الباب الرابع والعشرون

فلزات تحت المجموعة الثانية

الخارصين والكدميوم والزئبق

تحتوى فلزات هذه المجموعة الفرعة الثانية على زوج من الاليكترونات فى المدار الخارجى لذراتها وثمانية عشر اليكتروناً فى المدار الخارجى قبل الأخير، ويغلب عليها التكافؤ الثنائى على الرغم من أن التكافؤ الأحادى فى حالة الزئبق ذو أهمية واضحه. ودرجة انصهار فلزات هذه المجموعة أقل من درجه انصهار أى مجموعة أخرى ما عدا الفلزات الأقلاء . ومن بين الفلزات الثلاثة يعتبر الخارصين (الزنك) أنشط هذه العناصر أما الزئبق فأقلها نشاطاً .

وبمقارنة هذه العناصر مع عناصر المجموعة الرئيسية نجد أن حجوم أيونات تحت المجموعة صغيرة بالنسبة إلى الشحنات التى تحملها ، ومن ثم فانها تميل بشدة لتكوين أيونات متراكبة كما هو الحال مع فلزات الاتصال التى تتبعها مباشرة فى الترتيب الدورى للعناصر . ومن أهم المتراكبات التى تعطيها متراكبات الهاليد والسيانيد والنوشادر . ويكون عدد الترابط المحورى فى هذه المتراكبات ٤ ، ٦ ، وتكون المتراكبات الرباعية هرمية أما السداسية فعينية .

وإضافة إلى ما سبق نجد أن عناصر المجموعة الفرعية أقل نشاطاً من عناصر المجموعة الرئيسية كما يتضح من تفاعلاتها الكيميائية مع الماء والاحماض وأكسجين الهواء وقدرتها على الحلول محل هيدروجين الحمض ، ومن موضعها فى سلسلة الجهود الكيميائية. وعناصر المجموعة الفرعية

تعطى هيدروكسيدات أضعف من هيدروكسيدات المجموعة الرئيسية، كما أن بعضها متعدد التكافؤ كما فى حالة الخارصين (الزنك) . أما كثافة عناصر المجموعة الفرعية فانها أعلا من كثافة المجموعة الرئيسية . كما أن أكاسيدها يسهل إختزالها بل أن أكسيد الزئبق يتفكك بالتسخين إلى الفلز والاكسجين.

وعلى الرغم من أن الخلافات الواضحة بين عناصر المجموعة الرئيسية والفرعية ، فان هناك بعض الشبه بين الخارصين والكدميوم من ناحية وبين المغنسيوم من ناحية أخرى وذلك من حيث قابلية كبريتاتها للذوبان فى الماء ومن حيث تشابهها بلورياً وكذلك تشابه كبريتاتها المزدوجة مع الأقلاء ، فى التركيب والشكل البلورى مع الأملاح المناظرة للمغنسيوم .

الخارصين (الزنك) خ Zinc Zn

وجودة :

يعتبر بلند الخارصين أو السفالريت Zn S الخام الرئيسى للزنك ، ويوجد الخارصين فى الطبيعه أيضا على هيئة أكسيد أو كربونات أو على هيئة مخلوط من الزنك والحديد والمنجنيز ، والفلز واسع الانتشار فى الطبيعة ويصنع فى كثير من البلدان .

استخلاص الخارصين .

تركز خامات الخارصين الكبريتية بالتعويم ثم تسخن فى الهواء لتحويل الكبريتيد إلى أكسيد :

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

أما خام كربونات الزنك فانه يتحول بسهولة إلى الاكسيد . يختزل

الإكسيد سواء كان مصدره الكربونات أو الكبريتيد بواسطة الفحم فى بوتقة من الطوب الحرارى فيتقطر الفلز كلما تكون بالاختزال ثم يكثف . ويحتوى الزنك الناتج على شوائب من الكدميوم ، والحديد والرصاص والزرنيخ ، ويمكن تنقيته من هذه الشوائب بالتقطير .

ويمكن تحضير الخارصين بطريقة التحليل الكهربائى . فعندما يسخن الكبريتيد فى الهواء يتأكسد جزئياً إلى كبريتات وجزئياً إلى أكسيد يذاب الناتج فى حمض الكبريتيك فنحصل على محلول كبريتات الخارصين بالإضافه إلى كبريتات الفلزات الاخرى يعالج المحلول بمسحوق الخارصين لترسيب العناصر قليلة النشاط مثل النحاس والزرنيخ والانتيمون . بعد ذلك يؤكسد الحديد إن وجد بإمرار تيار من الهواء فى المحلول ثم يرسب الحديد والمنجنيز بواسطة الجير . وبعد تنقية المحلول على هذا النحو يحلل كهربائياً حيث يترسب الخارصين على مهابط من الالومنيوم . ويتكون حمض الكبريتيك أثناء عملية التحليل فيستخدم فى إذابة الخام ويسلخ الخارصين من على أقطاب الالومنيوم بين الحين والحين بعد رفع الاقطاب . وتبلغ نقاوه الخارصين المحضر بالتحليل الكهربائى ٩٥ر٩٩ ٪ ويستخدم جزء كبير منه فى صناعة النحاس الاصفر .

خواص الخارصين واستعمالاته .

الخارصين فلز فضى يتطوس فى الهواء ويتخذ مظهراً رمادياً بزرقة . والفلز صلب وهش عند درجة الحراره العادية ولكنه يصبح ليناً طرياً إذا رفعت درجة الحراره إلى ١٠٠ — ١٥٠° م ويتأكسد الفلز فى الهواء الرطب حيث يتغطى بطبقة واقية متماسكة من كربونات الزنك القاعدية $Zn(OH)_2 ZnCO_3$ التى تحمى الفلز تحتها من استمرار التآكل . وهو يختزل بخار الماء متأكسداً إلى أكسيد خارصين وينتج الهيدروجين . ولا يستطيع

الفلز النقى أن يحل محل هيدروجين الحمض فى الأحماض المخففة نتيجة لتكون طبقة من الهيدروجين على سطح الفلز ، أما الخارصين غير النقى فيتفاعل معه ويتصاعد الهيدروجين وذلك نظراً لتكون مجموعة من الخلايا الجلفانية حيث يذوب الخارصين ويتصاعد الهيدروجين على سطح الشوائب .

ويذوب الخارصين فى القلويات الكاوية مكوناً خارصينات :

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

وتستخدم كميه كبيرة من الخارصين فى صناعة الخلايا الجافة وفى صناعة البرونز والنحاس الأصفر .

ويستخدم نصف الخارصين المستخرج فى العالم فى تغطية الحديد لوقايته من الصدأ ، وترجع الوقاية إلى تكوين طبقة من كربونات الزنك القاعدية على سطح الزنك وكما أن الفلز يحمى الحديد نتيجة لتكوينه خلايا جلفانية مع الحديد وإذا تعرى سطح الحديد ، حيث يذوب الخارصين مصعدياً ، ويتصاعد الهيدروجين على سطح الحديد فيمتنع تآكله .

ويمكن عمل طبقة الخارصين الواقية بطرق مختلفة منها (ا) غمس ألواح الحديد فى مصهور الزنك ، وفى هذه الحاله تتكون سبيكة من الخارصين والحديد عند تلامس الفلزين تغطيها طبقة من الخارصين وتسمى هذه العملية بالجلفنة ، galvanizing ، (ب) تغطية الحديد بمسحوق الزنك وتسخينه إلى درجة تسمح بذوبان الخارصين فى سطح الحديد مكوناً سبيكة مقاومة وتسمى هذه العمليه Sheradizing (ح) الترسيب الكهربائى ، وفيه الزنك تكون طبقة الزنك متساوية السمك ، ويمكن التحكم فيه حسب الحاجة ، (د) طريقة الرش ، حيث يرش مصهور الزنك على هيئة رذاذ بقوة كبيرة .

مركبات الخارصين :

اكسيد الخارصين . يحصل على أكسيد الزنك ZnO عندما تحترق أبخرة الخارصين ، أو حينما تحمض خامات الخارصين فى وجود كثرة من الهواء . ويكون الاكسيد أصفر اللون وهو ساخن ، أبيض وهو بارد . وهو يستخدم فى إنتاج بوية تسمى بأبيض الزنك ، الذى لا يسود لونه فى وجود كبريتيد الهيدروجين لأن كبريتيد الخارصين أبيض اللون ، كما يستخدم فى صناعة إطارات العربات وغيرها من الأدوات للطاط ، وفى تحضير بعض المواد الطبية .

هيدروكسيد الخارصين. $Zn(OH)_2$ يتكون كراسب أبيض جيلاتينى عندما يضاف هيدروكسيد قلى إلى محلول ملح خارصين :

$$Zn^{++} + 2\,OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$$

والهيدروكسيد متردد الخواص ، يذوب فى كثرة من القلوى مكوناً أيون الزنكات كما يذوب فى الأحماض مكوناً أيونات الزنك :

$$Zn(OH)_2 + 2\,OH^- \rightarrow (Zn(OH)_4)^-$$

$$Zn(OH)_2 + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{++} + 2\,H_2O$$

ويذوب هيدروكسيد الخارصين فى المحلول المائى للنشادر مكوناً هيدروكسيد الخارصين رباعى الأمين :

$$Zn(OH)_2 + 4\,NH_3 \rightarrow (Zn(NH_3)_4)^{++} + 2\,OH^-$$

كلوريد الخارصين . عندما يتفاعل الخارصين مع الكلور يتكون كلوريد

الخارصين اللامائى ، $Zn\ Cl_2$ ، على هيئة جسم صلب متميع . وهو يحضر أيضاً باذابة الفلز أو الاكسيد أو الكربونات فى حمض الهيدروكلوريك وتبخير المحلول حتى الجفاف ، ثم صهر للتخلص من الآثار النهائية للرطوبة ، وصبه على هيئة عصى . ويستخدم الملح اللامائى كمجفف فى التفاعلات العضوية . وتحاليل كلوريد الخارصين حامضية التأثير نتيجة للتميؤ ، ولذلك يستخدم مخلوط منه مع كلوريد الامونيوم لإزالة الاكسيد عن سطح الفلزات قبل اللحام . وتذيب المحاليل المركزة من كلوريد الخارصين السليلوز مكونة كتلة جيلاتينية يمكن صبها فى قوالب وتصنع منه لوحات للكتبة fireboard ، ويستخدم كلوريد الخارصين فى حفظ الخشب لانه يكون طبقة جيلاتينية واقية على سطحه تقتل الكائنات الحية التى تؤثر فيه . ونظراً لان مركبات الخارصين سامة فيجب تداولها بحرص . وتعالج حالات التسمم بكربونات الصوديوم أو اللبن أو بياض البيض . ويذوب أكسيد الزنك فى محلول مركز من كلوريد الخارصين معطياً كلوريد الخارصين القاعدى Zn_2OCl_2 يشك على هيئة كتلة صلبة تستخدم كأسمنت .

كبريتات الخارصين ، تتكون كبريتات الخارصين بكميات كبيرة باحراق كبريتيد الخارصين عند درجة حرارة منخفضة :

$$ZnS + 2\,O_2 \rightarrow ZnSO_4$$

ويستخلص الناتج بالماء ، ثم يبلور ليعطى بلورات من سباعى الهيدرات $ZnSO_4 . 7\ N_2O$. وتستخدم كبريتات الخارصين خاصة فى إنتاج بوية بيضاء تسمى بالليثوفون وهى مخلوط من كبريتات الباريوم وكبريتيد الزنك وتحضر تبعاً للتفاعل :

$$BaS + Zn^{++} + SO_4^{--} \rightarrow BaSO_4 + ZnS$$

كبريتيد الخارصين : يوجد فى الطبيعة كأحد خامات الخارصين ويحضر فى المعمل باضافة كبريتيد الأمونيوم إلى محلول ملح خارصين وهو لا يذوب فى حمض الخليك ولكنه يذوب بسهولة فى الأحماض القوية كالهيدروكلوريك والكبريتيك .

$$ZnS + 2\,H^- \rightarrow Zn^{--} + H_2S$$

ويستخدم الكبريتيد كبوية بيضاء إما وحده أو مخلوطاً مع أكسيد الزنك.

خواص الخارصين ذات الاهمية التحليلية :

محاليل أيونات الزنك عديمة اللون ، ويذوب كلوريد الخارصين فى الماء ، أما كبريتيد الخارصين فيذوب فى الأحماض المخففة ولا يذوب فى المحاليل القلوية . ويترسب الهيدروكسيد أبيض اللون بواسطة النشادر والقلويات ويذوب فى الزيادة من المرسب .

الكدميوم كد Cadmium

وجوده : يوجد الفلز على هيئة معدن الجرينوكيت CdS كما يوجد بكميات صغيرة فى بعض خامات الخارصين ولذلك يحضر أغلب الكدميوم من عمليات تحضير الخارصين .

استخلاصه وخواصه :

عند استخلاص الخارصين ، يختزل الكدميوم الذى يوجد معه ، ولما كان الكدميوم أكثر تطايراً (درجة غليانه ٧٧٨°م) عن الخارصين

(درجة غليانه ٩٣٠°م) فانه يمكن فصلهما بالتقطير التجزيئى ، كما يمكن فصلهما بالتحليل الكهربائى نظراً لاختلاف جهديهما الكهربائيين فالكدميوم (جهده ـ ٤٠٠ فولت) أقل نشاطاً من الخارصين (جهده — ٧٦٠ فولت) ويترسب عند جهد منخفض .

ويستخدم الجزء الأكبر من الكدميوم فى الطلاء الكهربائى للحديد والصلب لحمايته من التآكل . ويحتوى حمام الترسيب على أيونات السيانيد المتراكبة $Cd(CN)_4^{--}$). ويحضر المحلول بخلط سيانيد الكدميوم مع سيانيد الصوديوم . ويمكن تمثيل التفاعل للهبطى هكذا :

$$(Cd\ (CN)_4)^{--} + 2e^- \rightarrow Cd + 4CN^-$$

وتمتاز طبقات الطلاء بالكدميوم بأنها أكثر مقاومة للتآكل وأنها يمكن لحامها بسهولة ، ولها مظهر أكثر جذابية من طبقات الخارصين .

ويستخدم الكدميوم فى عمل كثير من السبائك ، بعضها سهل الانصهار مثل فلزوود Wood's Metal ، والبعض الآخر ينصهر عند درجة حرارة عالية. ويستخدم ملغم الكدميوم وكبريتات الكدميوم فى خلية وستون القياسية . وتستخدم قضبان من الكدميوم فى المفاعلات النووية لامتصاص النيوترونات والتحكم فى التفاعلات السلسلية فى كومة التفاعل الذرى .

خواص الكدميوم ومركباته

الكدميوم فلز أبيض فضى متبلور يشبه الخارصين ، وهو لا يتأثر إلا قليلا بالهواء أو الماء عند درجة الحرارة العادية ولذلك فانه يستخدم فى وقاية الفلزات الأخرى . ويذوب الكدميوم ببطء فى المحاليل متوسطة

التخفيف لحمض الهيدروكلوريك والكبريتيك مع تصاعد الهيدروجين ، ويذوب فى حمض النتريك حيث تتصاعد أكاسيد النتروجين .

ويتكون أكسيد الكدميوم على هيئة جسم صلب بنى عندما يحترق الكدميوم فى الهواء . وتتفاعل أملاح الكدميوم مع هيدروكسيدات الأقلاء مكونة هيدركسيدالكدميوم الذى يذوب فى محاليل النشادر لتعطى للتراكب $Cd(NH_3)_4^{++}$. ومحاليل هاليدات الكدميوم ضعيفة التوصيل الكهرباء فكلوريد الكدميوم يذوب على هيئة جزيئات تساهمية تتأين تأيناً ضعيفا فى المحلول . وهى تتحول جميعها إلى الأيون المتراكب $Cd(Cl)_4^{--}$ فى المحاليل المركزة لأيونات الهاليد . ويتكون كبريتيد الكدميوم على هيئة راسب أصفر زاه بتأثير كبريتيد الهيدروجين على محاليل أملاح الكدميوم . وهو يستخدم كبوبة تسمى بأصفر الكدميوم. ولاتذوب الكربونات أو الفوسفات أو السيانيد أو الحديد وسيانيد فى الماء ، ولكن جميع مركبات الكدميوم تذوب فى كثرة من أيونات اليوديد مكونة للتراكب CdI_4^{--} . وعلى الرغم من أن قليلا من مركبات الكدميوم الأحادى يعتقد بوجودها مثل Cd_2Cl_3 ، $Cd_2(OH)_2$ ، CdO فان الأدلة القائمة غير مقنعة تماماً .

خواص الكدميوم ذات الاهمية التحليلية :

لايترسب الكدميوم بأيونات الكلوريد ، ولكن الكبريتيد أصفر اللون يترسب بواسطة أيونات الكبريتيد فى المحاليل القلوية والمتعادلة وضعيفة الحموضة . ويذوب الكبريتيد فى الأحماض القوية ولايذوب فى محاليل كبريتيدات الاقلاء . ويرسب هيدروكسيدات الاقلاء هيدروكسيد الكدميوم

الذى يذوب فى محلول النشادر . كما أنه يعطى حديد وسيانيد الكدميوم على هيئة راسب أبيض يستخدم فى الكشف عن الكدميوم $Cd_2(Fe(CN)_6)$.

الزئبق Mercury Hg

وجوده واستخلاصه

يوجد الزئبق أحياناً خالصاً فى الصخور أو على هيئة مملغم مع الفضة والذهب . ولكن أهم خام للزئبق هو السنبار (كبريتيد الزئبق HgS) . ويحضر الفلز بتحميص خام السنبار ، فيتقطر الزئبق من الفرن ويتكثف على هيئة سائل

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

ويؤدى تحميص الخام فى الهواء عادة إلى أكسدة الفلز ، ولكن نظراً لعدم ثبات الأكسيد فانه يتحلل عند درجة حرارة الفرن . ويمكن تنقية الزئبق بالترشيح خلال الشامواه ، والغسيل بحمض النتريك المحتوى على قليل من نترات الزئبقوز ، لأكسدة الشوائب الفلزية ، ثم يقطر بعد ذلك فى جو من الاكسجين للتخلص من الفلزات الاكثر نشاطاً .

خواص الزئبق واستخدامه :

الزئبق فلز أبيض فضى وهو الفلز الوحيد السائل عند درجة الحرارة العادية ، (عدا الجاليوم) ، يتجمد عند — ٣٨٫٨٩ ويغلى عند ٣٦٥٫٩°م ، وهو لا يبلل الزجاج وله معامل تمدد ثابت ، ولذلك يستخدم فى عمل الترمومترات . ونظراً لعدم نشاطه الكيميائى وسهولة حركته ، وارتفاع كثافته وتوصيله الكهربائى ، فانه يستخدم بكثرة فى البارومترات ومضخات

الزئبق ، وتذوب جميع الفلزات أو تنبل بالزئبق فيما عدا الحديد والبلاتين مكونة ملغمات ، وهى ذات فوائد جمة فى الحياة العملية . فملغم الصوديوم يستخدم كعامل مختزل ، وملغم القصدير والفضة والذهب تستخدم فى طب الاسنان ، ويستخدم الزئبق أيضا فى استخلاص الذهب والفضة بطريقة الملغمة . ويستخدم فى مصابيح الزئبق وفيها يشع بخار الزئبق أثناء توصيله ضوءا غنيا بالاشعة فوق النفسجية .

ولا يتأثر الزئبق بالهواء عند درجة حرارة الغرفة ، ولكنه يتأكسد ببطء إذا سخن مكونا أكسيد الزئبقيك HgO الذى يتفكك عند الدرجات الحرارية الاكثر ارتفاعاً . ولما كان الزئبق يقع تحت الهيدروجين فى سلسلة الجهود الكهربائية فانه لا يتأثر بحمض الهيدروكلوريك ولكنه يذوب فى كثرة من حمض النتريك البارد ، وفى حمض الكبريتيك المركز الساخن .

$$3\,Hg + 8\,H^+ + 2\,NO_3^- \rightarrow 3\,Hg^{++} + 2\,NO + 4\,H_2O$$

$$Hg + 2\,H_2SO_4 \rightarrow Hg^{++} + SO_4^{--} + SO_2 + 2\,H_2O$$

ويحول الحمض الزئبق إلى ملح زئبقوز إذا وجدت كثرة من الزئبق ، ويحوله إلى ملح زئبقيك إذا كان العكس .

ويتأثر الزئبق بالهالوجينات مكونا هاليدات ، وبالكبريت مكونا كبريتيد الزئبقيك ، ويطرد الزئبق من محاليل أملاحه بجميع الفلزات ما عدا الذهب والفلزات البلاتنية . ويتملغم سلك من النحاس بسرعة عند غمسة فى محلول مركب زئبقى .

ويعطى الزئبق سلسلتين من المركبات ، تكون حالة التأكسد فيها + ١ ، + ٢ ، وفى كلتا الحالتين يستخدم الزئبق جميع الإلكترونات التكافؤ فى الذرة

لتكوين الروابط . ففى كلوريد الزئبقيك ترتبط ذرتا الكلور برباطين تساهمين مع ذرة الزئبق مكونة جزيئا مستقيما .

ويعطى الزئبق الثنائى مركبات أيونية مع المجموعات شديدة السالبية ، مثل الكبريتات والنترات ، وهى تحتوى على الايون Hg^{++} . وفى سلسلة أملاح الزئبقوز يستخدم اليكترون من كل ذرة من ذرتى الزئبق فى تكوين رابطة بين ذرتى الزئبق ، وفيما يلى تركيب جزىء كلوريد الزئبقوز ذو التركيب المستقيم .

ولا يؤثر التساهم المتساوى للذرتين عند تكوين الزوج الاليكترونى على حالة التأكسد الاحادى لكل ذرة ، ولكن التساهم غير المتساوى بين كل ذرة من ذرتى الزئبق وذرة الكلور سالبة التكهرب يعطى كل ذرة حالة تأكسد $= +1$ ، فاذا ما فقد هذا الاليكترون من كل ذرة بانتقالة إلى أيون النترات مثلا ، تكون أيون الزئبقوز المزدوج $Hg^{+}—Hg^{+}$.

وأيون الزئبقوز المزدوج Hg_2^{++} هو أحد الايونات المعروفه التى تحتوى على رابطة فلزية ، وقد أكدت الادلة المختلفة ، الطبيعة المزدوجة لهذا الايون ، فمثلا وضحت دراسات الاشعة السينية وجود الرابطة Hg Hg كما بينت الدرسات المغنطيسية أن المحاليل المحتوية على الزئبق الاحادى ليست مغناطيسية الخواص بمعنى أنها لاتحتوى على اليكترونات غير مزدوجة كما

قد يكون إذا احتوى المحلول على أيونات Hg^+ وهى تشتمل على عدد فردى من الـيكترونات ، أما الأيوم $Hg^+ — Hg^+$ فيحتوى على عدد زوجى من الألـيكترونات ويفترض وجودها جميعاً على هيئة أزواج من الألـيكترونات

مركبات الزئبقوز Mercurous Compounds

كلوريد الزئبقوز : مركب أبيض اللون ، متبلور . يستخدم فى ترسيب أيونات الزئبقوز فى المجموعة الأولى التحليلية .

$$Hg_2^{--} + 2\,Cl^- \rightarrow Hg_2\,Cl_2$$

وهو يصنع بتسخين مخلوط من كبريتـــات الزئبقيك والزئبق وكلوريد الصوديوم :

$$HgSO_4 + Hg + 2\,NaCl \rightarrow Hg_2Cl_2 + Na_2SO_4$$

ويتسامى كلوريد الزئبقوز من مخلوط التفاعل نظرا لتطايره .

وإذا عرض كلوريد الزئبقوز للضوء فـــانه يتفكك إلى زئبق وكلوريد زئبقيك ولذلك يجب تخزينـه فى زجاجات عنبرية اللون . وهـو يستخدم فى الطب تحت اسم كالوميل .

نترات الزئبقوز : عندما يذوب الزئبق فى حمض النتريك المخفف البارد تتكون نترات الزئبقوز ، وترجع أهميته إلى أنه الملح الوحيـــد للزئبق الأحادى الذى يذوب فى الماء وهو يتميأ فى المحلول المـــائى مكونا نترات الزئبقوز القاعدية .

$$Hg_2\,(NO_3)_2 + H_2O \rightleftharpoons Hg_2\,(OH)\,NO_3 + H^+ + NO_3^-$$

وتتأكسد محاليل نترات الزئبقوز عند تعرضهـــا للهواء إلى نترات الزئبقيك ، ويمكن منع تراكم أيونات الزئبقيك Hg^{++} بوضع قليل من فلز الزئبق ، ليختزل أيونات الزئبقيك المتكونة .

كبريتيد الزئبقوز : وهو مركب غير ثابت ينحل فى الحال إلى كبريتيد الزئبقيك وفلز الزئبق ، ويحضر بامرار كبريتيد الهيدروجين خلال محلول يحتوى على أيونات الزئبقوز .

المركبات النشادرية : يتفاعل المحلول المائى للنشادر مع كلوريد الزئبقوز فى تفاعل تأكسد — اختزال لتكوين فلز الزئبق وملح مترا كب يحتوى على الزئبق ثنائى التكافؤ يعرف بأميدو كلوريد الزئبقيك وهو أبيض اللون :

$$Hg_2Cl_2 + 2\,NH_3 \rightarrow Hg + HgNH_2Cl + NH_4^+ + Cl^-$$

ويستفاد من تكون اللون الاسود الناتج عن انفصال الزئبق فى هذا التفاعل فى الكشف عن أملاح الزئبقوز .

اكسيد الزئبقوز : وهو يترسب على هيئة راسب أسود يتفكك إلى فلز الزئبق وأكسيد الزئبقيك ، عند معالجة نترات الزئبقوز بهيدروكسيد قلى

وتختزل أيونات الكلوروستنيت أمـــلاح الزئبقوز إلى فلز الزئبق ، وتستخدم هذه الخاصية فى الكشف عن هذه الايونات :

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_3^- + Cl^- \rightarrow 2\,Hg + SnCl_6^{--}$$

مركبات الزئبقيك Mercuric Compounds

اكسيد الزئبقيك : إذا أضيفت قاعدة قوية إلى محلول زئبقيك ترسب أكسيد الزئبقيك ، الذى يكون أصفر اللون إذا حدث الترسيب على البارد ،

وأحمر إذا ترسب من المحاليل الساخنة ، ويعتقد أن تغير اللون راجـــع إلى درجة السحق (حجم الدقائق) . لان التركيب البلورى للصورتين واحد . أما هيدروكسيد الزئبق فإنه غير ثابت لانه يفقد مائه متحولا إلى الاكسيد .

كلوريد الزئبقيك : يتكون بتسخين الفلز فى تيار من الكلور ، أو بمعالجة الفلز بالماء الملكى ، ويحضر فى التجارة بتسخين كبريتات الزئبقيك مع كلوريد الصوديوم ، فيتسامى كلوريد الزئبقيك من مخلوط التفاعل :

$$2\ NaCl + HgSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + HgCl_2$$

وتستخدم المحاليل المخففه منه كمطهر ، وهو متوسط التوبان فى الماء ومحاليله ذات توصيل ضعيف للكهرباء نظراً لضعف تأينها ، وتزداد قابلية التوبان باضافة أيونات الكلوريد ، نتيجـــة لتكوين رباعى كلورو للركورات:

$$HgCl_2 + 2\ Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{--}$$

ويتميأ كلوريد الزئبقيك فى المحلول المائى كما يتفاعل مع النشادر فى تفاعلات متشابهة هكذا :

$$Cl{-}Hg{-}Cl + 2H_2O \rightarrow Cl{-}Hg{-}OH + H_3O^+ + Cl^-$$

$$Cl{-}Hg{-}Cl + 2NH_3 \rightarrow Cl{-}Hg{-}NH_2 + NH_4^+ + Cl^-$$

ويتكون فى التفاعل مع الماء كلوريد الزئبقيك القاعدى ، أما التفاعل مع النشادر فيعطى أميدو كلوريد الزئبقيك ، وهو مركب أبيض اللون .

وترسب أيونات اليوديد أيونات الزئبقيك على هيئة راسب برتقـــالى

اللون من يوديد الزئبقيك الذى يذوب فى وجود كثرة من أيونات اليوديد مكونا رباعي أيودو للركورات :

$$HgI_2 + 2\ I^- \rightarrow (HgI_4)^{--}$$

كبريتيد الزئبقيك : يترسب بامرار كبريتيد الهيدروجين فى محاليل الزئبقيك ، حتى فى المحاليل شديدة الحموضة ، ويكون الراسب للتكون مع كلوريد الزئبقيك أول الأمر أبيض اللون ، ولكنه يصبح أصفر ثم أحمر وفى النهاية أسود . وصيغة المركب الأبيض $HgCl_2\ 3HgS$ وإذا سخن كبريتيد الزئبقيك فانه يصبح أحمر زاه ، وهو صورة أيسومرية مع الصورة السوداء ويستخدم كدهان تحت اسم فرميليون ، وهو يذوب فى الماء الملكى ويذوب أيضاً فى محاليل كبريتيد الصوديوم فى وجود كثرة من أيونات الهيدروكسيل ، مكونا أيونات الثيومركووات .

$$HgS + S^{--} \rightarrow HgS_2^{--}$$

فلمينات الزئبقيك : وهو مركب مفرقع يتكون بتفاعل حمض النتريك مع الزئبق فى وجود الكحول ، ونظراً لأنه ينفجر عند الصدم فانه يستخدم كمفجر ، ويعتقد أن تركيبه الاليكترونى هو :

$$Hg(:\ddot{O}:N::\ddot{C}:)_2$$

التأثير الفسيولوجى للزئبق

يجب تحاشى استنشاق بخار الزئبق أوملامسته للجلد لانه سم جمعى وأملاحه سامة ، ولكن الكميات الصغيرة جداً منه تستخدم كدواء ،

والكمية القاتلة من كلوريد الزئبقيك تبلغ ٢ر— ٤ر٠ جم . وهو يتحد مع الانسجة البروتينية فى الكليتين ويمنعها من ترشيح المواد الضارة فى الدم .

والمواد المضادة للتسمم بالزئبق هى بياض البيض واللبن لان البروتين فيهما يرسب الزئبق فى المعدة .

خواص الزئبق ذات الاهمية التحليلية

أيون الزئبقوز عديم اللون ، ويترسب على هيئة راسب أبيض متبلور بواسطة حمض الهيدركلوريك وهو يتحول بتأثير المحلول المائى للنشادر إلى مخلوط أسود أو رمادى نتيجة لانفصال الزئبق .

وأيون الزئبقيك عديم اللون . يذوب فى حمض الهيدروكلوريك ، ويعطى مع كبريتيد الهيدروجين ، كبريتيد الزئبقيك أسود اللون . وهو عديم الذوبان فى الاحماض ولكنه يذوب فى الماء الملكى وفى مخلوط من حمض الهيدروكلوروز والهيبوكلوروز . كما يذوب فى مخلوط من كبريتيد الصوديوم والصودا الكاوية ، وتستخدم هذه الخاصية فى فصل كبريتيد الزئبق من كبريتيدات الرصاص والنحاس والكدميوم والبزموت لانها لاتعطى أملاحاً كبريتية .

وتختزل أيونات الزئبقوز والزئبقيك بواسطة كلوريد القصديروز ، حيث يتكون راسب رمادى أو أسود فى كلتا الحالتين عند إضافة كثرة من كلوريد القصديروز . ويطرد الزئبق من محاليله بواسطة جميع العناصر التى تسبقه فى سلسلة الجهود الكهربائية كالنحاس مثلا ، فسلك النحاس يتملغم عند وضعه فى محلول ملح للزئبق ويمكن أستخدام هذا التفاعل فى الكشف عن الزئبق .