

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة



٩



المادة : كيمياء لاعضوية ٣

المحاضرة : الثامنة / عملي /

{{{ A to Z مكتبة }}}}

Maktabat 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

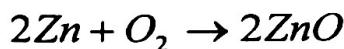
1-10 مقدمة نظرية:

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 d 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 والأخذ. عندئذ تزداد قدرة الشوارد على منح الإلكترونات حسب الترتيب $Zn^{2+} - Cd^{2+} - Hg^{2+}$. وذلك لزيادة أبعاد المدارات $(n-1)d$.

وتبدى 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 و يجعله يختلف اختلافاً ملمساً 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 تفقداً لمعانها، وهي سهلة الانصهار (وبخاصة الزئبق). وفيما يلي بعض الثوابت الخاصة بها.

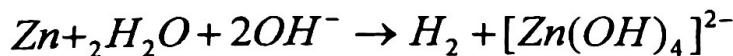
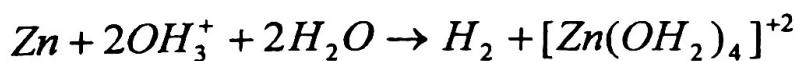
تختلف عناصر هذه الفئة عن المعادن القلوية الترابية في نشاطها الكيميائي الذي يقل كلما ازدادت الكتلة الذرية للعنصر. ويؤكد هذا وقوع الزنك والكادميوم فوق الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية ويقع الزئبق تحته. تتأكسد معادن الزنك والكادميوم في الشروط العادية بالهواء والأوكسجين على السطح فقط، وتحترق خلل التوهج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



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

العنصر	<i>Hg</i>	<i>Cd</i>	<i>Zn</i>
الكتافة $\text{غ}/\text{سم}^3$	13.55	8.7	7.1
درجة الانصهار المئوية	38.90	321	419.5
درجة الغليان المئوية	357	767	906
نصف قطر الذري nm	0.160	0.156	0.139
الناقلية الكهربائية	1	13	16
ΔH°_{298} ، كيلوجول/مول	61	112	140

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

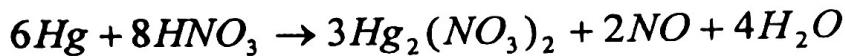


لا يتفاعل الكادميوم عملياً مع القلويات، وهو أقل نشاطاً من الزنك تجاه الحموض. أما الزئبق فلا يتفاعل إلا مع الحموض المؤكسدة القوية، ففي هذه الحالة

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



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

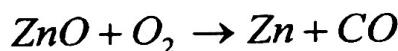
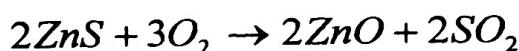


يكون تفاعل كل من الزنك والكادميوم مع HNO_3 و H_2SO_4 أشد منه في حالة الزئبق. فالزنك، مثلاً يرجع HNO_3 الممدد جداً ويعطي شوارد الأمونيوم:

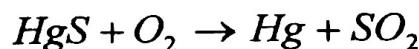


تفاعل عناصر هذه الفصيلة أثناء التسخين تفاعلاً شديداً مع اللامعادن النشطة. ومن المهم أن نشير هنا إلى أن الزئبق يتفاعل حتى في الشروط الطبيعية مع الكبريت والبيود.

وخلالاً للمعادن القلوية الترابية، يمكن الحصول على الزنك والكادميوم في حالة حرارة إما بالإرجاع الكيميائي أو بالتحليل الكهربائي لمحاليل مركباتها. ففي الطريقة التعدينية الحرارية يتم تحضير n و Cd من خاماتها الكبريتية على مراحلتين. إذ تجرى الخامات أولاً ثم ترجع الأكسيد الناتجة بالفحص:



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



1-1-10- مركبات الزنك (III) والكادميوم (II) والزنبق (I):

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

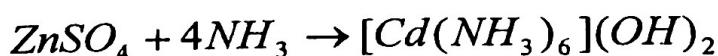
تختلف عناصر فئة الزنك عن عناصر فئة الكالسيوم في أن ثبات مركباتها ينخفض كلما ازداد العدد الذري للعنصر. وينخفض ثبات المركبات بشكل واضح أثناء الانتقال من Cd إلى Hg فمثلاً يكون $Zn(OH)_2$ و $Cd(OH)_2$ ثابتين أما هيدروكسيد الزئبق (II)، فغير موجود نظراً لأنه يتفكك فور الحصول عليه متحولاً إلى HgO وماء:



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

ويكون Hg_3N_2 و HgC_2 ضعيفي الثبات ويتفككان بعنف يصل حد الانفجار. تذوب في الماء من بين مركبات هذه العناصر، الهايليدات (عدا ZnF_2 و $HgBr_2$) والكبريتات والنترات ومركبات أخرى. ويدبّب الكثير منها في المذيبات العضوية أيضاً.

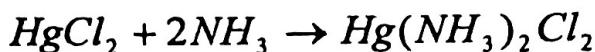
تشكل معقدات مائية ثابتة أثناء ذوبان مركبات هذه العناصر في الماء، وكذلك عند تفاعل أكاسيدها أو هيدروكسيداتها مع الحمض، معقدات مائية ثابتة مثل $[Zn(OH_2)_4]^{2-}$ و $[Cd(OH_2)_6]^{2+}$ ولهذا يعطي الزنك (II) والكادميوم (II) والزنبيق (II) بلورات مائية مثل $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ، $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ و $Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ و $Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و $Hg(CIO_4)_2 \cdot 6H_2O$. أما المعقدات الأكثر ثباتاً بين المعقدات الكاتيونية الموجبة الأخرى، فهي المعقدات النشادية مثل $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ و $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$ وهذه المعقدات تتكون بسهولة نتيجة تأثير النشادر على محاليل الأملاح:



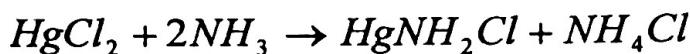
ويعزى تشكل هذه المعقدات النشادية إلى أن هيدروكسيدات هذه العناصر تذوب بسهولة في وجود النشادر:



لا تتكون معقدات نشادية 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 تشكيل راسب من $[Hg(NH_3)_2Cl_2]$:



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



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



تترداد الخواص الأساسية لأكسيد هذه العناصر في حين يعتبر ZnO أكسيداً مذبذباً فإن HgO ، CdO أكسيد أساسية. وتحضر الأكسيد الثلاثة بالاتحاد المباشر للعناصر الأولية أو بالتفكك الحراري للنترات. ويقل الثبات الحراري للأكسيد من $Hg \leftarrow Cd \leftarrow Zn$. وأكسيد الزنك مركب أصفر حينما يكون ساخناً ويصبح لونه أبيض عندما يبرد. وأكسيد الكادميوم ذو لون أصفر أو أخضر أوبني (حسب شروط الحصول على الأكسيد). وهذه العناصر ثنائية التكافؤ وفيها يكون المدار d ممتداً بالإلكترونات وترجع ألوانها إلى العيوب الموجودة في الشبكة البلورية الصلبة. وتترداد 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 الهايليدات 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)

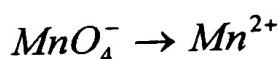
يعرف للزئبق (I) الأكسيد الأسود Hg_2O والهايليدات Hg_2X_2 ($X = Cl, F, I$) وبعض الأملاح، ومعظم مركباته عديمة اللون وصعب الذوبان في الماء، باستثناء

- 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 احلال معدن الزنك وانطلاق غاز. اكتب معادلة التفاعل بالشكل الجزيئي وبالشكل الشاردي.

10-2-2- الخواص المرجعة للزنك

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



عديم اللون بنفسجي



أزرق أخضر برقاقي



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 تشكيل بلورات حمراء اللون على جدران الأنبوب بعد مرور حوالي 5 دقائق. اكتب معادلة التفاعل.

10-3-2- الخواص المؤكسدة لأملاح الزئبق:

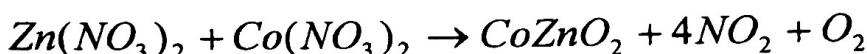
اسكب في أنبوب اختبار 2-4 نقاط من محلول كلوريد الزئبق $HgCl_2$. أضف إليه عدة نقاط من محلول كلوريد القصدير Sn_2Cl_2 . يتشكل في البداية راسب أبيض من كلوريد الزئبقي Hg_2Cl_2 الذي يسود مع مرور الزمن. اكتب معادلة التفاعل آخذاً

10-2-12- تحضير معدنات الزنك والكادميوم النشادية:

خذ أنبوب اختبار وضع في الأول حوالي 1 مل من محلول أحد أملاح الزنك، وفي الثاني 1 مل من محلول أحد أملاح الكادميوم. أضاف إلى كلا الأنابيبين محلول هيدروكسيد الأمونيوم (2 نظامي) قطرة فقطرة حتى ظهور راسب. ثم أضاف زيادة من محلول هيدروكسيد الأمونيوم، لاحظ انحلال الراسب في كلا الأنابيبين. 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 تشكيل زنكات الكوبالت وفق ما يلي:



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

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

أضاف إلى أنبوب اختبار محلول (2-3 نقاط) ملح الزنك حوالي 4 نقاط من محلول $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 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. ماذَا تلاحظ؟

أضاف إلى أنبوب يحوي محلول ملح الكادميوم، قليلاً من محلول $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 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