



كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء لاعضوية ٣

المحاضرة : الثامنة / عملي /

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

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

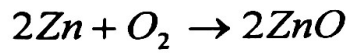
10-1- مقسمة نظرية:

تتألف عناصر هذه الفصيلة من الزنك Zn ، والكاديوم Cd ، والزنابق Hg . تتصف ذرات هذه العناصر بثبات الطبقة الإلكترونية تحت السطحية d^{10} . وتحتوي في الطبقة الإلكترونية الخارجية s إلكترونين. لذا تتمتع جميع هذه العناصر بدرجة أكسدة قدرها $+2$. ومع ذلك تستطيع الإلكترونات $d^{10}(n-1)$ 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 $d(n-1)$.

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

الزنك والكاديوم والزنابق هي معادن ذات لون أبيض فضي يغطي سطحها في الهواء الجاف بطبقة من الأكسيد تفقدها لمعانها، وهي سهلة الانصهار (وبخاصة الزنابق). وفيما يلي بعض الثوابت الخاصة بها.

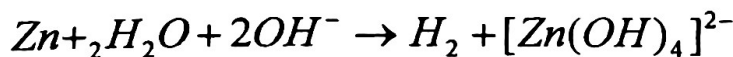
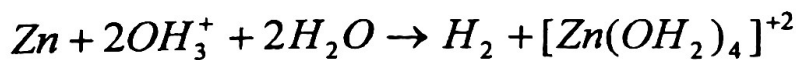
تختلف عناصر هذه الفئة عن المعادن القلوية الترابية في نشاطها الكيميائي الذي يقل كلما ازدادت الكتلة الذرية للعنصر. ويؤكد هذا وقوع الزنك والكاديوم فوق الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية ويقع الزئبق تحته. تتأكسد معادن الزنك والكاديوم في الشروط العادية بالهواء والأوكسجين على السطح فقط، وتحترق خلال التوهج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



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_{298}^0 ، كيلوجول/مول	61	112	140

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

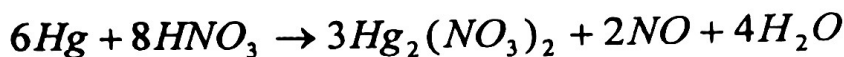


لا يتفاعل الكاديوم عملياً مع القلويات، وهو أقل نشاطاً من الزنك تجاه الحموض. أما الزئبق فلا يتفاعل إلا مع الحموض المؤكسدة القوية، ففي هذه الحالة

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



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

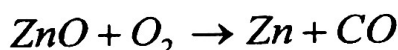
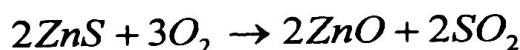


يكون تفاعل كل من الزنك والكاديوم مع HNO_3 و H_2SO_4 أشد منه في حالة الزئبق. فالزنك، مثلاً يرجع HNO_3 الممدد جداً ويعطي شوارد الأمونيوم:

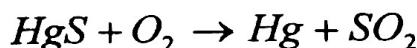


تتفاعل عناصر هذه الفصيلة أثناء التسخين تفاعلاً شديداً مع اللامعادن النشيطة. ومن المهم أن نشير هنا إلى أن الزئبق يتفاعل حتى في الشروط الطبيعية مع الكبريت واليود.

وخلافاً للمعادن القلوية الترابية، يمكن الحصول على الزنك والكاديوم 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:



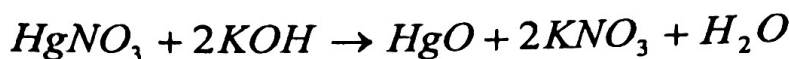
أما تحضير Hg من HgS فيقتصر على تفاعل واحد نظراً لضعف ثبات HgO :



10-1-1- مركبات الزنك (II) والكاديوم (II) والزنبق (II):

إن العدد التساندي المميز للزنك (II) 4 وعند الكاديوم (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:

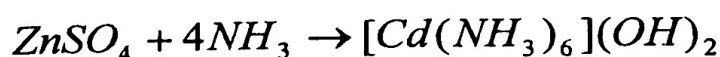


لا يعطي الزئبق (II) كربونات، وتساوي درجة حرارة تفكك ZnO و CdO على التوالي: 1950 و 1813م. أما HgO فيتفكك إلى عنصريه Hg و O_2 في الدرجة 400م.

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.

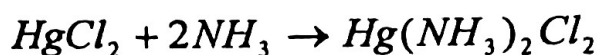
تتشكل معقدات مائية ثابتة أثناء ذوبان مركبات هذه العناصر في الماء، وكذلك عند تفاعل أكاسيدها أو هيدروكسيداتهما مع الحموض، معقدات مائية ثابتة مثل $[Zn(OH_2)_4]$ و $[Cd(OH_2)_6]$ ولهذا يعطي الزنك (II) والكاديوم (II) والزنابق (II) بلورات مائية مثل $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ، $Zn(BrO_3)_2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



ويعزى تشكل هذه المعقدات النشارية إلى أن هيدروكسيدات هذه العناصر تذوب بسهولة في وجود النشار:



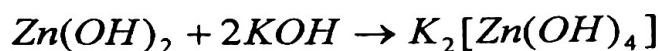
لا تتكون معقدات نشادرية للزئبق (II) مثل $[Hg(NH_3)_4](NO_3)_2$ إلا في حال توفر كمية زائدة من NH_3 وفي وجود أملاح الأمونيوم. ويؤدي تفاعل $HgCl_2$ مع NH_3 في محلول NH_4Cl المركز إلى تشكل راسب من $[Hg(NH_3)_2Cl_2]$:



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



يشكل الزنك وقرينه الكاديوم والزنبق أملاحاً مختلفة تدعى الزنكات والكادميات والزنبيقات. فمثلاً يذوب $Zn(OH)_2$ بسهولة في القلويات وفق المعادلة:



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 الكاديوم 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):

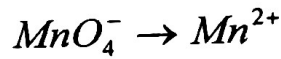
يعرف للزئبق (I) الأكسيد الأسود Hg_2O والهاليدات Hg_2X_2 ($X = Cl, F, I$) وبعض الأملاح، ومعظم مركباته عديمة اللون وصعبة الذوبان في الماء، باستثناء

- تفاعل الزنك مع هيدروكسيد الأمونيوم:

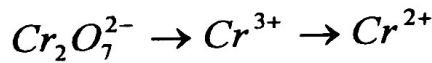
خذ أنبوب اختبار وضع فيه غراماً واحداً من مسحوق الزنك، ثم أضف إليه 3-4 نقاط من محلول هيدروكسيد الأمونيوم المركز. لاحظ انحلال معدن الزنك وانطلاق غاز. اكتب معادلة التفاعل بالشكل الجزيئي وبالشكل الشاردي.

10-2-2- الخواص المرجعة للزنك

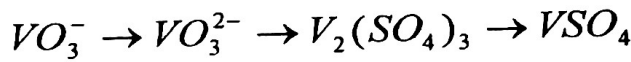
خذ ثلاثة أنابيب وضع في الأول محلول برمنغنات البوتاسيوم، وفي الثاني محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم، وفي الثالث محلول فاناتات الأمونيوم ثم حمض محاليل المواد السابقة بحمض الكبريت، وبعدها أضف إلى الأنابيب الثلاثة قطعاً من الزنك. لاحظ تغير ألوان المحاليل نتيجة إرجاع الشوارد:



عديم اللون بنفسجي



أزرق أخضر برتقالي



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 ساحة 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 لأملح الزئبق:

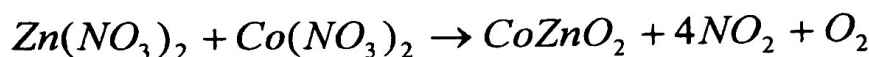
اسكب في أنبوب اختبار 2-4 نقاط من محلول كلوريد الزئبق $HgCl_2$. أضف إليه عدة نقاط من محلول كلوريد القصديري Sn_2Cl_2 . يتشكل في البداية راسب أبيض من كلوريد الزئبقي Hg_2Cl_2 الذي يسود مع مرور الزمن. اكتب معادلة التفاعل آخذاً

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:



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