كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء لا عضوية٤

المحاضرة : السابعة /عملي/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٦

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:

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

$$Zn + {}_2H_2O + 2OH^- \rightarrow H_2 + [Zn(OH)_4]^{2-}$$

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 $[Zn(OH_2)_4]^{+2}$ و $[Cd(OH_2)_6]^{+2}$ 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:

$$CdSO_4 + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_6](OH)_2 SO_4$$

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

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

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

$$Hg_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow 2HgCl_2$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2Hg + SnCl_4$$

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 $HgCl_2$ (السليماني) 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 والكادميوم مع حمض كلور الماء

ضع في أنبوب اختبار قطعاً صغيرة من معدن الزنك وفي أنبوب آخر قليلاً من معدن الكادميوم. 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 والكادميوم في المحاليل القلوية؟

- تفاعل الزنك مع الأكسيجين

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 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

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

10-2-4- تحضير هيدروكسيد الزنك وهيدروكسيد الكادميوم:

خذ أنبوبي اختبار ضع في الأول 2 مل من محلول أحد أملاح الزنك وفي الأنبوب الآخر2 مل من محلول أحد أملاح الكادميوم. ثم أضف إليهما قطرة فقطرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم حتى تتشكل رواسب بيضاء في كلا الأنبوبين. اكتب معادلات التفاعل بالشكل الجزيئي وبالشكل الشاردي.احتفظ بالناتج للتجارب اللاحقة .

10-2-5- تفاعل هيدروكسيد الزنك وهيدروكسيد الكادميوم مع الحموض:

خذ أنبوبي اختبار وضع في الأول قليلاً من هيدروكسيد الزنك وفي الثاني قليلاً من هيدروكسيد الكادميوم (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 الكادميوم مع الأسس:

خذ أنبوبي اختبار وضع في الأول قليلاً من هيدروكسيد الزنك وفي الثاني قليلاً من هيدروكسيد الكادميوم. 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 الكادميوم بالشكل الجزيئي وبالشكل الشاردي. علماً أن العدد التساندي للزنك هو 4 والعدد التساندي للكادميوم هو 6.

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

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

10-2-8- تحضير كبريت الزنك وكبريت الكادميوم:

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

10-2-9- تفاعل كبريت الزنك وكبريت الكادميوم مع الحموض

- تفاعل كبريت الزنك وكبريت الكادميوم 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 الكادميوم، ثم أضف إليه 2-3 نقاط من حمض كلور الماء المركز. ماذا يحدث في كلا الأنبوبين؟ اكتب معادلات التفاعل.

- تفاعل كبريت الزنك وكبريت الكادميوم مع حمض الآزوت:

خذ أنبوبي اختبار وضع في كل منهما وعلى التوالي: 1 غ من كبريت الزنك (في الأول) و 1 غ من كبريت الكادميوم (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

$$Hg^{2+} + H_2S \rightarrow HgS + 2H^+$$

مكتبة A to Z