

# Элементы 12 группы

Лекция 16

# Подгруппа цинка

| 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | <u>12</u> |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----------|
| Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn        |
| Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd        |
| La | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg        |

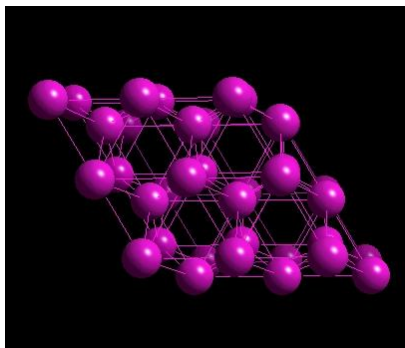
Zn – цинк, Cd – кадмий, Hg – ртуть

# Металлы 12 группы

|              | Zn            | Cd            | Hg                   |
|--------------|---------------|---------------|----------------------|
| Ат. №        | 30            | 48            | 80                   |
| Ат. Масса    | 65.39         | 112.41        | 200.59               |
| Эл. Конф.    | $3d^{10}4s^2$ | $4d^{10}5s^2$ | $4f^{14}5d^{10}6s^2$ |
| R(ат.), пм   | 133           | 154           | 157                  |
| $I_1$ , эВ   | 9.39          | 8.99          | 10.44                |
| $I_2$ , эВ   | 17.96         | 16.91         | 18.76                |
| $\chi$ (A-R) | 1.66          | 1.46          | 1.44                 |
| C.O.         | 2             | (1), 2        | 1, 2, (4)            |

# Свойства металлов

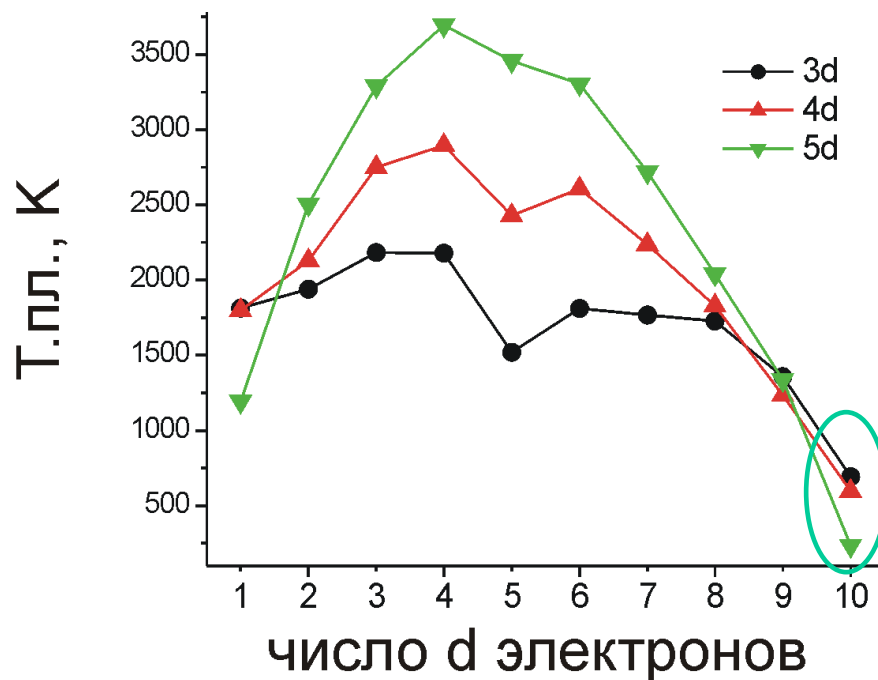
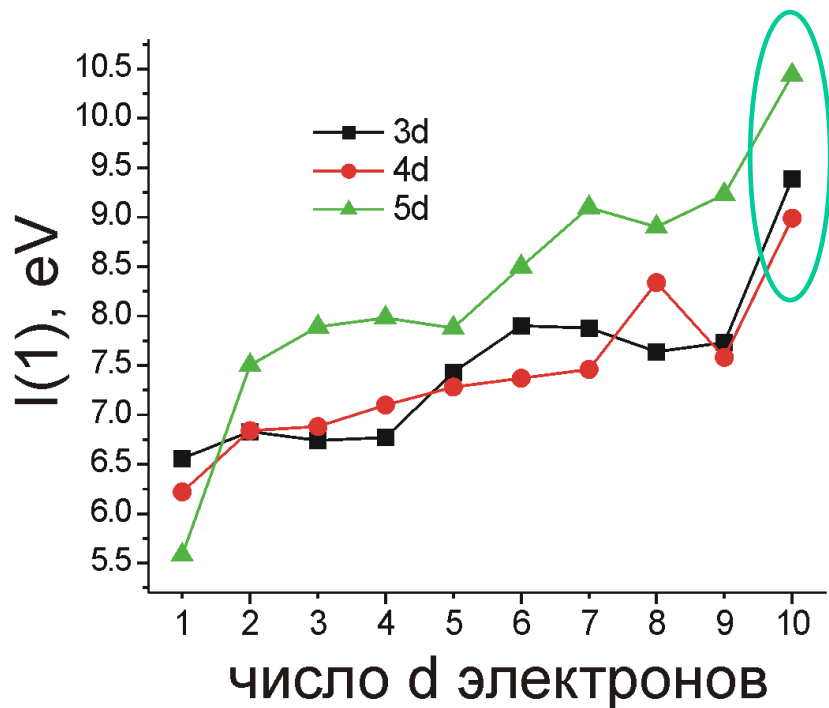
|                                  | Zn    | Cd    | Hg    |
|----------------------------------|-------|-------|-------|
| Т.пл., °С                        | 419   | 321   | −39   |
| Т.кип., °С                       | 906   | 770   | 357   |
| $\Delta_f H^0$ , кДж/моль        | 130.7 | 112.0 | 61.3  |
| $d$ , г/см <sup>3</sup>          | 7.13  | 8.65  | 13.55 |
| $\sigma$ , См/м ( $\cdot 10^6$ ) | 18.2  | 14.7  | 1.1   |
| $E^0(M^{2+}/M^0)$ , В            | −0.76 | −0.40 | +0.84 |



Zn, Cd – искаженная гексагональная структура типа Mg;

Hg – очень сложная структура, основанная на гантелях Hg-Hg, не имеет аналогов

# Особое положение 12 группы в ПС



Металлы 12 группы – промежуточное положение между переходными металлами и p-элементами

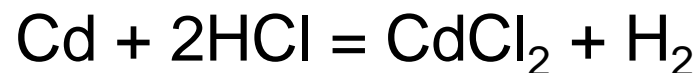
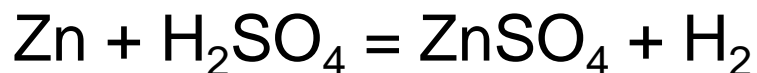
# Реакционная способность Zn, Cd, Hg

1.  $\xrightarrow{\text{Zn} \quad \text{Cd} \quad \text{Hg}}$   
*уменьшение химической активности*

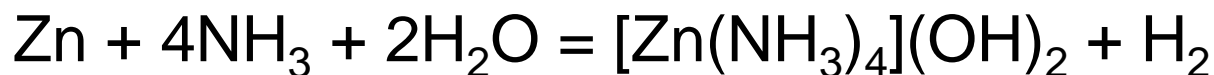
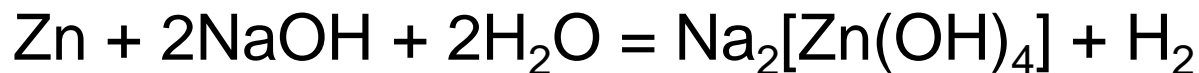
2. Zn, Cd реагируют с O<sub>2</sub>



3. Zn, Cd растворяются в кислотах-неокислителях



4. Zn растворяется с образованием комплексов

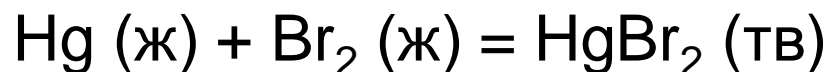
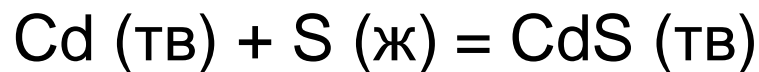
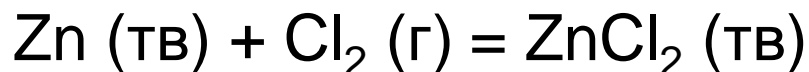


# Реакционная способность Zn, Cd, Hg

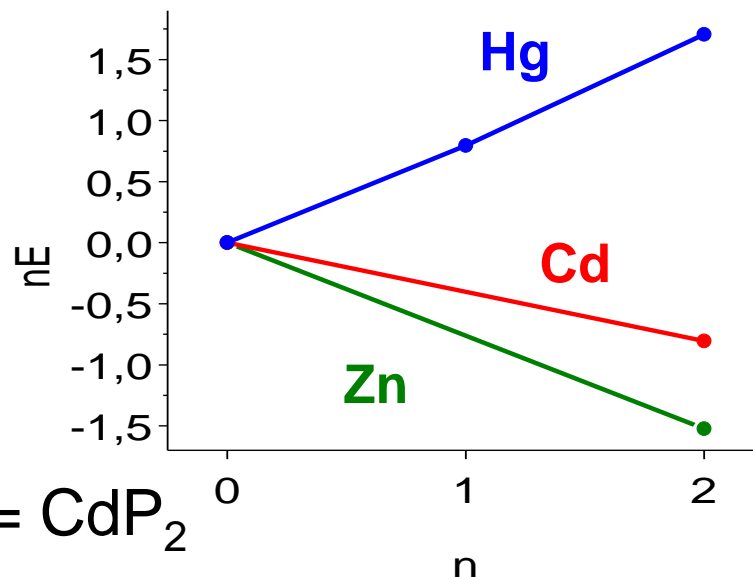
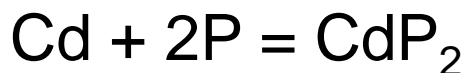
## 5. Zn, Cd, Hg окисляются в кислой среде



## 6. Zn, Cd, Hg реагируют с галогенами, халькогенами, не реагируют с азотом, углеродом и водородом.

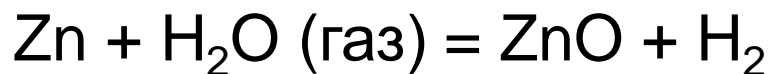


## 7. Zn, Cd реагируют с фосфором

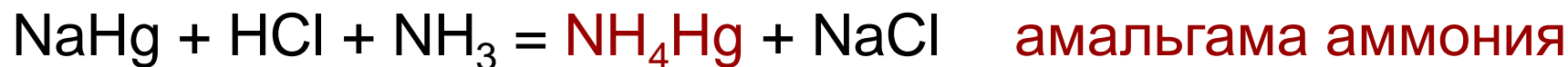
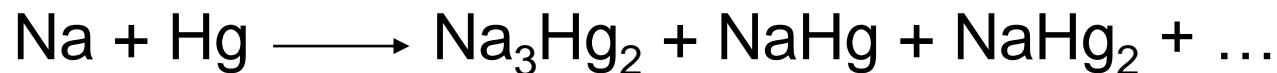


# Реакционная способность Zn, Cd, Hg

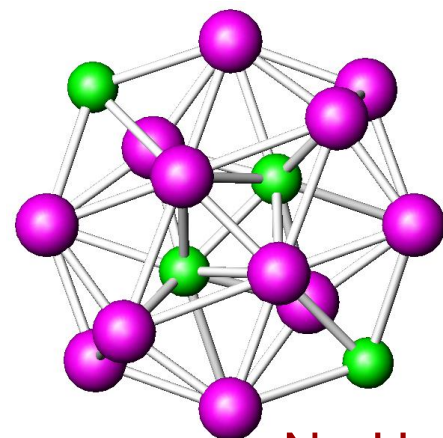
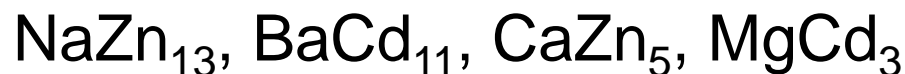
## 8. Zn реагирует с водяным паром



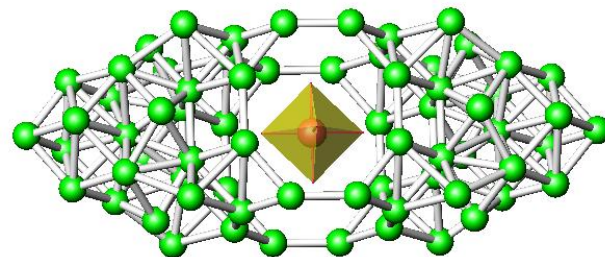
## 9. Hg образует амальгамы



## 10. Zn, Cd образуют аналоги амальгам:



$\text{Na}_3\text{Hg}_2$



$\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Hg}_{22}$



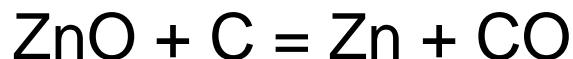
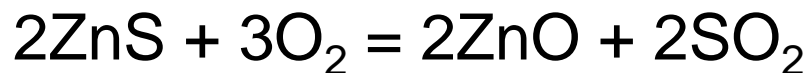
# Получение Zn

1. Zn – распространенный элемент,  $3.3 \cdot 10^{-3}$  ат.%

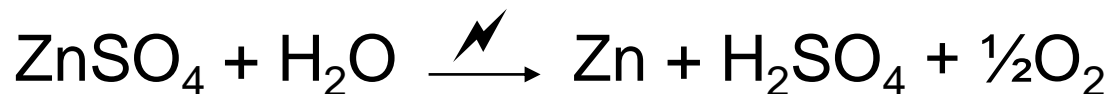
Основные минералы Zn:

ZnS – сфалерит, ZnS – вюртцит,  $\text{ZnCO}_3$  – смитсонит

Основные реакции:



Очистка:



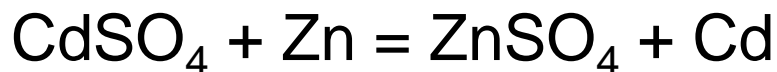
СМИТСОНИТ

# Получение Cd, Hg

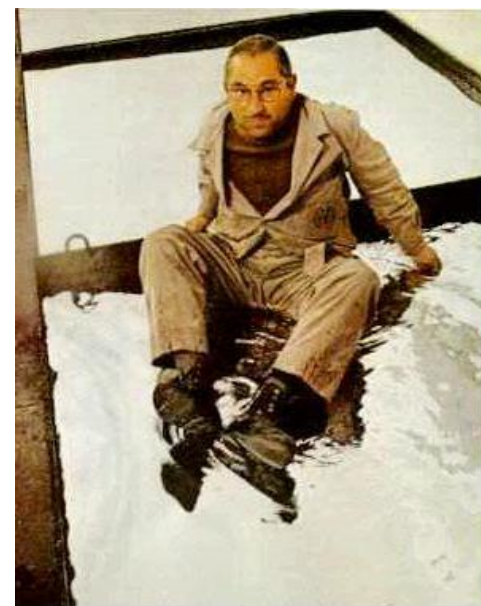
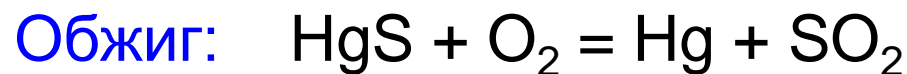
2. Cd не образует значимых собственных минералов

CdS – гринокит, CdCO<sub>3</sub> – отавит

Cd получают из отходов производства Zn,  
если содержание Cd ~ 5 %  
20-25 тыс. тонн Cd ежегодно



3. Основной минерал Hg: HgS – киноварь



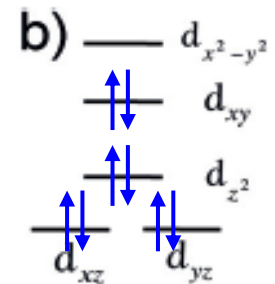
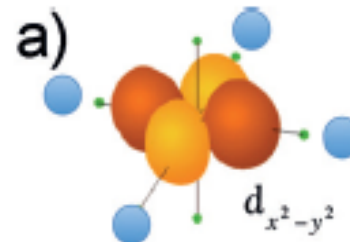
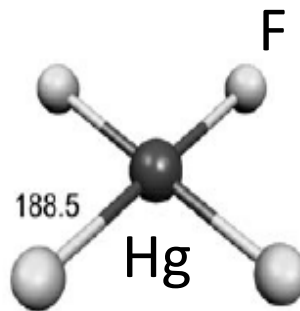
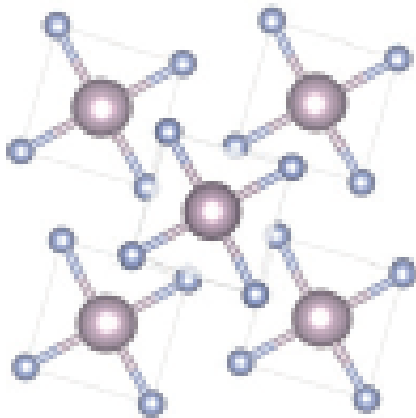
# Применение Zn, Cd, Hg

1. **Zn** оцинковка (45%)
2. **Zn** производство латуни (20%)
3. **Zn** производство красок (15%)
4. **Zn** ZnO в парфюмерии, в пластиках
5. **Zn, Cd** в электронике
6. **Zn, Cd, Hg** гальванические элементы, лампы, электроды
7. **Zn** катализаторы
8. **Cd** припой, легкоплавкие сплавы
9. **Hg** в химической промышленности



# Высшие с.о. Zn, Cd, Hg

1.  $\text{HgF}_4$ : единственное соединение с  $\text{M}^{n+}$ , где  $n > 2$



$\text{Hg}^{4+}$ :  $d^8$

2. Согласно расчетам  $\text{M}^{3+}$  и  $\text{M}^{4+}$  (кроме  $\text{Hg}^{4+}$ ) не должны существовать

# Оксиды Zn, Cd, Hg (II)

ZnO

CdO

HgO

белый, желтеет  
при нагревании

коричневый

желтый или  
красный

Т.пл., °C

1950

1175

400

$\Delta_f G^0_{298}$   
кДж/моль

−320.7

−229.3

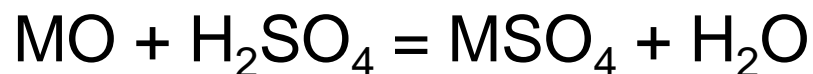
−58.4

Структура

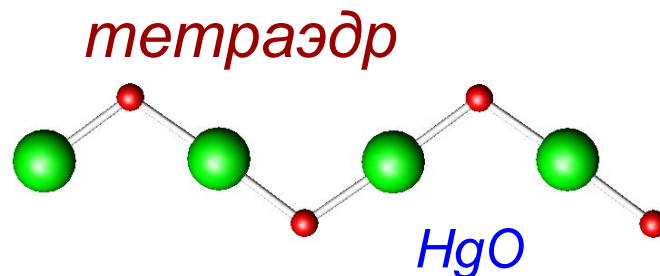
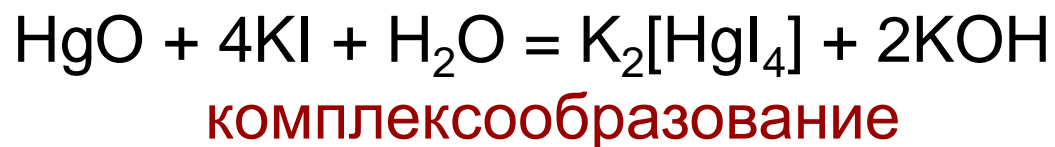
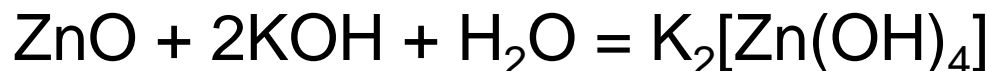
ZnS (w)  
к.ч. = 4

NaCl  
к.ч. = 6

цепочечная  
к.ч. = 2

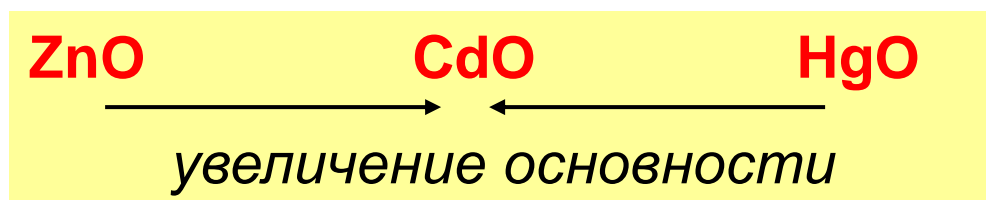
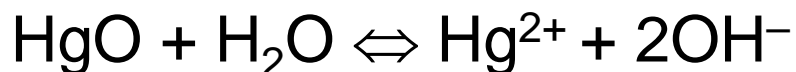
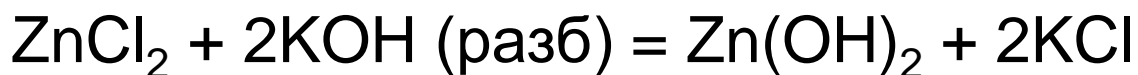


M = Zn, Cd, Hg



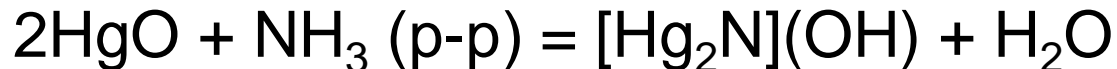
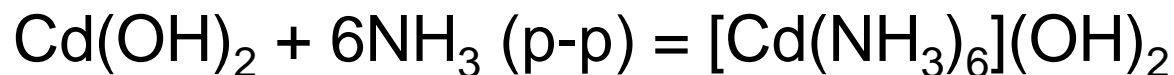
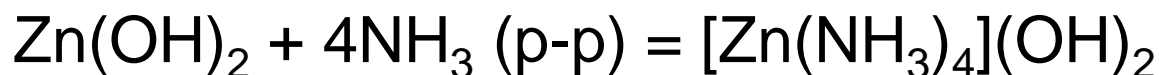
# Оксиды и гидроксиды Zn, Cd, Hg (II)

## 1. Кислотно-основные свойства

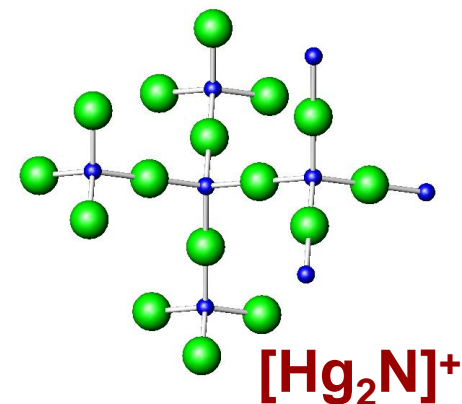


| $pK_b$            |              |
|-------------------|--------------|
| $\text{Zn(OH)}_2$ | 5.1          |
| $\text{Cd(OH)}_2$ | 3.0          |
| $\text{HgO}$      | $\approx 11$ |

## 2. Растворение в аммиаке



**основание Миллона, к.ч. = 2**



**к.ч. = 4**

**к.ч. = 6**

# Галогениды Zn, Cd, Hg (II)



Т.пл. 875 °С

К.ч. = 6



Т.пл. 1072 °С

К.ч. = 8



Т.пл. 645 °С

К.ч. = 8



Т.пл. 326 °С

К.ч. = 4



Т.пл. 568 °С

К.ч. = 6



Т.пл. 280 °С

К.ч. = 2



Т.пл. 394 °С

К.ч. = 4



Т.пл. 567 °С

К.ч. = 6



Т.пл. 238 °С

К.ч. = 2



Т.пл. 446 °С

К.ч. = 4



Т.пл. 388 °С

К.ч. = 6



Т.пл. 259 °С

К.ч. = 2, 4 или 6

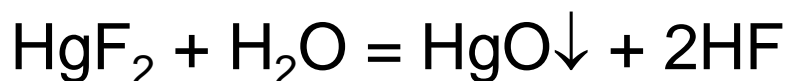
# Соединения Zn, Cd, Hg (II)

## 1. Получение галогенидов

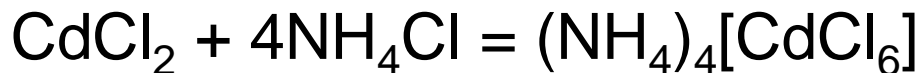


Остальные галогениды получают прямым синтезом

## 2. $\text{ZnF}_2$ , $\text{CdF}_2$ , $\text{HgI}_2$ нерастворимы, $\text{HgF}_2$ гидролизуется



## 3. Комплексные галогениды



октаэдр



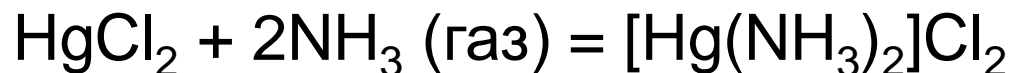
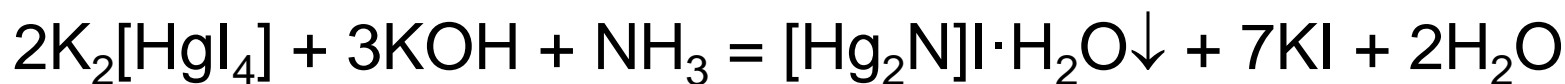
тетраэдр



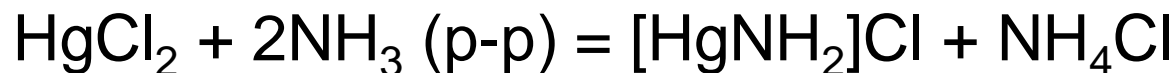


# Соединения Zn, Cd, Hg (II)

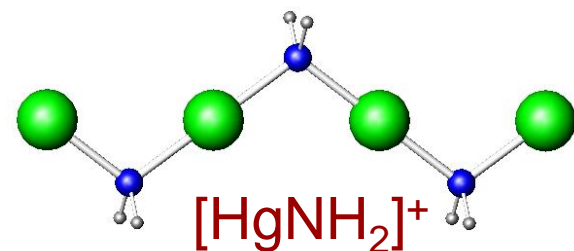
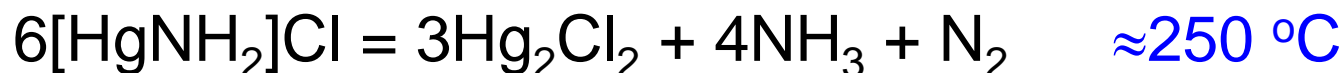
## 4. Азотистые основания ртути



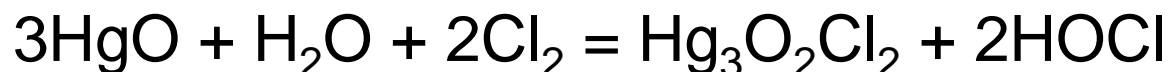
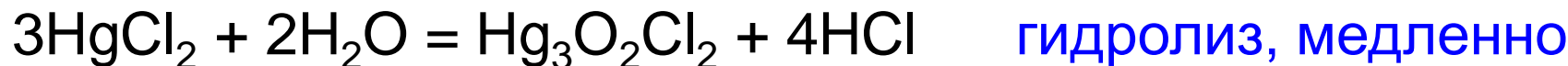
плавкий белый преципитат



неплавкий белый преципитат

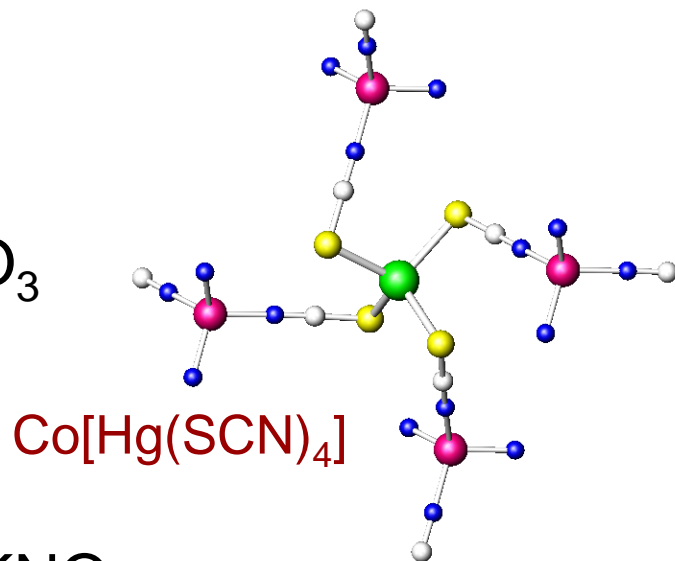
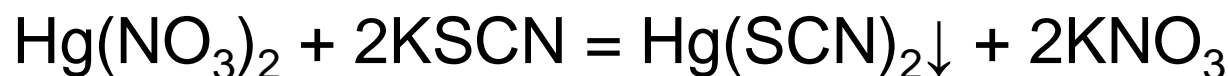
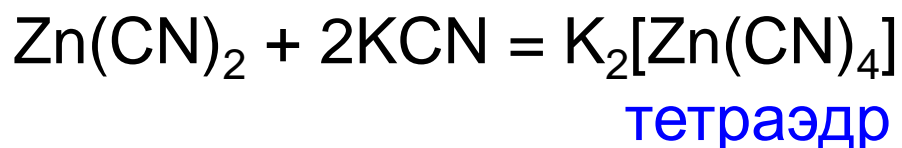
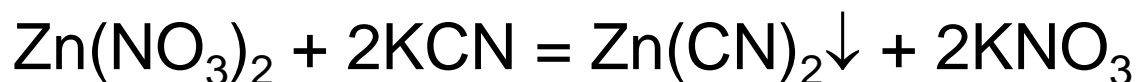


## 5. Оксокомплексы ртути



# Соединения Zn, Cd, Hg (II)

## 6. Циано- и родано-производные



# Сульфиды Zn, Cd, Hg (II)

**ZnS**

белый

ПР =  $10^{-24}$

т.возг. = 1780 °С

к.ч. = 6

**CdS**

желтый

ПР =  $10^{-28}$

т.возг. = 1380 °С

к.ч. = 6

**HgS**

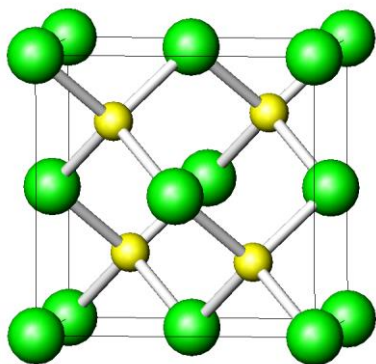
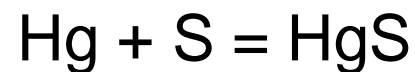
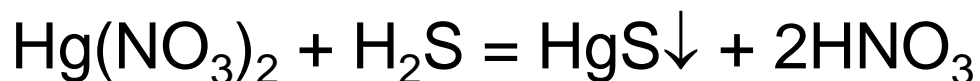
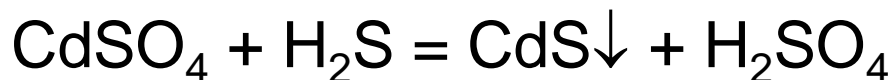
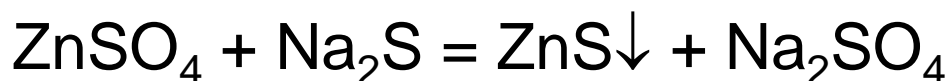
красный, черный

ПР =  $10^{-52}$

т.пл. = 825 °С

к.ч. = 6 или 2

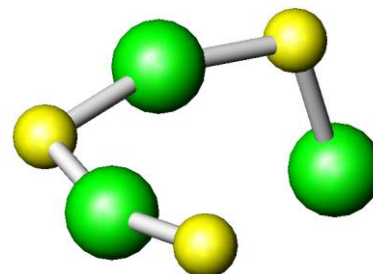
## Получение



**HgS**

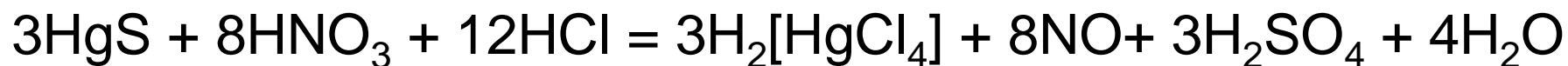
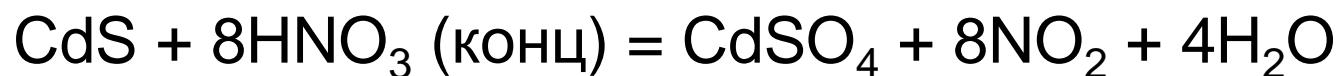
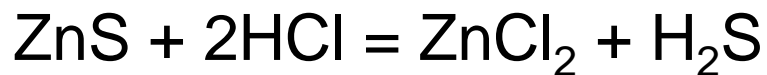
черный

красный

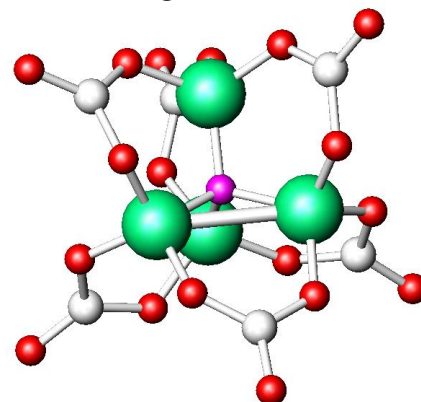
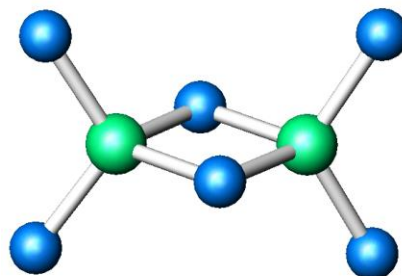
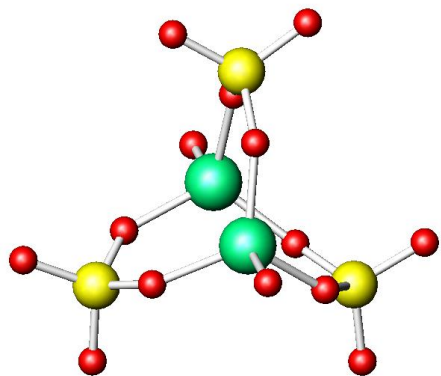
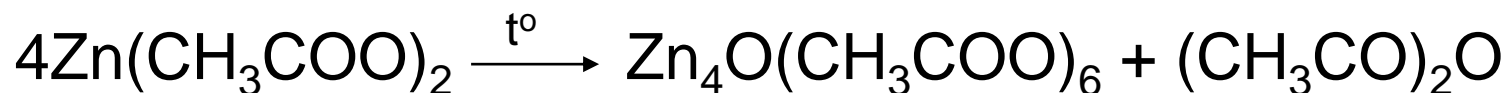


# Соединения Zn, Cd, Hg (II)

## 7. Растворение сульфидов



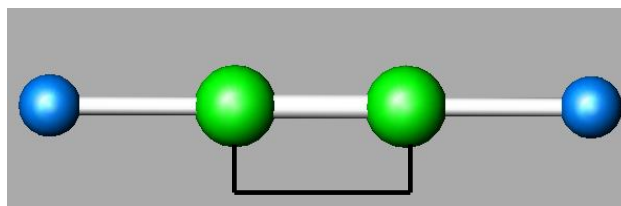
## 8. Полиядерные комплексы Zn, Cd



# Соединения Hg (I)

## 1. Галогениды Hg(I)

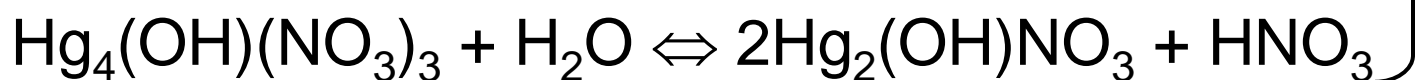
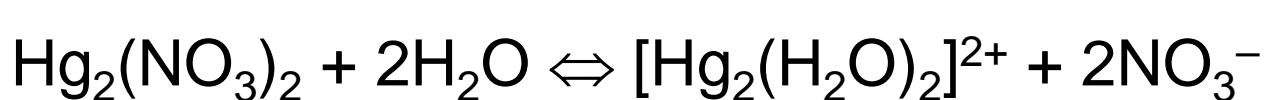
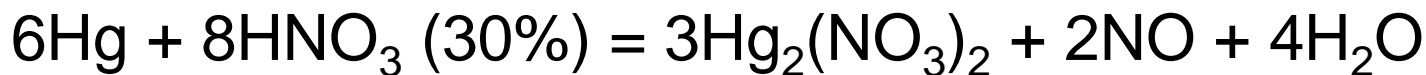
| $\text{Hg}_2\text{F}_2$ | $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ | $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ | $\text{Hg}_2\text{I}_2$ |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| желтый                  | белый                    | белый                    | оранжевый               |
| т.пл. 570 °C            | т.р. 380 °C              | т.р. 340 °C              | т.пл. 290 °C            |
| гидролиз                | $\text{ПР}=10^{-18}$     | $\text{ПР}=10^{-22}$     | $\text{ПР}=10^{-29}$    |
| $d=252$ пм              | $d=253$ пм               | $d=258$ пм               | $d=269$ пм              |



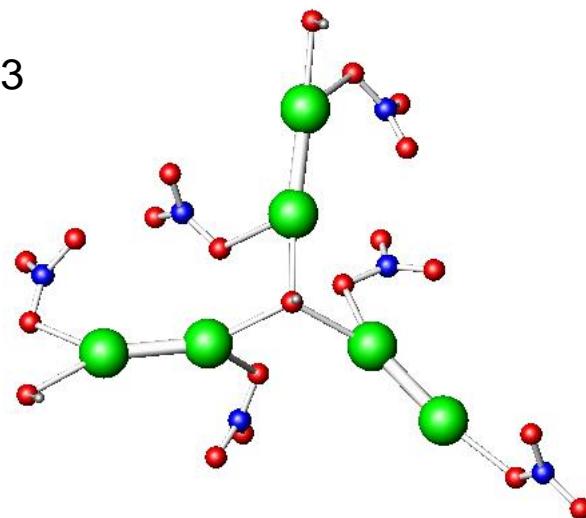
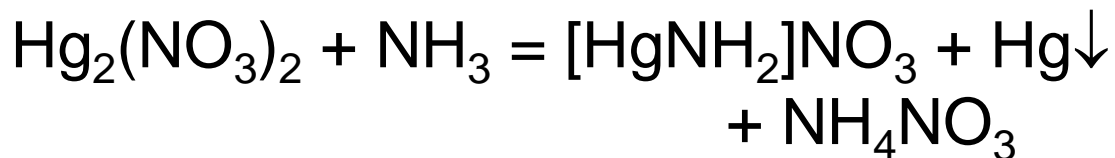
$d(\text{Hg}-\text{Hg})$

# Соединения Hg (I)

2. Соли Hg(I) легко гидролизуются. Нитрат растворим



гидролиз



# Соединения Hg (I)

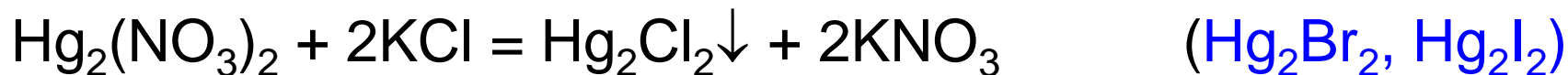
3. Диспропорционирование  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0$

$$K = 1.14 \cdot 10^{-2}$$

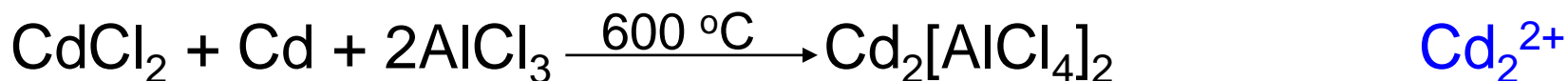
4. Оксид Hg(I) неустойчив



5. Получение и разложение галогенидов

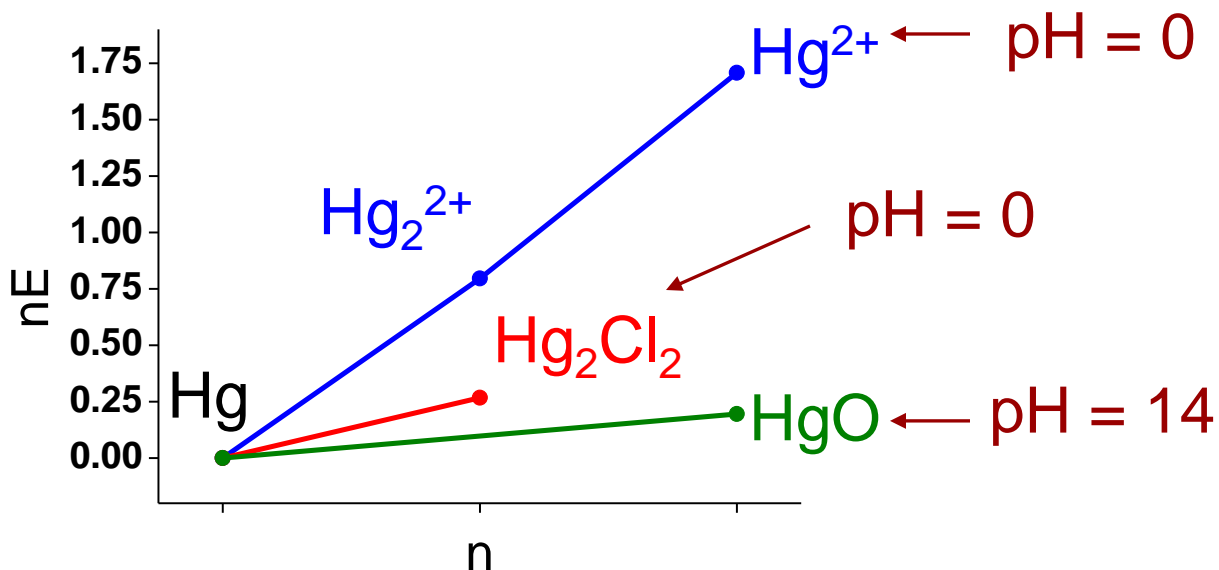
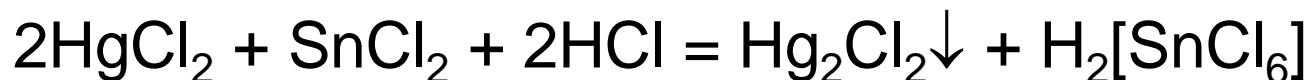
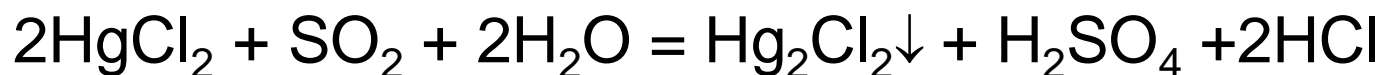


6. Соединения Cd(I) неустойчивы



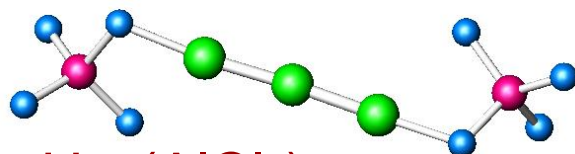
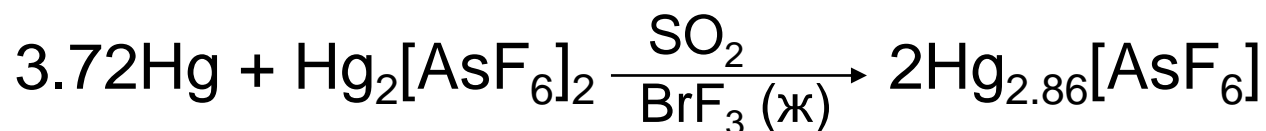
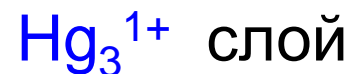
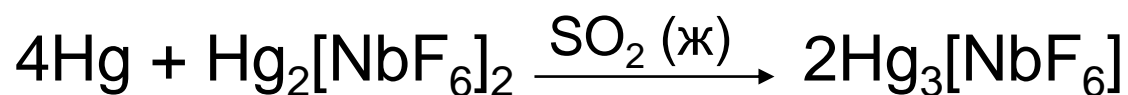
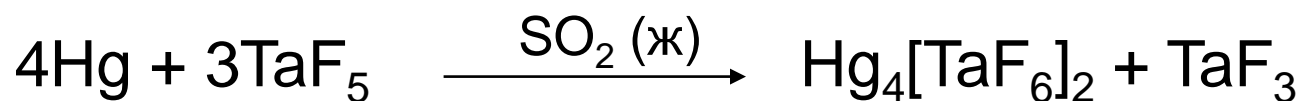
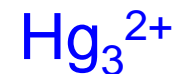
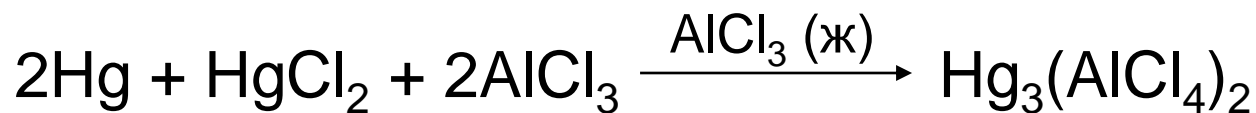
# Окислительная способность Hg(I,II)

Соединения Hg(I), Hg(II) окислители в кислой среде

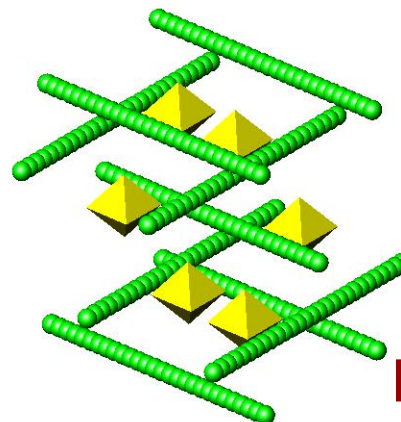
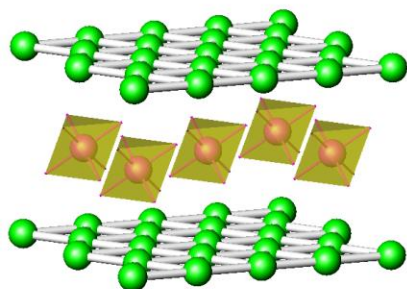
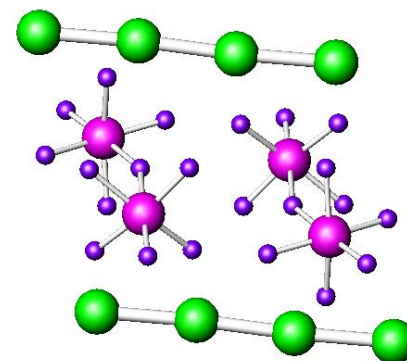




# Низшие с.о. Hg



$d(\text{Hg-Hg}) = 259-262 \text{ нм}$



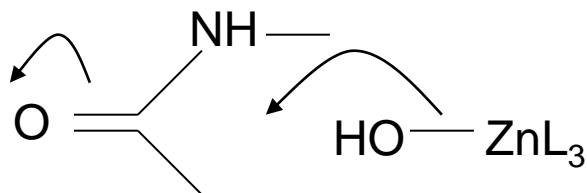
# Биологическая роль Zn

Zn входит в состав большого числа ферментов:  
карбоксипептидаза, карбоангидраза, фосфатаза,  $\beta$ -  
лактамаза, алкоголь-дегидрогеназа

Основная роль: катализ кислотно-основных превращений

Основные механизмы:

1) Гидроксидный



2) Карбонильный

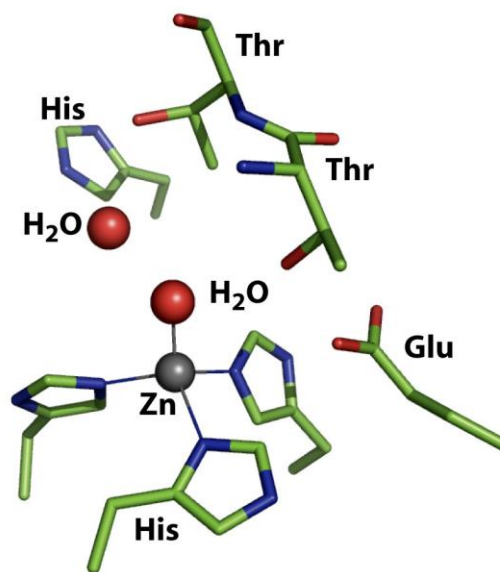
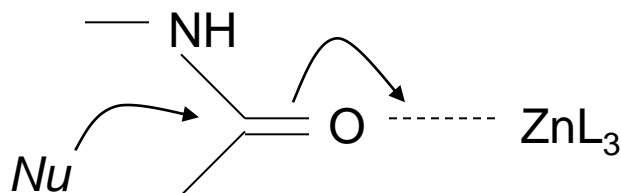


Figure 26-26  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

*карбоангидраза*

# Тенденции в 12 группе

1. Элементы и их соединения проявляют свойства промежуточные между переходными металлами и р-металлами.
2. Свойства Zn и Cd похожи. Особенности химии Hg следуют из свойств  $6s^2$  электронной пары, аналогично Au, Tl, Pb, Bi.
3. Высшая с.о. наиболее устойчива для Zn, Cd, Hg; она соответствует числу валентных s-электронов. Вниз по группе увеличивается устойчивость с.о. +1.
4. Кисотно-основные свойства изменяются немонотонно,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  – наиболее сильное основание.
5. Типичные координационные числа изменяются от 4 (Zn) до 6 (Cd) и до 2 (Hg). Вниз по группе увеличивается устойчивость комплексов с донорными лигандами N, S, Br, I.