كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء لاعضوية٣

المحاضرة : الثامنة /عملي/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

الفصل العاشر

عناصر الفصيلة الثانية (II B)

فصيلة الزنك

10-1- مقدمة نظرية:

تتألف عناصر هذه الفصيلة من الزنك Zn، والكادميوم Cd، والزئبق Hg. تتصف ذرات هذه العناصر بثبات الطبقة الإلكترونية تحت السطحية d^{10}. وتحوي في الطبقة الإلكترونية الخارجية s إلكترونين. لذا تتمتع جميع هذه العناصر بدرجة أكسدة قدرها +2. ومع ذلك تستطيع الإلكترونات $(n-1)d^{10}$ عند عناصر هذه الفئة كما العناصر d الأخرى على الاشتراك في التأثير المتبادل المانح والآخذ. عندئذ تزداد قدرة الشوارد على منح الإلكترونات حسب الترتيب $Zn^{2+} - Hg^{2+} - Cd^{2+}$. وذلك لزيادة أبعاد المدارات $(n-1)d$.

وتبدي الشوارد $(d^{10})E^{2+}$ ميلاً واضحاً نحو تشكيل المركبات المعقدة. إن الثبات العالي للزوج الإلكتروني $6S^2$ عند الزئبق يؤثر على جميع خواص هذه العناصر ويجعله يختلف اختلافاً ملموساً عن الزنك والكادميوم. ونشير في هذا الخصوص إلى أن معظم مركبات الزئبق ضعيفة الثبات بعكس مركبات الزنك والكادميوم، كما أن هناك مركبات للشاردة Hg_2^{2+} معروفة بينما لا تعرف مثلها عند الزنك والكادميوم. ففي الشق Hg_2^{2+} تكون الذرتان مرتبطتين إحداهما بالأخرى $-Hg-Hg-$، أي أن التشكيل $6S^2$ يظهر هنا من جديد. وتعتبر درجة أكسدة الزئبق مساوية +1 في مشتقات Hg_2^{2+}.

الزنك والكادميوم والزئبق هي معادن ذات لون أبيض فضي يتغطى سطحها في الهواء الجاف بطبقة من الأكسيد تفقدها لمعانها، وهي سهلة الانصهار (وبخاصة الزئبق). وفيما يلي بعض الثوابت الخاصة بها.

تختلف عناصر هذه الفئة عن المعادن القلوية الترابية في نشاطها الكيميائي الذي يقل كلما ازدادت الكتلة الذرية للعنصر. ويؤكد هذا وقوع الزنك والكادميوم فوق الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية ويقع الزئبق تحته. تتأكسد معادن الزنك والكادميوم في الشروط العادية بالهواء والأوكسجين على السطح فقط، وتحترق خلال التوهج وفق المعادلة التالية:

$$2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO$$

أما الزئبق فلا يتأكسد خلال الشروط العادية في الهواء الجوي أو بالأوكسجين.

العنصر	Hg	Cd	Zn
الكثافة غ/سم^3	13.55	8.7	7.1
درجة الانصهار المئوية	38.90	321	419.5
درجة الغليان المئوية	357	767	906
نصف القطر الذري **nm**	0.160	0.156	0.139
الناقلية الكهربائية	1	13	16
ΔH^0_{298}، كيلوجول/ مول	61	112	140

والزنك معدن يتفاعل بسهولة مع الحموض، كما يتفاعل مع القلويات أثناء التسخين:

$$Zn + 2OH_3^+ + 2H_2O \rightarrow H_2 + [Zn(OH_2)_4]^{+2}$$

$$Zn +_2 H_2O + 2OH^- \rightarrow H_2 + [Zn(OH)_4]^{2-}$$

لا يتفاعل الكادميوم عملياً مع القلويات، وهو أقل نشاطاً من الزنك تجاه الحموض. أما الزئبق فلا يتفاعل إلا مع الحموض المؤكسدة القوية، ففي هذه الحالة

يمكن أن تتكون مركبات للزئبق (II) والزئبق (I) على حد سواء. فمثلاً، عند معاملة Hg مع حمض الأزوت المركز يتكون $Hg(NO_3)_2$:

$$Hg + 4HNO_3 \rightarrow Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

ولكن معاملة فائض الزئبق بـ HNO_3 الممدد يعطي المركب $Hg_2(NO_3)_2$:

$$6Hg + 8HNO_3 \rightarrow 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

يكون تفاعل كل من الزنك والكادميوم مع HNO_3 و H_2SO_4 أشد منه في حالة الزئبق. فالزنك، مثلاً يرجع HNO_3 الممدد جداً ويعطي شوارد الأمونيوم:

$$4Zn + 10HNO_3 \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

تتفاعل عناصر هذه الفصيلة أثناء التسخين تفاعلاً شديداً مع اللامعادن النشيطة. ومن المهم أن نشير هنا إلى أن الزئبق يتفاعل حتى في الشروط الطبيعية مع الكبريت واليود.

وخلافاً للمعادن القلوية الترابية، يمكن الحصول على الزنك والكادميوم في حالة حرة إما بالإرجاع الكيميائي أو بالتحليل الكهربائي لمحاليل مركباتها. ففي الطريقة التعدينية الحرارية يتم تحضير n و Cd من خاماتها الكبريتية على مرحلتين. إذ تشوى الخامات أولاً ثم ترجع الأكاسيد الناتجة بالفحم:

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

$$ZnO + O_2 \rightarrow Zn + CO$$

أما تحضير Hg من HgS فيقتصر على تفاعل واحد نظراً لضعف ثبات HgO :

$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$$

10-1-1- مركبات الزنك (II) والكادميوم (II) والزئبق (II):

إن العدد التساندي المميز للزنك (II) 4 وعند الكادميوم (II) 6، وللزئبق (II) 2 و 4 و 6.

تختلف عناصر فئة الزنك عن عناصر فئة الكالسيوم في أن ثبات مركباتها ينخفض كلما ازداد العدد الذري للعنصر. وينخفض ثبات المركبات بشكل واضح أثناء الانتقال من Cd إلى Hg فمثلاً، يكون $Zn(OH)_2$ و $Cd(OH)_2$ ثابتين أما هيدروكسيد الزئبق (II)، فغير موجود نظراً لأنه يتفكك فور الحصول عليه متحولاً إلى HgO وماء:

$$HgNO_3 + 2KOH \rightarrow HgO + 2KNO_3 + H_2O$$

لا يعطي الزئبق (II) كربونات، وتساوي درجة حرارة تفكك ZnO و CdO على التوالي: 1950 و 1813م. أما HgO فيتفكك إلى عنصريه Hg و O_2 في الدرجة 400م.

ويكون Hg_3N_2 و HgC_2 ضعيفي الثبات ويتفككان بعنف يصل حد الانفجار.

تذوب في الماء من بين مركبات هذه العناصر، الهاليدات (عدا ZnF_2 و $HgBr_2$ و HgI_2) والكبريتات والنترات ومركبات أخرى. ويذوب الكثير منها في المذيبات العضوية أيضاً.

تتشكل معقدات مائية ثابتة أثناء ذوبان مركبات هذه العناصر في الماء، وكذلك عند تفاعل أكاسيدها أو هيدروكسيداتها مع الحموض، معقدات مائية ثابتة مثل $[Zn(OH_2)_4]$ و $[Cd(OH_2)_6]$ ولهذا يعطي الزنك (II) والكادميوم (II) والزئبق (II) بلورات مائية مثل $Zn(NO_3)_2.6H_2O$، $ZnSO_4.7H_2O$، $Zn(BrO_3)_2.6H_2O$ و $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ و $Hg(NO_3)_2.2H_2O$ و $Hg(ClO_4)_2.6H_2O$. أما المعقدات الأكثر ثباتاً بين المعقدات الكاتيونية الموجبة الأخرى، فهي المعقدات النشادرية مثل $[Zn(NH_3)_4]$ و $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$ وهذه المعقدات تتكون بسهولة نتيجة تأثير النشادر على محاليل الأملاح:

$$ZnSO_4 + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_6](OH)_2$$

ويعزى تشكل هذه المعقدات النشادرية إلى أن هيدروكسيدات هذه العناصر تذوب بسهولة في وجود النشادر:

$$Cd(OH)_2 + 6NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_6](OH)_2$$

لا تتكون معقدات نشادرية للزئبق (II) مثل $[Hg(NH_3)_4](NO_3)_2$ إلا في حال توفر كمية زائدة من NH_3 وفي وجود أملاح الأمونيوم. ويؤدي تفاعل $HgCl_2$ مع NH_3 في محلول NH_4Cl المركز إلى تشكل راسب من $[Hg(NH_3)_2Cl_2]$:

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightarrow Hg(NH_3)_2Cl_2$$

ويتكون في المحاليل الممدة مركب أميدي لا يذوب في الماء هو $HgNH_2Cl$:

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightarrow HgNH_2Cl + NH_4Cl$$

يشكل الزنك وقرينه الكادميوم والزئبق أملاحاً مختلفة تدعى الزنكات والكادمات والزئبقات. فمثلاً يذوب $Zn(OH)_2$ بسهولة في القلويات وفق المعادلة:

$$Zn(OH)_2 + 2KOH \rightarrow K_2[Zn(OH)_4]$$

تزداد الخواص الأساسية لأكاسيد هذه العناصر ففي حين يعتبر ZnO أكسيداً مذبذباً فإن CdO، HgO أكاسيد أساسية. وتحضر الأكاسيد الثلاثة بالاتحاد المباشر للعناصر الأولية أو بالتفكك الحراري للنترات. ويقل الثبات الحراري للأكاسيد من $Zn \leftarrow Cd \leftarrow Hg$. وأكسيد الزنك مركب أصفر حينما يكون ساخناً ويصبح لونه أبيض عندما يبرد. وأكسيد الكادميوم ذو لون أصفر أو أخضر أو بني (حسب شروط الحصول على الأكسيد). وهذه العناصر ثنائية التكافؤ وفيها يكون المدار d ممتلئاً بالإلكترونات وترجع ألوانها إلى العيوب الموجودة في الشبكة البلورية الصلبة. وتزداد هذه العيوب بازدياد درجة الحرارة.

وتعتبر الأملاح ZnF_2 و CdF_2 و HgF_2 مركبات صلبة بيضاء وتتمتع بصفة شاردية ولها درجات انصهار مرتفعة بالمقارنة مع الهاليدات الأخرى. كما أنها أقل ذوباناً في الماء ويرجع ذلك إلى الطاقة الشبكية العالية وكذلك لأنها تشكل معقدات هالوجينية في المحاليل.

10-1-2- مركبات الزئبق (I):

يعرف للزئبق (I) الأكسيد الأسود Hg_2O والهاليدات Hg_2X_2 $(X = Cl, F, I)$ وبعض الأملاح، ومعظم مركباته عديمة اللون وصعبة الذوبان في الماء، باستثناء

- تفاعل الزنك مع هيدروكسيد الأمونيوم:

خذ أنبوب اختبار وضع فيه غراماً واحداً من مسحوق الزنك، ثم أضف إليه 3-4 نقاط من محلول هيدروكسيد الأمونيوم المركز. لاحظ انحلال معدن الزنك وانطلاق غاز. اكتب معادلة التفاعل بالشكل الجزيئي وبالشكل الشاردي.

10-2-2- الخواص المرجعة للزنك

خذ ثلاثة أنابيب وضع في الأول محلول برمنغنات البوتاسيوم، وفي الثاني محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم، وفي الثالث محلول فانادات الأمونيوم ثم حمض محاليل المواد السابقة بحمض الكبريت، وبعدها أضف إلى الأنابيب الثلاثة قطعاً من الزنك. لاحظ تغير ألوان المحاليل نتيجة إرجاع الشوارد:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$

عديم اللون بنفسجي

$$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$$

أزرق أخضر برتقالي

$$VO_3^- \rightarrow VO_3^{2-} \rightarrow V_2(SO_4)_3 \rightarrow VSO_4$$

بنفسجي أخضر أزرق أصفر

- أكسدة معدن الزئبق باليود:

ضع قطرة من معدن الزئبق في أنبوب اختبار نظيف وجاف، وأضف إليها بلورتين من اليود ثم سخن الأنبوب تحت ساحبة الهواء على نار هادئة ولاحظ تشكل بلورات حمراء اللون على جدران الأنبوب بعد مرور حوالي 5 دقائق. اكتب معادلة التفاعل.

10-2-3- الخواص المؤكسدة لأملاح الزئبق:

اسكب في أنبوب اختبار 2-4 نقاط من محلول كلوريد الزئبق $HgCl_2$. أضف إليه عدة نقاط من محلول كلوريد القصديري Sn_2Cl_2. يتشكل في البداية راسب أبيض من كلوريد الزئبقي Hg_2Cl_2 الذي يسود مع مرور الزمن. اكتب معادلة التفاعل آخذاً

10-2-12- تحضير معقدات الزنك والكادميوم النشادرية:

خذ أنبوبي اختبار وضع في الأول حوالي 1 مل من محلول أحد أملاح الزنك، وفي الثاني 1 مل من محلول أحد أملاح الكادميوم. أضف إلى كلا الأنبوبين محلول هيدروكسيد الأمونيوم (2 نظامي) قطرة فقطرة حتى ظهور راسب. ثم أضف زيادة من محلول هيدروكسيد الأمونيوم، لاحظ انحلال الراسب في كلا الأنبوبين. اكتب معادلات التفاعل، علماً أن العدد التساندي لكل من الزنك والكادميوم هو 4

10-2-13- تحضير زنكات الكوبالت:

بلل قطعة من ورقة ترشيح بمحلول نترات الكوبالت (II) وبمحلول $Zn(NO_3)_2$ جفف الورقة على لهب مصباح بنزن، ثم ضعها في بوتقة وسخن حتى الاحتراق. لاحظ أن الرماد المتشكل في البوتقة يتلون بلون أخضر بسبب تشكل زنكات الكوبالت وفق ما يلي:

$$Zn(NO_3)_2 + Co(NO_3)_2 \rightarrow CoZnO_2 + 4NO_2 + O_2$$

إن هذا التفاعل يفيد في الكشف عن شوارد الكوبالت أو الزنك.

10-2-14- تحضير هكساسيانوفرات (II) البوتاسيوم - الزنك:

أضف إلى أنبوب اختبار محلول (2-3 نقاط) ملح الزنك حوالي 4 نقاط من محلول $K_4[Fe(CN)_6]$ وسخن في حمام مائي. لاحظ لون الراسب المتشكل $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. جرب انحلال هذا الراسب في حمض كلور الماء وفي الأسس.ماذا تلاحظ ؟

أضف إلى أنبوب يحوي محلول ملح الكادميوم، قليلاً من محلول $K_4[Fe(CN)_6]$ حتى تشكل راسب من هكساسيانوفرات (II) الكادميوم، بين أن هذا الراسب ينحل في الحموض القوية. اكتب معادلة التفاعل. ولاحظ لون الراسب المتشكل.

10-2-15- تحضير رباعي يوديد الزئبق والبوتاسيوم:

ضع في أنبوب اختبار 3-4 نقاط من محلول نترات الزئبق ثم اسكب فوقها قطرة فقطرة من محلول يوديد البوتاسيوم، يتشكل في البدء راسب أحمر هو يوديد