناً فإنه يُدعى بحديد الصب. وإذا كانت هذه النسبة بين ( 0.2 – 1.7 )% فالخليطة هي الفولاذ . أمّا إذا قلت نسبة الكربون عن 0.2% فتدعى الحديد اللين .

ولذلك من أجل الحصول على الحديد الخام ، يُذاب حديد الصب في فرن مقلوب اللهب ، ويُضاف إليه أكسيد الحديد ليتفاعل الأكسيد مع الشوائب الموجودة في حديد الصب . وينطلق أول أكسيد الكربون الذي يشتعل على سطح الحديد المنصهر ويطفو الخبث في الأعلى . ( الشكل 2 )



الشكل رقم / 2 /

وعندما يصبح المعدن نقياً ترتفع نقطة انصهاره ويصبح ليناً ، ويُشكل على شكل كرات أو سبائكلا . يخرج من الفرن ويُطرق بمطارق آلية لإزالة آثار الخبث على سطحه .

يظهر الحديد الخام تحت المجهر مركباً من البلاند محاطاً ببعض الخبث من أكسيد الحديد المغناطيسي ..... الخ . ويظهر البلاند بأنه مؤلف من سلسلة من نسيج حديدي يبدو على شكل سلكات ، وهذا النسيج يعطي الحديد الخام خواصه من البنية والقدرة والتحمل الشديد والإجهاد . وحتى الآن تُستعمل كميات إضافية من الحديد الخام لأغراض معينة مثل لحم السلاسل .

### سادساً: صناعة الفولاذ:

الفولاذ عبارة عن حديد يحتوي على نسبة من الكربون تتراوح بين 0.1 - 1.5% ، وكميات من الكبريت والفسفور مع معادن أخرى مثل التنغستن والكروم والفاناديوم والنيكل والكوبالت والموليبدن ، والتي يمكن أن تُضاف حسب الكميات المطلوبة لإنتاج خلائط الفولاذ لأغراض خاصة. وكمية الكربون في الفولاذ هي وسط بين كميته في الحديد السبائك وكميته في الحديد الخام، ولذلك يمكن صناعته بإعادة سبائك الحديد أو كربنة الحديد الخام .

وهناك عدّة طرق لصناعة الفولاذ ، وهي : عملية البوتقة ، وطريقة بسمر ( حمض- أساس ) ، وطريقة مارتن ، وطريقة القوس الكهربائي ، وعملية تدعى : Cementation Process

### 1- عملية البوتقة Crucible Process:

تذاب قضبان من الحديد الخام مع الفحم في بوتقة من الأجر الناري ، حيث نحصل بذلك على فولاذ من الدرجة الممتازة ، والذي يستعمل في عدة الحلاقة والمقصّات وغيرها .

يُحصل أيضاً على الإنتاج الصافي بتسخين مزيج من

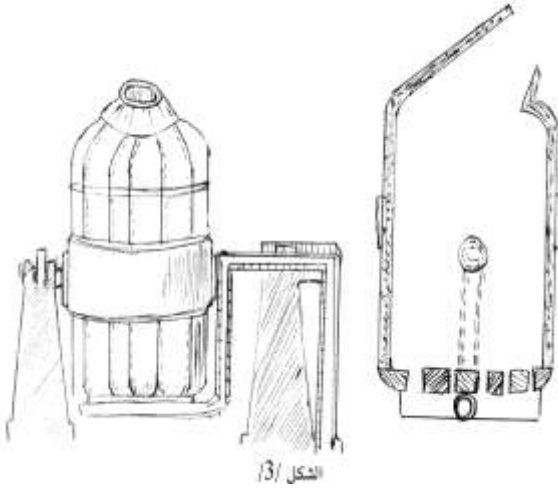
الحديد الخام اللين والحديد المسبوك . ولكن هذه الطريقة غير مستخدمة حالياً .

## 2 - The Cementation Process :

تعتبر هذه الطريقة من أقدم طرق صناعة الفولاذ ، وكانت تستعمل في الهند ودمشق وهي تشابه عملية الهدرجة الحالية ، ولكن الحديد فيها يحوي كمية كبيرة من الكربون . مثالها قضبان من الحديد السويدي التي توضع مع الفحم في صناديق مختومة ، وتترك مدة / 8 - 11 / يوماً في درجة حرارة 1000 درجة مئوية ، فيتشكل أول أكسيد الكربون الذي يتفاعل مع الحديد الساخن مشكلاً كربون الحديد ذو الصيغة  $Fe_3C$  وتصبح كمية الكربون في الحديد أكثر من 1% .

## 3 - طريقة بسمر *Bessemer* :

### Method



في عام 1852 م  
اخترع كيلي Kelly  
طريقة للحصول على  
الحديد الصافي . وهي  
تعتمد على إدخال  
الهواء خلال كتل  
الحديد المذاب ،  
فيتأكسد أولاً ومن ثم  
يحصل على الحديد  
اللين . أما الحصول

على الفولاذ فيتم بأكسدة الكربون ، وذلك بصهر حديد الصب وإرسال تيار من الهواء من خلاله فيحترق الكربون . وتتم هذه العملية في فرن قابل للقلب لتفريغ المعدن بعد فصل الكربون . وتستمر هذه العملية مدة 10 - 20 دقيقة وتكون نسبة الكربون

في الحديد الناتج أقل من 0.3% وزناً .

وقد اخترع بسمر الوعاء الملائم لهذه العملية عام 1856 م وهو على شكل الإجاصة تدعى المحوّل ( الشكل 3 ) يُوضع الحديد في داخله مع كميات من المنغنيز والكربون . يتأكسد أولاً المنغنيز بالأكسجين الباقي من الحديد ، بينما يتفاعل الكربون مع الحديد ويشكل الفولاذ . يتسع المحوّل حوالي 10 / طن من الحديد المذاب ، ويُصنع المحوّل هذا من الحديد المبطن بالأجر السيليسي ، ومزوّد بفتحة في أعلاه . فعندما توضع المواد في المحول يشعل الفرن من أجل التسخين ، وأكسدة واحتراق السيلكون والمنغنيز والكربون .

يشكل الكربون أول أكسيد الكربون الذي يحترق عند فتحة المحوّل، والأكاسيد الأخرى تشكل الخبث. يستمر العمل عدة دقائق ومن ثم يحال المحول على محاور ويؤخذ المعدن ليصب في قوالب . هذه الطريقة تستعمل للحصول على كميات كبيرة من الفولاذ ، ولكن هذه الطريقة لا تخلّص الحديد من الفسفور ، وإذا تأكسد ولم يُنقل يصبح الفولاذ هش وغير قابل للاستعمال . وفي عام 1878 م وجد توماس (S.G.Themes) وجلكرس (P.C.Gilckrist) أنه إذا أضيف الدولوميت إلى الحديد الصب بكمية محددة واستمر العمل في المحول ، فإنّ أكسيد الكربون والفسفور والسيلكون يشكلون مركبات مع الكلس .

#### 4- طريقة مارتن )

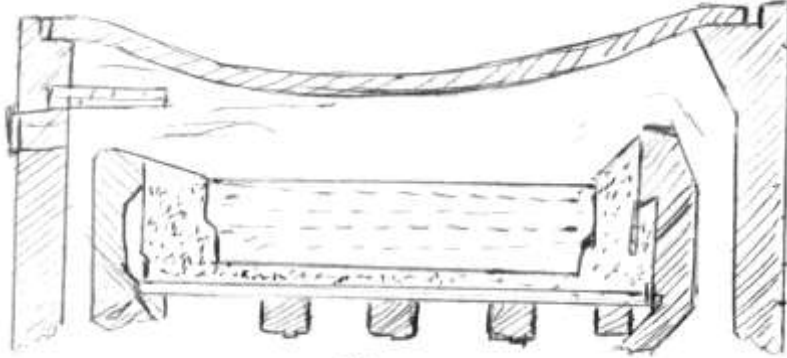
##### الأفران المفتوحة ) :

وتتلخص هذه الطريقة بصهر مزيج من الحديد الصب والفلز مع بقايا المعدات والقطع الحديدية الصدئة . ويتم احتراق الكربون بفضل أكسجين الهواء المرسل في الفرن والأكسجين الموجود في الفلز والصدأ. ويمكن التحكم بنوع الحديد الناتج بتغيير نسب العناصر الداخلة في المزيج الأولي .

يوضع الحديد الصب والهيمايتيت الخالي من الكربون



والحديد الصديء معاً في الفرن ويسخن الفرن بالغاز. حيث أنه يرسل الغاز والهواء واحتراق الغاز يوفر حرارة عالية. والفكرة العامة في هذه الطريقة يمكن بيانها من خلال الشكل ( 4 ) ، حيث يظهر فيه قسم من الموقد .



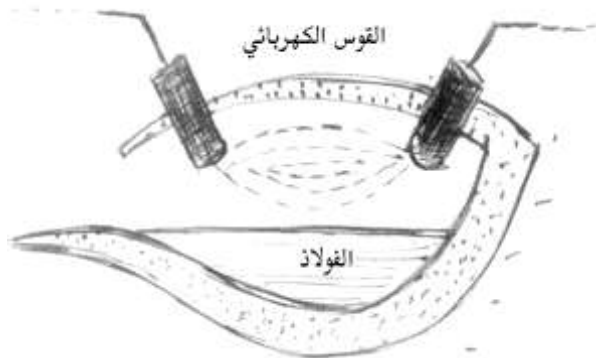
الشكل رقم /4/

يتم احتراق الغاز والهواء في القسم اليساري من الفرن ، والغاز المتقد يساق إلى الأسفل. ومن اليمين يساق الغاز والهواء مستقلين ليسخنا . ويُستعمل الغاز المستقل الناتج لتسخين الغاز والهواء ، والقسم غير المشتعل من الغاز والهواء يُساق ثانيةً إلى الفرن . وعندما يُلاحظ أنّ كمية الكربون في المصهور أصبحت مناسبة ، يُضاف المنغنيز كما في محول بسمر . ولذا كان حوض الفرن مصنوعاً من مادة سيليكية تنقص خاصة الكربون والسيلكون والمنغنيز بينما يبقى مفعول الكبريت والفسفور مستمراً . وتدعى هذه الطريقة بطريقة الحمض .

أما الطريقة الأساسية فيتم فيها طلاء الحوض بالدولوميت ، الذي يثبت عمل الكبريت والفسفور . وتمتاز هذه الطريقة بأنه يمكن أخذ كميات من المصهور وفحصها والتحكم بنسب الكربون فيها . كما أنها تمتاز إذا ما قورنت بطريقة بسمر بأنه يمكن تسخين الفرن باستمرار ومدة العمل فيها حوالي عشر ساعات ، بينما يستمر العمل في محول بسمر عشرين دقيقة .

## 5- الطريقة الكهربائية : *Electrical Process*

غالباً ما يستعمل الفرن الكهربائي ذو القطبين الكهربائيين لإنتاج كميات كبيرة من الفولاذ ، وأصبحت هذه الطريقة منتشرة انتشاراً واسعاً وذلك لأهميتها عند توفر الكهرباء اللازمة كما في السويد. وفي هذا الفرن يمكن التحكم بدرجة الحرارة بواسطة التحكم بشدة التيار الكهربائي المطبق. وتكون الحرارة مرتفعة جداً مما يسهل ذوبان الحديد.



### سابعاً: سبائك الحديد :

يشكل الحديد مع العناصر الأخرى سبائك ثمينة . ويلعب الدور الأساسي في هذه العملية الفولاذ . فإذا أضيف إلى الفولاذ بعض العناصر مثل : الفانديوم والتيتانيوم والكروم والموليبيديوم والتنجستن والمنغنيز والنيكل والكوبالت ، نحصل على خلأط من الفولاذ الخاص الذي يكتسب خواص تختلف باختلاف العنصر الداخل في السبيكة . فمثلاً السيلكون لوحدته جسم صلب قاسي ولكن مع الفولاذ تصبح الخليطة مرنة جداً ، ويستعمل لصناعة النوابض . في حين أنّ الفولاذ مع التنجستن والكروم عبارة عن جسم قاسي جداً ، يستعمل لصناعة الآلات القاطعة والقنابل وألواح التصفيح للسفن .

وهكذا نحصل على أنواع مختلفة من الفولاذ :

- الفولاذ القاسي جداً نحصل عليه بطريقة الإسقاء : وهي إحماء الفولاذ إلى درجة عالية من الحرارة ثم تبريده

فجأةً ، وفي هذه الحالة يتشكل السيمينتيت الذي هو جسم قاسي جداً .

● الفولاذ الأقل قساوة نحصل عليه **بطريقة الإحماء** : وهي تسخين الفولاذ لدرجة عالية من الحرارة وتركه ليبرد ببطء، عندها يكتسب الفولاذ مقاومة كبيرة جداً للكسر .

● معدن لا يتغير حجمه بازدياد درجة الحرارة ، نحصل عليه **بعملية النترجة** : وذلك بإمرار غاز النشادر على الحديد المسخن لدرجة 500 م ° في صناديق خاصة لمدة 90 ساعة .

● وفي **طريقة بارف Barff** يسخن المعدن لدرجة الاحمرار ، ثم يمرر عليه بخار الماء ، فتتشكل على سطحه طبقة من أكسيد الحديدي .

## خصائص الحديد الفيزيائية :

- معدن الحديد كغيره من العناصر الانتقالية D معدن نموذجي بخواصه الفيزيائية . فهو ناقل للحرارة والكهرباء ، كما أنه يقبل السحب والطرق ، ويشكل خلائط مع المعادن الأخرى ، وكثافته عالية نظراً لكون حجوم ذراته صغيرة إذا ما قورنت مع عناصر الفصيلتين 1A و 2A .

- ويتميز الحديد أيضاً بارتفاع درجة الانصهار والغليان .

- ويتمتع هذا العنصر بخواص مغناطيسية قوية ، نظراً لوجود أربع إلكترونات فردية في طبقته السطحية الخارجية .

- ويكون عنصر الحديد وهو في حالته المعدنية المترابطة والنقية أبيض ذو بريق رمادي . وهو يتميز بانجذابه للمغناطيس مثل النيكل والكوبالت بالمقارنة مع المعادن الأخرى .

الجدول التالي بعض

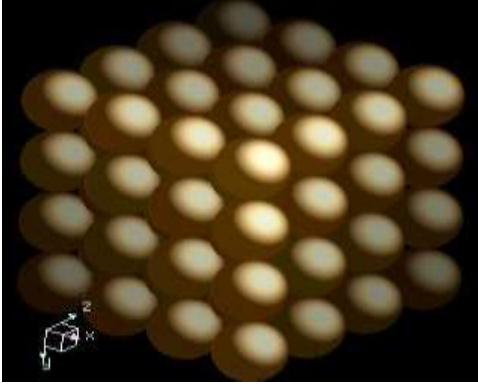
- ونورد في

## الصفات الفيزيائية للحديد :

26	العدد الذري
55.85	الوزن الذري غ
7.86	الوزن النوعي غ / سم <sup>3</sup>
1539	درجة الانصهار م°
3200	درجة الغليان م°
1026	نصف القطر الذري A
0.80	نصف القطر الشاردي A Fe+2
0.67	Fe+3
يأخذ القيم التالية حسب المزدوجة :	كمون الأكسدة والإرجاع (فولت) Fe/Fe+2 Fe+2/Fe+3
-0.44	
+0.77	
7.87	كمون التشرّد ( e.v) الأول
16.11	الثاني
43.43	الثالث

- ويوجد للحديد عدة أشكال بلورية حسب درجة الانصهار :

• في درجات الحرارة التي لا تتجاوز (910) م° يكون الحديد في الحالة البلورية ألفا ( مكعب مركزي) حيث تتوزع على كل زاوية من زوايا الشبكة البلورية للحديد ثمانية ذرات، وتقع تاسعة في مركز المكعب .



• وفي المجال ( 910 - 1400 ) م° يصبح في الحالة البلورية  $\gamma$  ( مكعب مركزي الوجوه ) .

• وما فوق الدرجة 1400 م° يتحوّل إلى الشكل  $\delta$  ذي البنية البلورية الموافقة للحديد  $\alpha$  .

• ويكون الحديد  $\alpha$  ذا مغناطيسية حديدية حتى الدرجة ( 769 ) م°، وبعدها يصبح ذا مغناطيسية طردية مع المحافظة على شكله البلوري حتى الدرجة ( 910 ) م° ، ويسمى الحديد في المجال الحراري 910 – 769 م° الحديد  $\beta$  .

- وتتأثر هذه الصفات الفيزيائية للحديد بمختلف الشوائب، خاصةً بالكربون وبالمعالجة الحرارية . حديد الصب مثلاً يكون قاسياً قابلاً للكسر، ويختلف لونه حسب المعالجة الحرارية التي مرّ بها . فحديد الصب العادي يحوي المركب  $Fe_3C$  ( السيمينتيت ) وهو مادة قاسية تعطي للحديد قساوته ولونه الأبيض ( الحديد الأبيض ) .

إلا أنه بتسخين حديد الصب حتى ( 900 ) م° فما فوق يتفكك السيمينتيت إلى حديد وجرافيت. يسهل هذا التفكك وجود السيليسيوم فيصبح الحديد ذا لون رمادي ، وتقل قساوته وهو

عندئذٍ يقبل الصب جيداً إذ يأخذ أشكال القوالب لتمدده عندما يبرد  
- أما **الفولاذ** فيمتاز بصلابته ومرونته . إلا أنّ درجة  
مرونته تتعلّق بالمعالجة الحرارية أيضاً ولقد رأينا ذلك عند  
الحديث عن أنواع الفولاذ في الفقرة السابقة ، وسوف نقوم بتقديم  
تعليل لما ورد ذكره سابقاً .

عند تسخين الفولاذ وتبريده فجأةً نحصل على الفولاذ  
القاسي ، ويُعَلَّل ذلك بأنه لدى تسخين الفولاذ إلى درجة عالية  
تتكون بلورات من محلول صلب مؤلّف من الحديد **غما**  
والسيمانيت . تسمى هذه البلورات بالأوستينيت وهي بلورات  
قاسية .

أما عند تبريد الفولاذ ببطء فإنّ هذه البلورات تتحوّل إلى  
مزيج من بلورات الحديد **ألفا** و السيمانيت وتدعى هذه البلورات  
بالبرليت . ويكتسب الفولاذ مرونة في هذه الحالة بسبب زوال  
التوترات الداخلية .

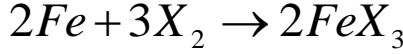
يمكن جعل سطح الفولاذ قاسياً مع بقاء مرونة الطبقات  
الداخلية منه ، بتسخينه عدة ساعات في وسط من الفحم أو  
الآزوت إلى درجات متوسطة من الحرارة ( 500 – 600 ) م°  
فتتشكل على سطحه محاليل الكربون أو الأزوت في الحديد على  
عمق يتراوح بين ( 0.5 – 2 ) م° . وتملك هذه المحاليل قساوة  
عظيمة .

## **خصائص الحديد الكيميائيّة وتفاعلاته :**

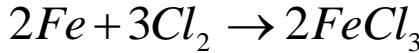
يعتبر عنصر الحديد من المعادن المرجعة المتوسطة  
الفعالية ( يقع في السلسلة الكهروكيميائيّة بعد التوتياء ) ، فهو  
يتفاعل في الشروط العاديّة بدرجة لا تكاد تذكر مع اللامعادن  
النموذجية والجافة ، كالأوكسجين والكبريت والكلور والبروم ،  
إلاّ أنه بالتسخين يتفاعل معها بشدة ، خاصةً إذا كان الحديد  
بحالة مسحوق ، وإذا كان هذا المسحوق عظيم التجزيء ( القطر  
الوسطى للحبيبة خمسة ميكرونات ) فإنه يلتهب تلقائياً في الهواء

في الدرجة العادية من الحرارة .

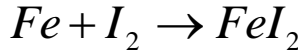
**\* التفاعل مع الهالوجينات :** توضح المعادلة التالية تفاعل الحديد مع الهالوجينات بشكل عام :



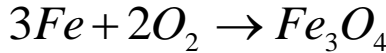
فمثلاً يتأكسد الحديد بالكلور بوجود آثار من الرطوبة مشكلاً كلوريد الحديد ( 3 + ) وفق المعادلة :



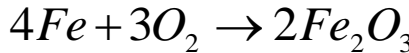
أما عند تفاعله مع اليود فنحصل على المركب FeI<sub>2</sub> وفق المعادلة :



**\* التفاعل مع الأكسجين :** يتأكسد الحديد في الشروط العادية ببطء شديد بواسطة أكسجين الهواء ، ولكن بالتسخين إلى درجة الحرارة ( 500 م° ) يتأكسد بسهولة مشكلاً أكسيد الحديد المغناطيسي وفق المعادلة :

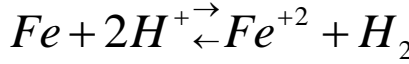


وبالتسخين إلى درجات أعلى يتشكل أكسيد الحديد ( 3 + ) :

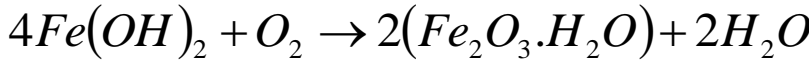
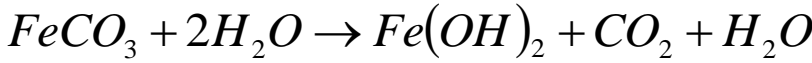
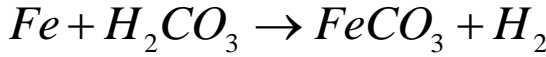
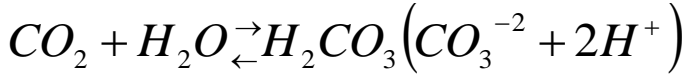


ولا يتأثر الحديد وهو في الحالة المترابطة النقية بالهواء الجاف . إلا أنّ الحديد المشوب بمختلف المعادن الأخرى يكون عرضةً للتآكل تحت تأثير الهواء الرطب والحاوي على غاز ثاني أكسيد الكربون . ويكون الصدأ المتشكل على سطحه مؤلفاً في معظمه من أكسيد الحديد المائي ( Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O ) . وهذا الصدأ يشكل طبقة مسامية هشة لا تقي المعدن من استمرار التآكل .

إنّ التفاعل الرئيسي في عملية تآكل الحديد هو :

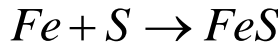


ويتسرّع هذا التفاعل فيما لو ارتبطت ذرات الهيدروجين الناتج. وهذا يحدث بوجود الأكسجين المنحل في الماء فيتأكسد الحديد حتى  $Fe^{+3}$  مكوناً  $Fe_2O_3$  كما يتأكسد الهيدروجين مكوناً الماء. ويتم التفاعل على مراحل عدّة :

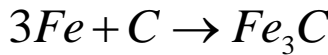


ولحفظ الحديد من التآكل يعمد إلى عزله عن الهواء بطبقة من الدهان الزيتي أو من معدن آخر مقاوم للتآكل مثل الزنك والقصدير. إلا أنّ زوال قسم من الطبقة المعدنية الواقية يؤدي إلى تآكل الزنك بسرعة ومن ثم الحديد أو إلى تآكل الحديد مع بقاء طبقة القصدير وذلك بسبب تشكل الأبيال الكهربائية Fe - Zn أو Sn - Fe .

**\* التفاعل مع الكبريت و الكربون :** يتم تفاعل الحديد مع الكبريت والكربون في درجات حرارة عالية أي بالتسخين وفق المعادلات التالية :



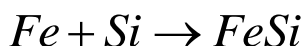
أما مع الكربون فيشكل الحديد طائفة من المركبات صيغتها :  $Fe_2C$  و  $Fe_3C$  ويتم التفاعل في درجة حرارة أعلى من 1200 م° وفق المعادلة :



• **التفاعل مع السيليسيوم والفوسفور :**



يتحد الحديد في درجات مرتفعة من الحرارة مع السيليسيوم والفسفور والزرنيخ والانتيموان ، ويكون التفاعل نشيطاً في معظم الحالات . حيث يشكل الحديد مع السيليسيوم المركبات :  $FeSi$  و  $Fe_2Si$  و  $Fe_3Si_2$  . ويتم التفاعل وفق المعادلة التالية :



أما التفاعل مع الفسفور :  $3Fe + P \rightarrow Fe_3P$

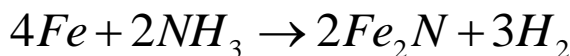
• **امتصاص الغازات (  $N_2$  و  $H_2$  و  $CO$  و  $NO$  ) والتفاعل معها :**

- يمتص الحديد غاز الهيدروجين في درجة عالية من الحرارة ، ويصبح امتصاصه لهذا الغاز أشد إذا كان مسحوقاً .

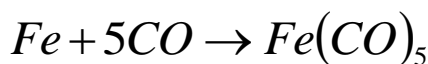
ولكن هذه الخاصة يتميز بها النيكل أكثر من الحديد والكوبالت في الزمرة الواحدة . ولا تتشكل من امتصاص الهيدروجين مركبات محدودة التركيب تماماً .

- ويمتص الحديد أيضاً غاز الآزوت . وتتناقص درجة الامتصاص هذه بارتفاع درجة الحرارة . ففي حالة الآزوت تتشكل مركبات محددة مثل :  $Fe_2N, Fe_4N$

ولا يتم التفاعل مع الآزوت مباشرةً ، حيث يتم التفاعل مع النشادر وفق المعادلة :

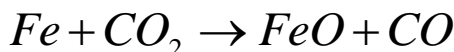


- أما مع أحادي أكسيد الكربون فيتفاعل الحديد تحت الضغط الجوي ويتشكل كربونيل الحديد :  $Fe(CO)_5$  . ويكون كربونيل الحديد سائلاً أصفر في الدرجة العادية من الحرارة ، يغلي في درجة ( 103 ) م° وتتفكك أبخرته في درجة 140 م° في معزل عن الهواء إلى أكسيد الكربون وحديد عظيم النقاوة .



كما يشكل الحديد مع CO مركبات أكثر تعقيد مثل :  
 $Fe_3(CO)_{12}$  ,  $Fe_2(CO)_9$

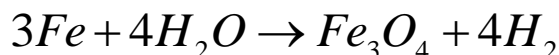
و يتفاعل الحديد مع غاز الكربون في شروط محددة :



- يشكل الحديد مركبات مع NO مماثلة للكربونيلات وذلك بتسخين الكربونيل في جو من NO بضغط مرتفع .  
 ويكون المركب  $Fe(NO)_4$  بشكل بلورات سوداء .

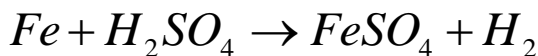
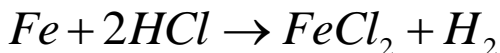
**\* التفاعل مع بخار الماء :**

نظراً لكون الحديد من العناصر المرجعة فإنه يتفاعل مع بخار الماء مؤدياً إلى انطلاق غاز الهيدروجين ويتأكسد معطياً أكسيد الحديد المغناطيسي وفق المعادلة :



**\* التفاعل مع الحموض الممددة و المركزة :**

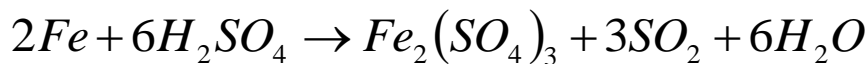
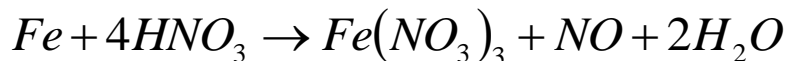
نظراً لكون الحديد أكثر كهرجابية من الهيدروجين فهو يتفاعل بسهولة مع حمضي الكبريت وكلور الماء الممددين مطلقاً الهيدروجين وفق التفاعلين التاليين :



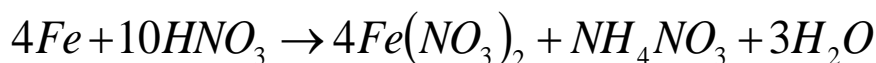
في حين لا يتفاعل الحديد مع حمض الأزوت والكبريت المركزين بدرجة الحرارة العادية . ويمكن شرح ذلك بأن قطعة الحديد المغموسة في حمض الأزوت المركز تتفاعل في البدء ثم يتوقف التفاعل بسبب سلبية الحديد المتولدة .

وتعزى هذه السلبية إلى تشكل طبقة واقية من شوارد  $NO_3$  السالبة الممتزة أو أكسيد الحديد .

ولكن بالتسخين يؤكسد هذان الحمضان المركزان الحديد إلى الحديد الثلاثي ويتم التفاعل وفق المعادلتين :



أما حمض الأزوت الممدد فإنه يؤكسد الحديد إلى الحديد الثنائي وفق المعادلة :



\* درجات الأكسدة التي يأخذها عنصر الحديد ومركباته الموافقة لها:

يملك الحديد درجات أكسدة (2+) و (3+). ويكون التحول بطيء في الوسط الحمضي من حالة الأكسدة (2+) إلى حالة الأكسدة (3+).

وللحديد مركبات توافق درجة الأكسدة (6+) أيضاً . ويكون وهو في هذه الحالة مؤكسداً قوياً .

وعند تشكل شوارد معقدة تصبح حالة الأكسدة (2+) هي الحالة المميزة . وتوافقها معقدات أثبتت مما في حالة الأكسدة (3+) . فتكون الشاردة المعقدة  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  أثبتت من الشاردة المعقدة  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  مثلاً .

ونورد في الجدول التالي قيم كمون الأكسدة والإرجاع الموافقة للتحويلات بين مختلف حالات الأكسدة للشوارد البسيطة والمعقدة حسب شروط التحول :

$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$	-0.44
$Fe + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 + 2e^{-}$	-0.88

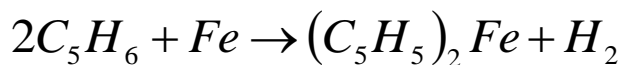
$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^{-}$	+0.77
$Fe(OH)_2 + OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_3 + e^{-}$	-0.56
$Fe^{+2} + \frac{1}{2} O_2 + 2H^{+} \rightarrow 2Fe^{+3} + H_2O$	-0.46
$[Fe(CN)_6]^{-4} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-3} + e^{-}$	+0.36
$Fe^{+3} + 4H_2O \rightarrow FeO_4^{-2} + 8H^{+} + 3e^{-}$	>+1.9
$Fe(OH)_3 + 5OH^{-} \rightarrow FeO_4^{-2} + 4H_2O + 3e^{-}$	>+0.9

ويعلل ميل الحديد وهي في الحالة المعقدة إلى أخذ درجة الأكسدة غير المميزة للشوارد البسيطة بالاستناد إلى مبدأ ازدياد استقرار البنية الالكترونية الخارجية لذرة العنصر أو شاردته عند تماثلها مع البنية الالكترونية لغاز خامل.

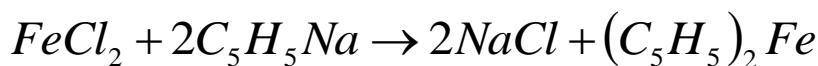
وإن معظم المعقدات التي يشكلها الحديد ذات عدد تساند مساو(6) . وتكون معقداته الرباعية الوجوه نادرة بخلاف الكوبالت والنيكل .

ولمركبات الحديد العضوية أهمية خاصة في تطور كيمياء المركبات المعدنية العضوية . ففي عام 1951 اكتشف الفيروسين ومنذ ذلك الحين بدأت دراسة المركبات المعدنية العضوية التي تحوي حلقات عطرية مرتبطة بروابط  $\pi$  . وقد

استحضر الفيروسين  $(C_5H_5)_2Fe$  إما بمعالجة حلقي بنتادينيل بروميد المغنيزيوم مع  $FeCl_3$  . أو بإمرار حلقي البنتادينيل الممزوج بالآزوت بدرجة حرارة 300 م° على قطع صغيرة من الحديد :



ويستحضر، حالياً، بطريقة أسهل بمعالجة  $FeCl_2$  ببنتادينيد الصوديوم في رباعي هيدروالفوران أو الـدي ميتيل غليوكسيم :



وهو بلورات بلون نارنجي عديمة الانحلال في الماء ولكنه ينحل في معظم المحلات العضوية . وقد بينت دراسات الأشعة السينية أن ذرة الحديد في البلورة محصورة بين حلقتين  $C_5H_5$  أي أن لهذا المركب بنية الشطيرة .

إن المركبات المشتقة من كربونيلات الحديد والأفنيئات عديدة . فقد استحصل المركب  $C_4H_6Fe(CO)_3$  بفعل البوتادين على  $Fe(CO)_5$  وأمكن البرهان فيما بعد أن هذا المركب معقد  $\pi$  . أما مركبات الحديد المعدنية العضوية ذات الرابطة سيغما فهي أقل بكثير من المعقدات  $\pi$  .

ونورد في الجدول التالي بعض مركبات ومعقدات الحديد وأشكالها الفراغية :

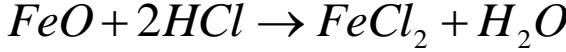
المركب أو المعقد	الشكل الفراغي	عدد التساند	درجة الأكسدة
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ , $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	رباعي وجوه	4	2-
$\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ , $\text{Fe}(\text{CO})_5$	هرم ثلاثي مضاعف	5	
$\text{Fe}(\text{CO})_5\text{H}^+$	ثمانى وجوه	6	
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2-}$	ثمانى وجوه	6	$1+(d^7)$
$[\text{FeCl}_4]^{2-}$	رباعي وجوه	4	$2+(d^6)$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	ثمانى وجوه	6	
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3, [\text{FeX}_6]^{3-}$	ثمانى وجوه	6	
$[\text{FeO}_4]^{3-}$	رباعي وجوه	4	$5+(d^3)$
$[\text{FeO}_4]^{2-}$	رباعي وجوه	4	$6+(d^2)$
$[\text{FeCl}_4]^-$	رباعي وجوه	4	$3+(d^5)$

1- أهم مركبات وأملاح الحديد الموافقة لدرجة

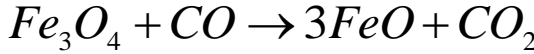
## الأكسدة (2+) :

### أكسيد الحديد (FeO) :

هو عبارة عن مادة بلورية (الشكل 5) سوداء اللون لا تتحلل في الماء و المحاليل القلوية ، ويظهر خواص أساسية فهو يتفاعل مع الحموض مشكلاً الأملاح :



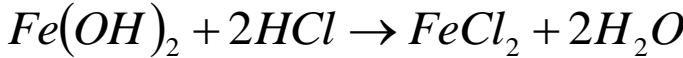
نستطيع الحصول على أكسيد الحديد بالإرجاع غير الكامل لأكسيد الحديد المغناطيسي بأول أكسيد الكربون وذلك وفق المعادلة التالية :



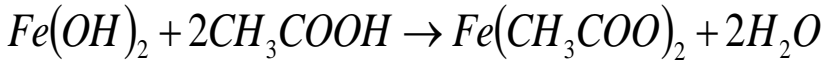
ويوافق هذا الأكسيد الهيدروكسيد Fe(OH)<sub>2</sub> ذو الخواص الأساسية .

### هيدروكسيد الحديد Fe(OH)<sub>2</sub> :

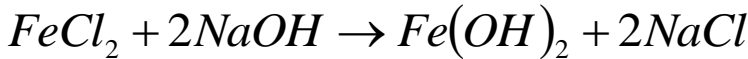
يملك خواص أساسية واضحة فهو يتفاعل بسهولة مع الحموض . فمثلاً يتفاعل مع حمض كلور الماء وفق المعادلة :



كما يتفاعل مع الحموض الضعيفة مثل حمض الخل وفق المعادلة :

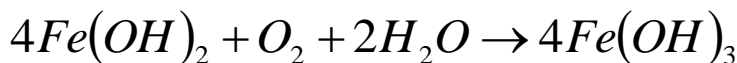


ويُحصل على هيدروكسيد الحديد (2+) من تأثير المحاليل القلوية على أملاح الحديد الثنائي . كما في المعادلة التالية :



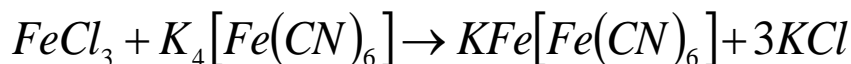
وهو عبارة عن راسب أبيض مصفر اللون، يتأكسد بوجود

أكسجين الهواء إلى  $Fe(OH)_3$  ذي اللون البني المحمر:

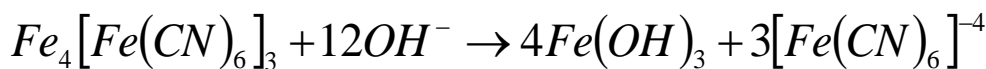


### سيانيد الحديدي $Fe(CN)_2$ و معقداته :

يحضر بشكل راسب غير متبلور بإضافة سيانيد معدن قلوي KCN مثلاً إلى محلول الملح الموافق. ويكون هذا الملح أصفر اللون ضارباً إلى البني، ينحل في مزيد من محلول KCN مكوناً الشاردة المعقدة  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، وتتمتع هذه الشاردة بثبات عظيم فلا تتمتع محاليلها بصفات الشاردين  $CN^-$  و  $Fe^{2+}$ . وهي تشكل مع بعض شوارد المعادن الثلاثية التكافؤ معقدات غير منحلة، خاصةً مع الشاردة  $Fe^{3+}$  إذ يتشكل الملح  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  المسمى بأزرق بروسيا والمستخدم في الكيمياء التحليلية للكشف عن شاردة الحديد. ويمكن أن نعبر عن ذلك بالمعادلة التالية :



لا ينحل أزرق بروسيا في الحموض وإنما يتفكك في الوسط القلوي حسب التفاعل الشاردي :



يعتبر حديدي سيانيد البوتاسيوم مشتقاً من الحمض  $H_4[Fe(CN)_6]$  الذي يحصل على مركب إيتري له يشكل راسب بإضافة الإيتر إلى محلول شديد الحموضة لحديدي سيانيد البوتاسيوم وإذا ما طرد الإيتر من الراسب يبقى حمض حديدي السيانيد بشكل مسحوق أبيض .

### تيو سيانيد الحديدي $Fe(SCN)_2$ :

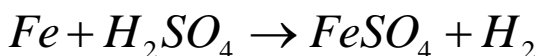
ينحل هذا المركب جيداً في الماء . ويشكل مع تيو سيانيدات المعادن القلوية المعقدات التالية :  $A_2[Fe(SCN)_4]$  و  $A_4[Fe(SCN)_6]$  حيث نقصد بالرمز A إلى المعدن القلوي أو شاردة الأمونيوم.



## كبريتات الحديد FeSO4 : (الزاج الأخضر) :

تتبلور مع سبعة جزيئات من الماء، فتأخذ الصيغة التالية:  $(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$ .

ويحضر هذا الملح بتفاعل المعدن مع حمض الكبريت الممدد. ويفقد هذا المركب الماء بالتسخين ثم يتفكك وفق تفاعل أكسدة- إرجاع:



ويفضل أن يكون المعدن بشكل قطع صغيرة أو بودرة لأن التفاعل يحدث بسرعة بازدياد سطح التماس ، ونستدل على انتهاء التفاعل بانتهاء انطلاق غاز الهيدروجين. ويبقى لدينا في النهاية حمض الكبريت يعاد استعماله من جديد.

تشكل الكبريتات أملاحاً مضاعفة أو معقدات صيغتها العامة:  $A_2[Fe(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$  وأهم هذه الأملاح هو ملح مور ( $A=NH_4$ ) المستخدم في التحليل الكيميائي. وهو عبارة عن بلورات خضراء باهتة اللون .

وعندما تشوى كبريتات الحديد (تكليس) نحصل على أكسيد الحديد المغناطيسي بألوانه المختلفة . ففي درجة الحرارة 100م° تنتج بودرة بيضاء تفقد بلورتها ، وفي درجة الحرارة 400م° يصبح اللون أصفر ومن ثم بني .

### المعقدات النشارية :

ترتبط شوارد الحديد الثنائي وهي في الحالة اللامائية بستة جزيئات من النشار مكونةً معقد له الصيغة :  $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$  إلا أن هذا المعقد يتفكك في الماء ويتحلل معطياً هيدروكسيد الحديد و ماءات وكلوريد الأمونيوم . وتكون عملية الحلمه هذه تامة خلافاً عنها في حالة النيكل والكوبالت.

### كبريتيد الحديد FeS :

وهو عبارة عن مادة صلبة بلورية ذو لون أبيض، ولكنه يسود عندما يكون مشوباً. له درجة انصهار مساوية 1188 م°، أما كثافته فتساوي 4700 كغ/م<sup>3</sup>. يوجد الحديد في هذا المركب بنسبة: 63.52 % ، في حين تكون نسبة الكبريت : 36.48 %.

### سيلينيد الحديد FeSe :

وهو عبارة عن مركب صلب بلوري ، أسود اللون ، كثافته حوالي 6700 كغ/م<sup>3</sup>. وهو يتفسخ قبل الوصول إلى درجة الانصهار. وتبلغ نسبة الحديد فيه 41.43 % .

### تلوريد الحديد FeTe :

وهو عبارة عن مادة صلبة ذات بناء بلوري معين(الشكل7). كثافتها 6800 كغ/م<sup>3</sup> وتتصهر عند الدرجة 914 م°. نسبة الحديد فيها حوالي 30.44 % .

### الهاليدات FeX<sub>2</sub> :

يحصل عليها بتفاعل الحديد مع الحمض الموافق. وهي تتبلور في معظم الحالات مع(6) جزيئات ماء ، وتتحل جيداً في الماء والكحول باستثناء الفلوريدات . ويختلف لونها في الحالة اللامائية حسب الهالوجين . كما أن فقدانها التدريجي للماء يؤدي إلى تغير لونها. وتستعمل هذه الخاصة أحياناً لتقدير درجة الرطوبة في الجو .

تشكل الهاليدات معقدات صيغتها العامة :  $A[FeX_3]$  ،  $A_2[FeX_4]$  . وتتناقص درجة ثبات هذه المعقدات من الفلور حتى اليود .

ونذكر في الجدول التالي بعض الخصائص لبعض هذه المركبات بشكل مختصر :

المركب	اللون	درجة الانصهار	درجة الغليان	الكثافة
$FeI_2$	أحمر بنفسجي	$587C^\circ$	$1093C^\circ$	5300 Kg/m <sup>3</sup>
$FeBr_2$	أصفر بني	$684C^\circ$	$967C^\circ$	4636 Kg/m <sup>3</sup>
$FeCl_2.4H_2O$	أخضر فاتح	$105C^\circ$	—	1930 Kg/m <sup>3</sup>
$FeCl_2.2H_2O$	أخضر فاتح جداً	(150- 120) $C^\circ$	—	2390 Kg/m <sup>3</sup>
$FeCl_2$	أصفر فاتح أو أبيض	$674C^\circ$	(1023- 1012) $C^\circ$	3160 Kg/m <sup>3</sup>
$FeF_2$	أبيض	$1100C^\circ$	—	4090 Kg/m <sup>3</sup>
$FeF_2.4H_2O$	أبيض	—	—	2200 Kg/m <sup>3</sup>
$FeCl_2.2H_2O$	أخضر فاتح جداً	(150- 120) $C^\circ$	—	2390 Kg/m <sup>3</sup>

FeCl <sub>2</sub>	أصفر فاتح أو أبيض	674C°	(1023- 1012)C °	3160 Kg/m <sup>3</sup>
-------------------	----------------------	-------	-----------------------	---------------------------

و لا بدّ أن ننوه قبل الانتقال إلى الحديد عن مركبات الحديد الثنائي إلى أنّ شاردة الحديد Fe<sup>2+</sup> تشكل أملاحاً مع جميع الشرسبات تقريباً ، وعند تبخير محاليلها المائية تنفصل بلورات خضراء اللون هي عبارة عن هيدرات الأملاح مثل :

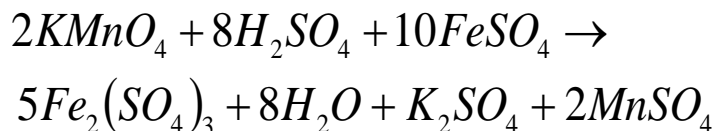


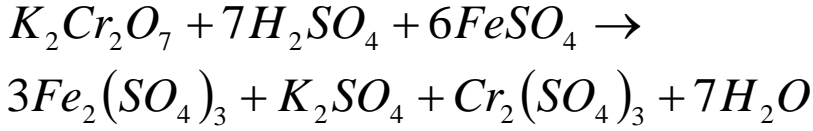
وتكون معظم أملاح الحموض القوية منحلّة في الماء وتكون محاليلها ذات تفاعل حمضي ضعيف بسبب الحلمة . أما أملاح الحموض الضعيفة نسبياً فتكون غالباً صعبة الانحلال كالكاربونات والفسفات .

و عند إضافة مركبات حاوية على HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> و HS<sup>-</sup> إلى المحاليل المائية لأملاح الحديد الثنائي فإنه يتشكل راسب غير منحلّ FeCO<sub>3</sub> و FeS حيث تتأكسد تدريجياً بواسطة أكسجين الهواء .

### الخواص الإرجاعية للحديد (+2):

تملك أملاح الحديد الثنائي خواص مرجعة بعكس أملاح الحديد الثلاثي . ويمكن ملاحظة ذلك من خلال المعادلتين التاليتين :

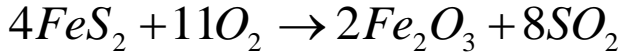




2- أهم مركبات وأملاح الحديد الموافقة لدرجة الأكسدة (+3) :

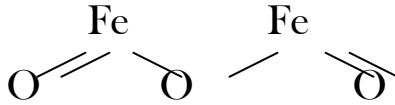
### أكسيد الحديد $Fe_2O_3$ :

عبارة عن مسحوق أحمر غامق اللون لا ينحل في الماء ويتم الحصول عليه وفق المعادلة التالية :

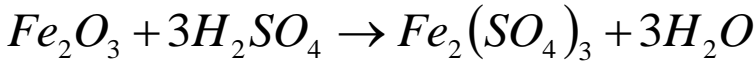


أو يمكن تحضيره بطرد الماء من الماءات  $Fe(OH)_3$  بالتسخين .

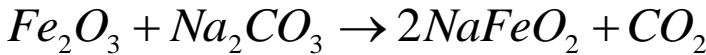
ولهذا المركب البنية التالية :



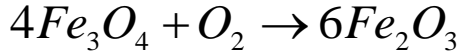
يستعمل الأكسيد هذا كصبغ معدني ، وهو ينحل في الحموض مكوناً أملاح الشاردة  $Fe^{3+}$  ، أي أن له خواص أساسية كما في المعادلة :



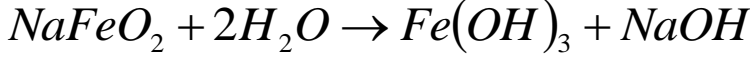
إلا أنه يتمتع بخواص حمضية ضعيفة ، إذ يتحد بصهره مع كربونات الصوديوم مكوناً ملح الفيريت (الحديدية) حسب المعادلة :



وبتسخين هذا الأكسيد إلى الدرجة (3000 م°) يخسر من أكسجينه متحولاً إلى أكسيد الحديد المغناطيسي. ودرجات أخفض من الحرارة (حوالي 1300 م°) ينعكس التفاعل ببطء :



يعتبر الفيريت ملحاً مشتقاً من الحمض  $HFeO_2$  ويتحلله بشدة في الماء وفق التفاعل :



ويستفاد من عملية تشكل الفيريت وتحلله للحصول على الصود الكاوي باستعمال كربونات الصوديوم كمادة أولية .

### أكسيد الحديد المغناطيسي $Fe_3O_4$ :

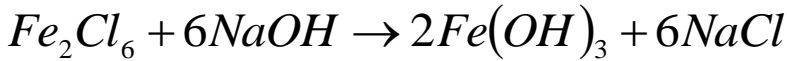
وهو من أهم خامات الحديد كما ذكرنا سابقاً ، حيث أن عنصر الحديد في هذا المركب يأخذ درجتى أكسدة ( $2+$  ،  $3+$ ) هذا المركب وهو في حالته الصلبة البلورية ذو لون أسود وكثافة تساوي 5170 كغ/م<sup>3</sup>، وهو ينصهر عند الدرجة 1600 م°. وتبلغ نسبة الحديد فيه حوالي 72.36%.

### هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ :

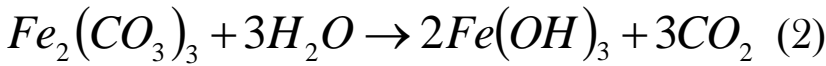
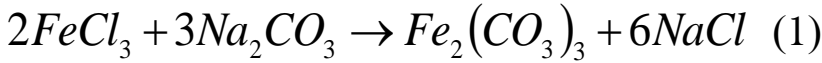
يملك هذا المركب خواص أساسية ضعيفة وخواص حمضية أضعف، لذلك فهو لا يتفاعل مع الحموض الضعيفة مثل حمض الكربون و حمض كبريت الهيدروجين . وهو لا ينحل في الماء ولكنه يشكل معه محلولاً غروياً . الهيدروكسيد المحضر حديثاً ينحل في المحاليل القلوية الساخنة والمركزة لتعطي أملاح الفيريت . كما أن هذه المحاليل يمكن أن تحوي الشاردة  $[Fe(OH)_6]^{3-}$  . فبغليان محلول مركز لماءات السترونسيوم أو البار يوم مع  $Fe(ClO_4)_3$  يتشكل راسب بلوري أبيض صيغته  $A_3[Fe(OH)_6]_2$  ، حيث A معدن قلوي تكافؤه ( $2+$ ).

يتم الحصول على هيدروكسيد الحديد الثلاثي بمعالجة محاليل أملاح الحديد الثلاثي بهيدروكسيدات أو كربونات المعادن القلوية وفق المعادلات:

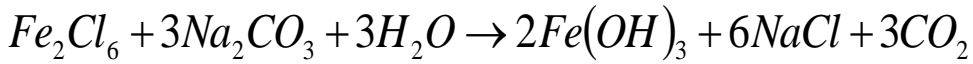
### الطريقة الأولى :



### الطريقة الثانية: على مرحلتين:



وبجمع المعادلتين :

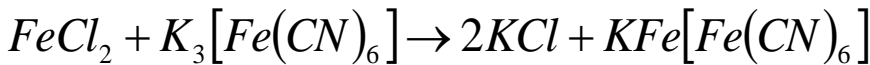


### السيانيد ومعقداته :

المركب  $Fe(CN)_3$  غير معروف فمركبات الحديد السيانيدية لا توجد إلا بشكل معقدات أهمها حديد سيانيد البوتاسيوم  $K_3[Fe(CN)_6]$  ، الذي يحصل عليه عادةً بأكسدة  $K_4[Fe(CN)_6]$  في محلول حمض كلور الماء بتيار من الكلور .

ويكون المعقد  $K_3[Fe(CN)_6]$  بشكل بلورات مميهة ذات لون أحمر بني ، تتحل جيداً في الماء مكونةً محاليل خضراء اللون ضاربةً إلى الصفرة .

ويشكل محلول فري سيانيد البوتاسيوم مع شاردة الحديد الثنائي راسباً بلون أزرق هو أزرق تورنبول المستعمل للكشف عن شاردة الحديد . ويمكن ملاحظة ذلك من خلال التفاعل التالي:



ولا يعيق هذا الكشف وجود شاردة الحديد التي تشكل مع المحلول السابق تلوناً أخضر فقط.

ويستفاد من تشكل أزرق تورنبول في نسخ الخرائط والتصاميم المرسومة على ورق شفاف بالاعتماد على إرجاع الحديد بالضوء في بعض مركباته العضوية من حديد ثلاثي إلى

حديد ثنائي، إذ يطبق التصميم على ورقة أخرى جفف عليها مزيج من في سيانيد البوتاسيوم وسترات (ليمونات) الحديد والأمونيوم . ويعرض التصميم للنور الشديد فيرجع الحديد إلى الحديدي في جميع أجزاء الورقة ما عدا الأماكن المحجوبة بخطوط الرسم . فإذا غسلت الورقة بعد ذلك بالماء تلونت الأجزاء المرجعة بلون أزرق تور نبول تنتج صورة تكون فيها خطوط الرسم بيضاء على سطح أزرق .

### تيو السيانيد $Fe(SCN)_3$ ومعقداته :

يمكن فصل هذا المركب بشكل بلورات حمراء قاتمة ، وذلك بتفاعل  $KSCN$  مع محلول لشاردة الحديد الثلاثي . تتحل هذه البلورات جيداً في الماء مكونةً محلولاً ذا لون أحمر قان يحوي الشوارد :  $[Fe(SCN)]^{2+}$  و  $[Fe(SCN)_2]^+$  و  $[Fe(SCN)_6]^{3-}$  ويزول اللون الأحمر من المحلول بوجود الشوارد  $F^-$  بسبب تشكل معقدات فلوريدية عديمة اللون أكثر ثباتاً من المعقدات تيو السيانيدية . ويستعمل تفاعل تشكل تيو السيانيدات للكشف عن الشوارد  $Fe^{3+}$  و  $SCN^-$  .

### الهاليدات $FeX_3$ :

$FeCl_3$  : يتبلور مع (6) جزيئات ماء فتكون صيغته الحقيقية  $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$  وهو بلورات صفراء ، يحضر بإرسال تيار من الكلور في محلول  $FeCl_2$  في حمض كلور الماء ، كما يحضر الكلور يد غير المميّه بتفاعل الكلور مع الحديد الساخن مباشرةً .

وينصهر كلوريد الحديد الصلب المتبلور عند الدرجة (  $306^{\circ}C$  )

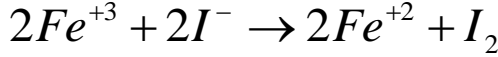
يلعب الحديد في كلوريد الحديد دور لويس كما يظهر من معقداته المختلفة . فيكون في الحالة اللامائية بشكل متما ثر(ثنائي)، كما يشكل مع الإيتر مثلاً مركب ضم بفضل الدور الذي يقوم به عنصر الحديد . وهو يشكل أيضاً معقدات صيغتها



العامة :  $A_3[FeCl_6]$  ،  $A[FeCl_4]$

يستعمل كلوريد الحديد في صناعة الأصبغة ، وفي الطب كمخثر للدم لإيقاف النزيف .

$FeI_3$  : يوديد الحديد لا يعرف إلا بالحالة الصلبة إذ يتفكك في المحاليل إلى يوديد الحديدي . ويعود السبب في ذلك إلى الخواص المؤكسدة لشاردة الحديد الثلاثي :



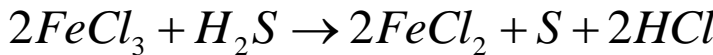
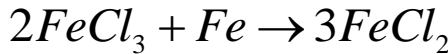
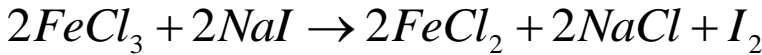
ولهذا المركب لون أسود حيث تكون نسبة الحديد فيه حوالي : 12.79%.

$FeBr_3$  : لونه أحمر مسمر، كثافته في الحالة الصلبة المتبلورة (4500 كغ/م<sup>3</sup>) وعند الدرجة 200م<sup>°</sup> ينصهر ويتفسخ. ويشكل عنصر الحديد في هذا المركب حوالي ( 18.89 % ) منه

$FeF_3$  : لونه أخضر فاتح ، كثافته في حالته الصلبة البلورية (3870 كغ/م<sup>3</sup>) وهو ينصهر فوق الدرجة (1000 م<sup>°</sup>)

### الخواص المؤكسدة للحديد (+3) :

تعتبر مركبات الحديد الثلاثي مؤكسدات قوية، وترجع إلى الحديد الثنائي ونوضح ذلك بالمعادلات التالية :



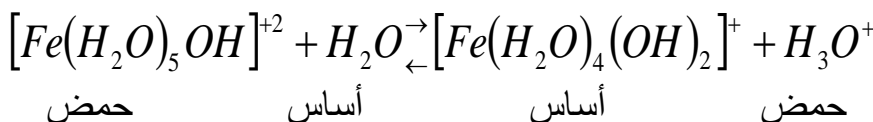
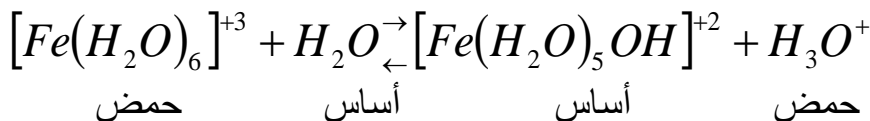
### الصفة الحمضية لمحلول الشاردة

:(Fe<sup>3+</sup>)

يتحلّمه الحديد الثلاثي بصورة أسرع من حلمة الحديد الثنائي ، والسبب في ذلك يعود إلى أنّ

شحنة الشاردة  $Fe^{3+}$  أكبر من شحنة الشاردة  $Fe^{2+}$  وبالتالي تجذب نحوها جزيئات الماء بقوة أكبر من شاردة الحديدي .

تحاط الشاردة  $Fe^{3+}$  في الماء بست جزيئات ماء ، وإذا كان الوسط ليس شديد الحموضة إلى درجة كافية ، فإنه يحدث حلمهة وفق المعادلات التالية (وهي عبارة عن تفاعلات حمض-أساس)



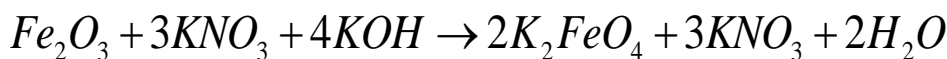
تشير التفاعلات السابقة إلى الوظيفة الحمضية للشاردة المعقدة  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  .

3- أهم المركبات الموافقة لدرجات أكسدة (6+، 4+):

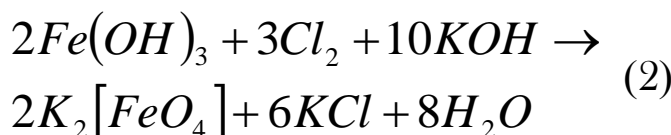
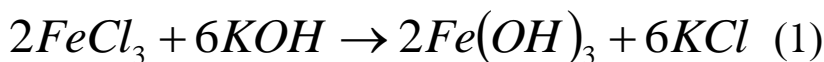
• تعرف للحديد درجة الأكسدة (4+) في أملاح الفيريت  $A_2FeO_4$  التي يحصل عليها بأكسدة  $A_3[Fe(OH)_6]_2$  بالأكسجين الجزيئي بدرجة عالية من الحرارة (حيث A هو عبارة عن معدن قلوي ثنائي التكافؤ).

كما يعرف منها  $K_2FeO_3$  (فوق فيريت البوتاسيوم) ويستحصل بأكسدة أكسيد الحديد بأكسيد البوتاسيوم أو سوبر أكسيد البوتاسيوم في جو من الأكسجين .

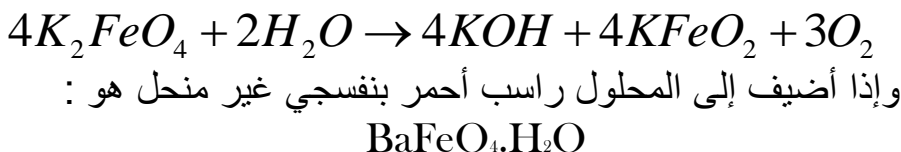
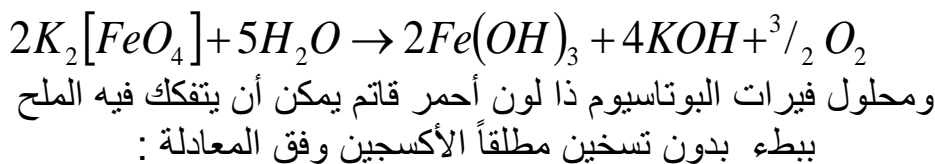
كما تعرف للحديد مركبات توافق درجة الأكسدة (6+) هي عبارة عن أملاح شاردة الفيرات  $[FeO_4]^{2-}$  مثل المركب  $K_2FeO_4$  ويحصل عليه بالطريقة الجافة بصهر أكسيد الحديد مع مؤكسد قوي حسب التفاعل :



أو يمكن الحصول عليه بطريقة أخرى وفق مرحلتين :

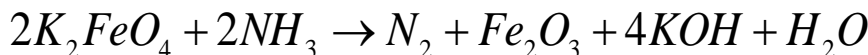


وبشكل عام شاردة الفيرات السداسية غير ثابتة حرارياً ، فعند تسخين محلول يحوي شاردة الفيرات فإنه يتفكك كما يلي :



وتعتبر الفيرات أملاحاً للحمض  $H_2FeO_4$  الذي لم يفصل بعد ، وأيضاً لم يتم فصل بلا ماؤه  $FeO_3$  .

وتعتبر هذه الأملاح من المؤكسدات التي تفوق فوق المنغذات قوة ، إذ تؤكسد النشادر حتى الآزوت الحر ويرجع الحديد إلى درجة الأكسدة (+3) وفق التفاعل :



وفي التسعينات تم التمكن من الحصول على مركب للحديد بدرجة أكسدة (+8) وصيغته من الشكل  $FeO_4$  ، حيث تم أخذ جريبتين من الفيرات السداسي و بالتسخين في وسط أساسي تم الحصول على الحديد الرباعي والحديد الثماني الذي كانت نسبته في المزيج حوالي 10% .

4- تحضير بعض معقدات الحديد :

### 1- ثنائي فوسفاتو فرات (III) الأمونيوم :

نضع في أنبوب اختبار (2-3) مل من محلول كلوريد الحديد (+3)، ثم نضيف إليه (1) مل من محلول تيوسيانات الأمونيوم (0.01N). ثم نضيف إلى المحلول الأحمر (2) مل من أورتو حمض الفسفور الممدد (2N)، ونلاحظ تغير لون المحلول حيث تتشكل الشاردة المعقدة  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$  العديمة اللون .

### 2- سداسي فلورو فرات (III) الصوديوم :

نضع في أنبوب اختبار (3-4) مل من محلول كلوريد الحديد (+3)، ثم نضيف إليه (1) مل من محلول تيوسيانات الأمونيوم . بعد ذلك نضيف (2) مل من محلول فلوريد الصوديوم (2N).

تتشكل الشاردة المعقدة  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  ويتغير لون المحلول .

### 3- رباعي أوكسو فرات (VI) البار يوم $[\text{FeO}_4]$

: Ba

نضع في أنبوب اختبار (4) مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم المركز . ثم نضيف إليه حوالي (1) مل من محلول كلوريد الحديد (III). ثم نضيف (1-2) قطرة من البروم . نسخن الأنبوب بحذر فنلاحظ تلون المحلول باللون البنفسجي – المحمر المميز للفرات. نسكب المحلول الناتج في بيشر مع كمية من الماء ثم نضيف عدة قطرات من محلول كلوريد البار يوم .

في البداية يتم أكسدة الحديد (III) إلى الحديد (VI) بواسطة البروم في وسط قلوي. ومن ثم يتشكل الملح القليل الانحلال هو فرات البار يوم .

نلاحظ أننا استخدمنا الوسط القلوي في التحضير، والسبب في ذلك يعود إلى ثبات شاردة الفران في الوسط القلوي وعدم

ثباتها في الوسط الحمضي .

#### 4- ثلاثي هيدرات ثلاثي أوكزالاتوفرات (III)

البوتاسيوم :

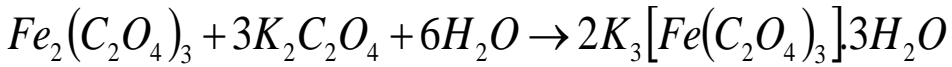
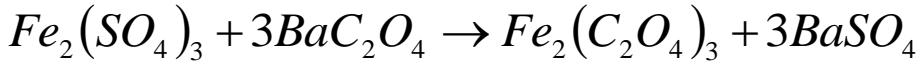
هناك طريقتان لتحضير هذا المعقد :

1. نأخذ مزيجاً مؤلفاً من (5) غرام من كبريتات الحديد (III) و (10) غرام من أوكزالات الباريوم ( الذي يحضر من 10 غرام من  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  مع 6 غرام من أوكزالات الصوديوم) و (5.5) غرام من أوكزالات البوتاسيوم.

نضع المزيج في (120) مل ماء وسخن على حمام مائي عدة ساعات .

بعد فصل كبريتات الباريوم بخر الرشاحة حتى يصبح حجمها حوالي (20) مل . بعد ذلك نبرد المحلول وفي أثناء ذلك يتشكل بلورات خضراء اللون حساسة للضوء وهي البلورات المطلوبة .

يجري التفاعل وفق المعادلات التالية :



2. نأخذ (10) غرام من ملح مور  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot H_2O$  ونحله في (35) مل من الماء الساخن المحمض ب(1) مل من حمض الكبريت الممدد .

نضيف (50) مل من محلول حمض الحماض (10%) مع التحريك. نسخن المزيج بلطف إلى درجة الغليان . ثم نتوقف عن التسخين ونترك المحلول لكي يهدأ فيترسب راسب أصفر هو أوكزالات الحديد (II) .

نفصل الراسب بالإبانة ونضيف للبلورات حوالي (20) مل من الماء الساخن ثم نفصل بالإبانة مرة أخرى. نغسل البلورات بالماء الساخن ومن ثم بالأسيتون ويمكن أن يتم الترشيح على قمع بوخنر .

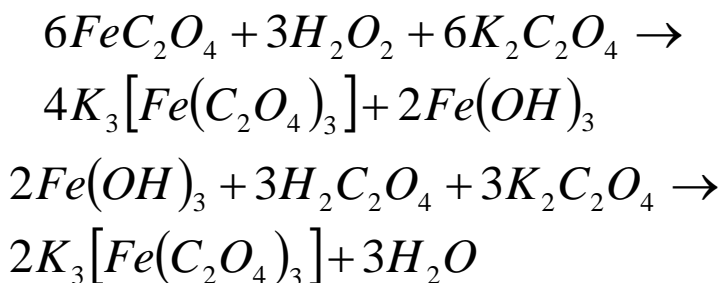
نأخذ الراسب المتشكل ونغسله بمحلول أوكزالات البوتاسيوم ( 3 غرام من  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  في 10 مل ماء ) نقوم بإبانة السائل ونضيف من السحاحة و ببطء (10) مل من الماء الأكسوجيني (6%) مع تحريك السائل باستمرار في أثناء الإضافة وعلى أن تبقى درجة الحرارة  $40\text{ C}^\circ$

ثم نسخن المزيج الحاوي قليلاً من هيدروكسيد الحديد(III) حتى الغليان ، ونحل الراسب بإضافة (12) مل من محلول حمض الحماض (10%) ثم نضيف حوالي (5) مل من هذا المحلول قطرة قطرة حتى يذوب الراسب

وعند إضافة حمض الحماض يجب أن تكون درجة الحرارة قريبة من درجة الغليان . نرشح المحلول وهو ساخن ثم نضيف للرشاحة حوالي (12) مل من الإيتانول و إذا تشكل أي راسب نحله بالتسخين اللطيف.

نترك المحلول ليتبلور ونفصل البلورات على قمع بوخنر . نغسل البلورات بمزيج من الإيتانول والماء بنسبة (1:1) ثم بالأسيتون أو بالإيتر .

التفاعلات التي تحدث في هذه الطريقة هي :



## \* الخواص التحليلية لعنصر الحديد :

يدخل الحديد في فئة الشوارد التي تترسب بكبريت الأمونيوم بشكل FeS أو Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> حسب درجة أكسدته في المحلول .

ويفصل بشكل ماءات Fe(OH)<sub>3</sub> عن الألمنيوم والكروم والزنك بترسيبه بمزيج من NaOH و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، وعن المنغنيز بترسيبه بماءات الأمونيوم بوجود كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيل الأمين (NH<sub>2</sub>OH) لمنع ترسب المنغنيز) .

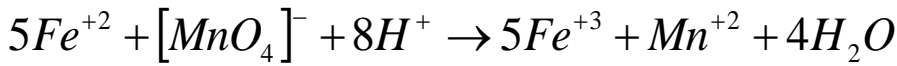
ويكشف عن الشاردة Fe<sup>3+</sup> بإضافة محلول تيو السيانيد الذي يشكل مع الحديد الثلاثي معقدات منحلة حمراء قانية .

و يمكن الكشف عن شاردة الحديد الثلاثي بإضافة محلول حديدي السيانيد (فرو سيانيد البوتاسيوم) فيتشكل راسب أزرق بروسيا .

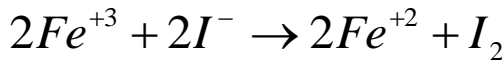
أما الشاردة Fe<sup>2+</sup> فيتم الكشف عنها بإضافة محلول حديد السيانيد (فري سيانيد البوتاسيوم) فيتشكل راسب أزرق تور نبول. وقد ذكرنا سابقاً معادلات التفاعل المعبرة عن هذه التفاعلات .

ويتعين الحديد بالطريقة اللونية بتشكيل المعقد التيوسيانيدي، وبالطريقة الوزنية بترسيب الماءات Fe(OH)<sub>3</sub> ووزن الأكسيد الناتج من تكليس هذه الماءات .

ويتعين أيضاً بالطريقة الحجمية بأكسدة الحديد الثنائي بفوق المنغنات وفق التفاعل :



أو بإرجاع شاردة الحديد الثلاثي بشاردة اليود يد وفق التفاعل :



## أهم استخدامات مركبات الحديد العمليّة :

1- نستطيع الاستفادة من الحديد الحر عن طريق استخدامه مع الفحم في صناعة الترانزستور ، حيث أن قضيب مكوناً من بودرة ( الحديد مع الفحم ) يمكن أن يقوم بعمل جهاز الاستقبال ( الأنتيل ) .

2- يمكن إضافة كلور الحديد الثلاثي أثناء معالجة مياه المجاري ، وذلك من أجل سحب الأكسجين من المياه اللازمة للمراجل . لذلك يستخدم هذا المركب في حال عدم توفر الهيدرازين المستخدم لذلك الغرض .

فعنصر الحديد وكما ذكرنا سابقاً يمكنه أن يقوم بدور حمض لويس وبالتالي يمكنه أن يضم إليه الأكسجين أو أي عنصر آخر يملك أزواج الكترونية حرة .

أيضاً يستعمل كلور الحديد في صناعة الأصبغة وفي الطب



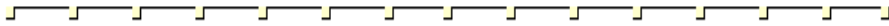
كمخثر للدم لإيقاف النزف .

3 - ومن المواد المخثرة أيضاً كبريتات الحديد ، حيث يتم استخدام هذه المادة في وحدات معالجة المياه الملوثة خلال مرحلة المعالجة الكيميائية . فبعد التخلص من المواد الملوثة الثقيلة بعمليات التطوير أو الترسيب يُلجأ إلى إضافة كبريتات الحديد مع مادة تسمى ( كاتيونيك بولي فلوكي لانغ ) ومع الصود الكاوي ( للتعديل ) من أجل تخثر المعوقات وبالتالي يصبح التخلص منها أسهل .

ويمكن الاستفادة من كبريتات الحديد في الحصول على أكسيد الحديد المغناطيسي والذي يستعمل ( مع الزيت ) في صناعة مواد الدهان .

4- الخواص المؤكسدة لمركبات الحديد والصفات المرجعة لمركبات الحديد تمكننا من اصطناع العديد من المركبات الكيميائية . كما أن لمركبات الحديد المعدنية العضوية أهمية في تطور كيمياء المركبات المعدنية العضوية ( اكتشاف الفيروسين وغيره من المواد العضوية ) .

5 - تم حديثاً في الكيمياء التحليلية ، بوساطة طرق المعايرة اللونية والطيفية استخدام معقدات الحديد في الكشف عن وجود الفلور واستخلاصه ويتم ذلك بوجود حمض الصفصاف أو في وسط من سيترات الصوديوم .



## ملخص دراسة عنصر الحديد :

1. المقدمة العلمية والتاريخية.
2. وجود الحديد في الطبيعة وأهم فلزاته.
3. طرق استحصال الحديد من فلزاته الطبيعية.
4. خصائص الحديد الفيزيائية.
5. خصائص الحديد الكيميائية وتفاعلاته.
6. أهم استخدامات الحديد

العملية و الواقعية .

□ □□ □

β

بعون الله تعالى .