



كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء لا عضوية٤

المحاضرة : السابعة / 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

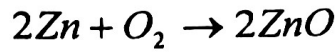
##### 10-1 - مقدمة نظرية:

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 المانع 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 إحداها 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.

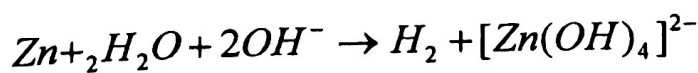
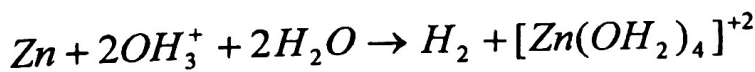
تختلف عناصر هذه الفئة عن المعادن القلوية الترابية في نشاطها الكيميائي الذي يقل كلما ازدادت الكتلة الذرية للعنصر. ويؤكد هذا وقوع الزنك والكاديوم فوق الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية ويقع الزئبق تحته. تتأكسد معادن الزنك والكاديوم في الشروط العادية بالهواء والأوكسجين على السطح فقط، وتحترق خلال التوهج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



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

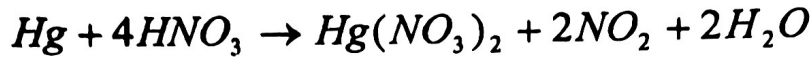
| العنصر                           | Hg    | Cd    | Zn    |
|----------------------------------|-------|-------|-------|
| الكثافة غ/سم <sup>3</sup>        | 13.55 | 8.7   | 7.1   |
| درجة الانصهار المئوية            | 38.90 | 321   | 419.5 |
| درجة الغليان المئوية             | 357   | 767   | 906   |
| نصف القطر الذري nm               | 0.160 | 0.156 | 0.139 |
| الناقلية الكهربائية              | 1     | 13    | 16    |
| $\Delta H_{298}^0$ ، كيلوجول/مول | 61    | 112   | 140   |

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

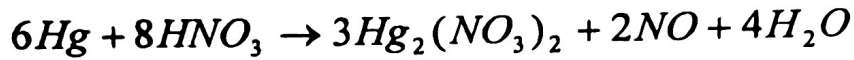


لا يتفاعل الكاديوم عملياً مع القلويات، وهو أقل نشاطاً من الزنك تجاه الحموض. أما الزئبق فلا يتفاعل إلا مع الحموض المؤكسدة القوية، ففي هذه الحالة

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



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

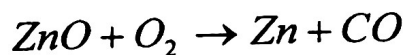
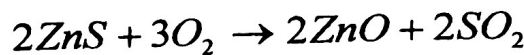


يكون تفاعل كل من الزنك والكاديوم مع  $HNO_3$  و  $H_2SO_4$  أشد منه في حالة الزئبق. فالزنك، مثلاً يرجع  $HNO_3$  الممدد جداً ويعطي شوارد الأمونيوم:

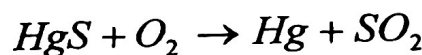


تتفاعل عناصر هذه الفصيلة أثناء التسخين تفاعلاً شديداً مع اللامعادن النشيطة. ومن المهم أن نشير هنا إلى أن الزئبق يتفاعل حتى في الشروط الطبيعية مع الكبريت واليود.

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:



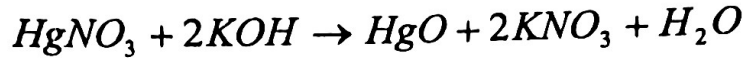
أما تحضير Hg من HgS فيقتصر على تفاعل واحد نظراً لضعف ثبات  $HgO$ :



### 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:

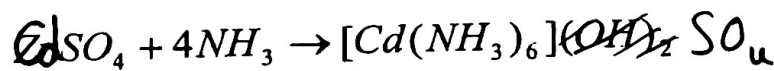


لا يعطي الزئبق (II) كربونات، وتساوي درجة حرارة تفكك  $ZnO$  و  $CdO$  على التوالي: 1950 و 1813م. أما  $HgO$  فيتفكك إلى عنصريه  $Hg$  و  $O_2$  في الدرجة 400م.

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.

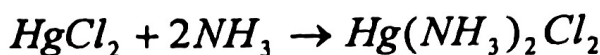
تتشكل معقدات مائية ثابتة أثناء ذوبان مركبات هذه العناصر في الماء، وكذلك عند تفاعل أكاسيدها أو هيدروكسيداتهما مع الحموض، معقدات مائية ثابتة مثل  $[Zn(OH_2)_4]^{+2}$  و  $[Cd(OH_2)_6]^{+2}$  ولهذا يعطي الزنك (II) والكاديوم (II) والزنابق (II) بلورات مائية مثل  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ،  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ،  $Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$  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 والزنابق 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.

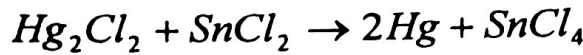
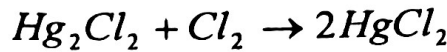
وتعتبر الأملاح  $ZnF_2$  و  $CdF_2$  و  $HgF_2$  مركبات صلبة بيضاء وتتمتع بصفة شاردية ولها درجات انصهار مرتفعة بالمقارنة مع الهاليدات الأخرى. كما أنها أقل ذوباناً في الماء ويرجع ذلك إلى الطاقة الشبكية العالية وكذلك لأنها تشكل معقدات هالوجينية في المحاليل.

### 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

$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  الذي يذوب جيداً ويعتبر مادة أساسية في الحصول على مشتقات الزئبق (I) الأخرى.

تتمتع مركبات الزئبق (I) تبعاً لشروط التفاعل، بخواص مؤكسدة وخواص مرجعة:



وتميل مركبات الزئبق (I) نحو التفكك وتشكيل زئبق حر ومركبات للزئبق (II) وفي بعض الحالات يتم التفكك بسرعة كبيرة بحيث لا يتسنى الحصول على مركبات  $Hg_2^{2+}$  فمثلاً لا يتكون  $Hg_2S$  و  $Hg_2(CN)_2$  بتفاعلات التبادل نظراً لأنهما يتفككان إلى زئبق حر و  $HgS$  غير ذواب و  $Hg(CN)_2$  ضعيف التفكك. ويعتبر  $Hg_2Cl_2$  و  $Hg_2SO_4$  أكثر ثباتاً. وإن كانا يتفككان أثناء التسخين الخفيف والتعرض لضوء شديد. إن مركبات الزئبق (والزئبق نفسه أيضاً) سامة جداً.

ولمركبات عناصر فئة الزنك تطبيقات متنوعة جداً. فكبريتاتها مثلاً تستعمل في إنتاج الأصبغة المعدنية، ويستفاد من  $HgCl_2$  (السليمانى) و  $Hg_2Cl_2$  (الكالوميل) وغيرهما من مركبات الزنك والزئبق في الطب. ويحضر  $ZnS$  البلوري بطريقة خاصة تجعله يضيء في الظلام بعد تعرضه للضوء. وعلى هذا الأساس يستخدم أثناء التعامل بالمواد المشعة في أجهزة التصوير بأشعة اكس. ويستعمل محلول  $ZnCl_2$  المركز الذي يذيب السليلوز في صناعة الورق.

## 10-2 - العمل المخبري:

### 10-2-1 - الخواص الكيميائية:

#### - تفاعل الزنك والكاديوم مع حمض كلور الماء

ضع في أنبوب اختبار قطعاً صغيرة من معدن الزنك وفي أنبوب آخر قليلاً من معدن الكاديوم. أضف إلى كل من الأنبوبين 8-10 نقاط من حمض كلور الماء ولاحظ انطلاق الهيدروجين. اكتب معادلات التفاعل.

#### - تفاعل الزنك مع حمض الكبريت:

خذ أنبوبين وضع في كل منهما قليلاً من الزنك. أضف إلى الأنبوب الأول 5 نقاط من محلول حمض الكبريت الممدد، وإلى الأنبوب الثاني نفس الكمية من

حمض الكبريت المركز. سخن الأنبوبين، لاحظ انطلاق غاز الهيدروجين في الأنبوب الأول وغاز كبريتيد الهيدروجين  $H_2S$  في الأنبوب الثاني، و يتم التأكد منه بتقريب ورقة ترشيح مبللة بمحلول خلات الرصاص من فوهة الأنبوب الذي ينطلق منه هذا الغاز، حيث يتلون باللون الأسود ( $PbS$ ). اكتب معادلات التفاعل اللازمة.

#### - تفاعل الزنك مع حمض الآزوت:

خذ أنبوبي اختبار وضع في كل منهما قليلاً من معدن الزنك. أضف إلى الأنبوب الأول 5 نقاط من محلول حمض الآزوت الممدد وإلى الأنبوب الثاني نفس الكمية من حمض الآزوت المركز. سخن الأنبوبين جيداً. تأكد بوساطة كاشف نسلر تشكل شوارد الأمونيوم  $NH_4^+$  في الأنبوب الأول. ولاحظ لون الغاز المنطلق في الأنبوب الثاني. اكتب معادلات التفاعل.

#### - تفاعل الزنك مع الأسس:

ضع في أنبوب اختبار قليلاً من الزنك وأضف إليه 5 نقاط من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 2 نظامي. لاحظ انطلاق غاز الهيدروجين. اكتب معادلة التفاعل، علماً أن إضافة زيادة من محلول هيدروكسيد الصوديوم يؤدي إلى تشكل الشاردة:  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . لماذا لا ينحل الزئبق والكاديوم في المحاليل القلوية؟

#### - تفاعل الزنك مع الأكسجين

خذ بملعقة احتراق قليلاً من مسحوق الزنك وسخنه على مصباح بنزن. لاحظ احتراق الزنك بأكسجين الهواء. اكتب معادلة التفاعل.

#### - تفاعل الزنك مع الكبريت

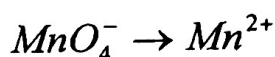
خذ جفنه خزفية وضع فيها 2 غ من مسحوق الزنك و 1 غ من زهر الكبريت، امزج الخليط جيداً، ثم سخن المزيج بحذر ولاحظ ظهور وميض ساطع. اكتب معادلة التفاعل.

## - تفاعل الزنك مع هيدروكسيد الأمونيوم:

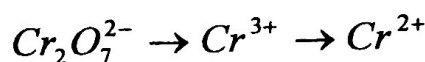
خذ أنبوب اختبار وضع فيه غراماً واحداً من مسحوق الزنك، ثم أضف إليه 3-4 نقاط من محلول هيدروكسيد الأمونيوم المركز. لاحظ انحلال معدن الزنك وانطلاق غاز. اكتب معادلة التفاعل بالشكل الجزيئي وبالشكل الشاردي.

## 10-2-2- الخواص المرجعة للزنك

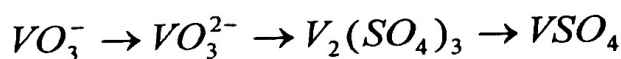
خذ ثلاثة أنابيب وضع في الأول محلول برمنغنات البوتاسيوم، وفي الثاني محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم، وفي الثالث محلول فاناتات الأمونيوم ثم حمض محاليل المواد السابقة بحمض الكبريت، وبعدها أضف إلى الأنابيب الثلاثة قطعاً من الزنك. لاحظ تغير ألوان المحاليل نتيجة إرجاع الشوارد:



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

بعين الاعتبار أن  $SnCl_2$  يتحول بوجود حمض كلور الماء  $HCl$  إلى المركب  $H_2[SnCl_6]$

#### 10-2-4- تحضير هيدروكسيد الزنك وهيدروكسيد الكاديوم:

خذ أنبوبي اختبار ضع في الأول 2 مل من محلول أحد أملاح الزنك وفي الأنبوب الآخر 2 مل من محلول أحد أملاح الكاديوم. ثم أضف إليهما قطرة قطرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم حتى تتشكل رواسب بيضاء في كلا الأنبوبين. اكتب معادلات التفاعل بالشكل الجزيئي وبالشكل الشاردي. احتفظ بالنواتج للتجارب اللاحقة .

#### 10-2-5- تفاعل هيدروكسيد الزنك وهيدروكسيد الكاديوم مع الحموض:

خذ أنبوبي اختبار وضع في الأول قليلاً من هيدروكسيد الزنك وفي الثاني قليلاً من هيدروكسيد الكاديوم (المحضرين بالتجربة السابقة). أضف إليهما 3-4 نقاط من محلول حمض كلور الماء (0.5 نظامي). اكتب معادلة التفاعل.

#### 10-2-6- تفاعل هيدروكسيد الزنك وهيدروكسيد الكاديوم مع الأسس:

خذ أنبوبي اختبار وضع في الأول قليلاً من هيدروكسيد الزنك وفي الثاني قليلاً من هيدروكسيد الكاديوم. أضف إليهما 5 نقاط من محلول هيدروكسيد الصوديوم (2 نظامي). لاحظ انحلال الراسب في الأنبوب الأول. أضف إلى الأنبوب الثاني حوالي غراماً واحداً من هيدروكسيد الصوديوم الصلب وسخنه. لاحظ ماذا يحدث؟ اكتب معادلات انحلال كل من هيدروكسيد الزنك وهيدروكسيد الكاديوم بالشكل الجزيئي وبالشكل الشاردي. علماً أن العدد التساندي للزنك هو 4 والعدد التساندي للكاديوم هو 6.

#### 10-2-7- تفاعل هيدروكسيد الزنك وهيدروكسيد الكاديوم مع محلول الأمونيوم:

خذ أنبوبي اختبار وضع في كل منهما وعلى التوالي قليلاً من هيدروكسيد الزنك في الأول وهيدروكسيد الكاديوم في الثاني. أضف إلى كل منهما زيادة من محلول هيدروكسيد الأمونيوم المركز. اكتب معادلات التفاعل الحاصلة.

### 10-2-8- تحضير كبريت الزنك وكبريت الكاديوم:

خذ أنبوبي اختبار وضع في الأول 1 مل من محلول أحد أملاح الزنك وفي الثاني 1 مل من محلول أحد أملاح الكاديوم. ثم أضف إلى كل منهما 1 مل من محلول كبريتيد الصوديوم (0.5 نظامي). سجل ألوان الرواسب المتشكلة. اكتب معادلات التفاعل. هل تترسب هذه الكبريت باستخدام محلول  $H_2S$ ؟

### 10-2-9- تفاعل كبريت الزنك وكبريت الكاديوم مع الحموض

- تفاعل كبريت الزنك وكبريت الكاديوم مع حمض كلور الماء:

ضع في أنبوب اختبار قليلاً من كبريت الزنك، ثم أضف إليه 3-4 نقاط من حمض كلور الماء الممدد. وضع في أنبوب آخر قليلاً من كبريت الكاديوم، ثم أضف إليه 2-3 نقاط من حمض كلور الماء المركز. ماذا يحدث في كلا الأنبوبين؟ اكتب معادلات التفاعل.

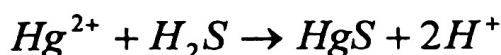
- تفاعل كبريت الزنك وكبريت الكاديوم مع حمض الآزوت:

خذ أنبوبي اختبار وضع في كل منهما وعلى التوالي: 1 غ من كبريت الزنك (في الأول) و 1 غ من كبريت الكاديوم (في الثاني). أضف إلى كل منهما 3-4 نقاط من محلول حمض الآزوت (2 نظامي). لاحظ انحلال الرواسب في كلا الأنبوبين. اكتب معادلات التفاعل.

### 10-2-10- تحضير أملاح الزئبق (II)

- تحضير كبريت الزئبق (II):

خذ أنبوب اختبار وضع فيه عدة نقاط من محلول نترات الزئبق (II)، ثم أضف إليه 2-3 نقاط من محلول كبريت الهيدروجين المحضر حديثاً. لاحظ تشكل راسب أسود هو  $HgS$





مكتبة  
A to Z