

# Элементы 12 группы

Лекция 16

# Подгруппа цинка

3      4      5      6      7      8      9      10     11    12

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

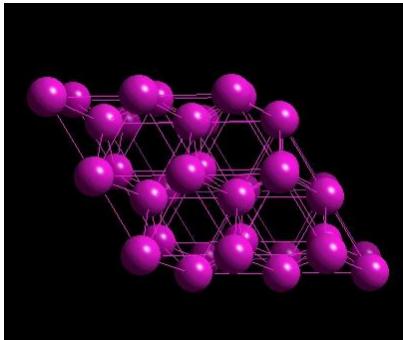
Zn – цинк, Cd – кадмий, Hg – ртуть

# 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 <sub>1</sub> , эВ	9.39	8.99	10.44
I <sub>2</sub> , эВ	17.96	16.91	18.76
χ(A-R)	1.66	1.46	1.44
C.O.	2	(1), 2	1, 2, (4)

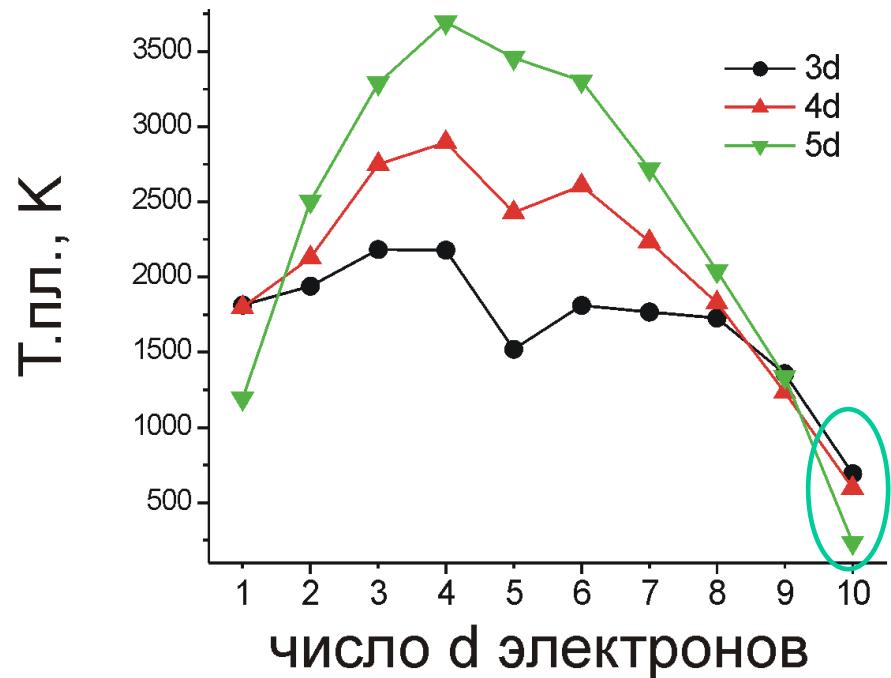
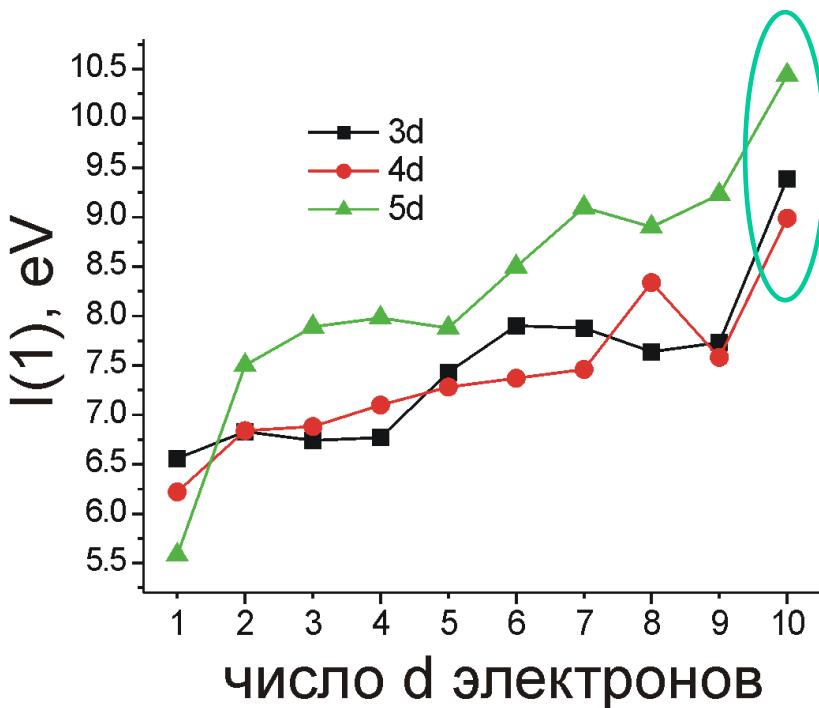
# Свойства металлов

	Zn	Cd	Hg
Т.пл., °C	419	321	-39
Т.кип., °C	906	770	357
$\Delta_v H^0$ , 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 гантелиах Hg-Hg, не имеет аналогов

# Особое положение 12 группы в ПС



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

# Реакционная способность Zn, Cd, Hg

1.  *уменьшение химической активности*

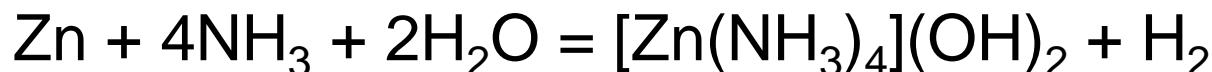
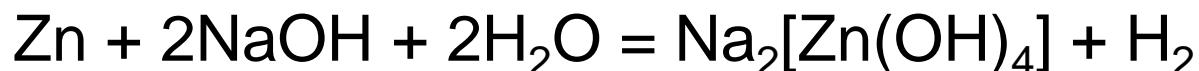
2. Zn, Cd реагируют с O<sub>2</sub>



3. Zn, Cd растворяются в кислотах-неокислителях



4. Zn растворяется с образованием комплексов



# Реакционная способность Zn, Cd, Hg

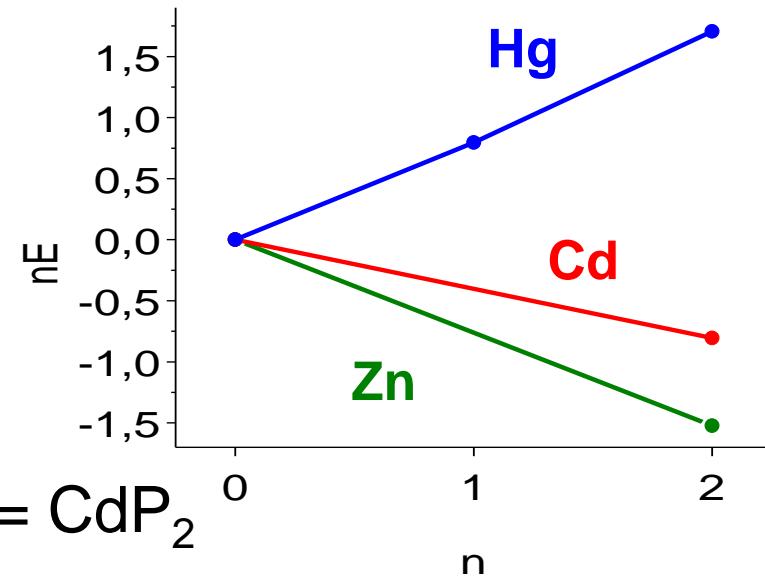
5. Zn, Cd, Hg окисляются в кислой среде



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

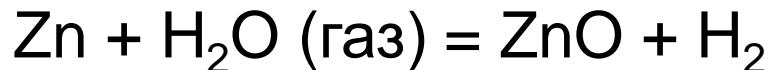


7. Zn, Cd реагируют с фосфором

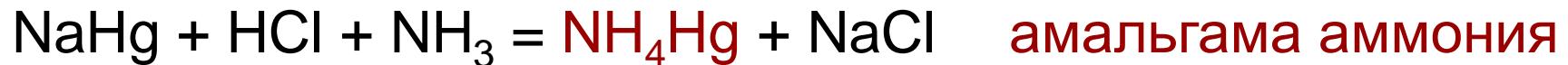
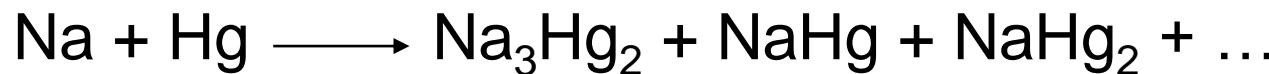


# Реакционная способность Zn, Cd, Hg

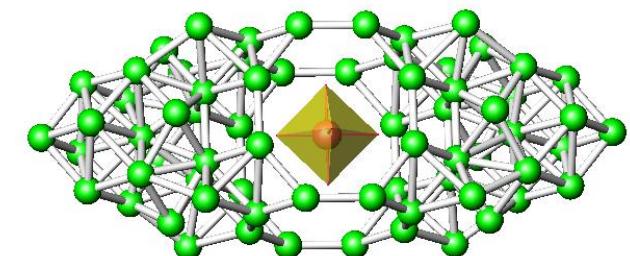
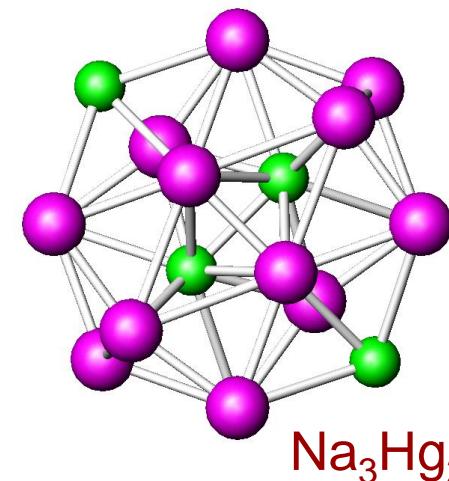
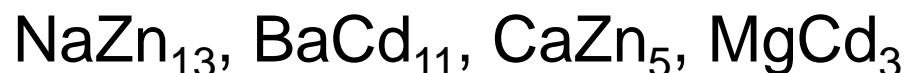
8. Zn реагирует с водяным паром



9. Hg образует амальгамы



10. Zn, Cd образуют аналоги амальгам:



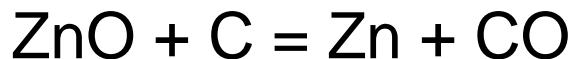
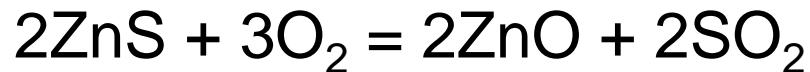
# Получение Zn

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

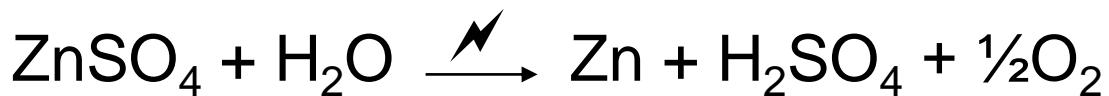
Основные минералы Zn:

ZnS – сфалерит, ZnS – вюрцит, ZnCO<sub>3</sub> – смитсонит

Основные реакции:



Очистка:



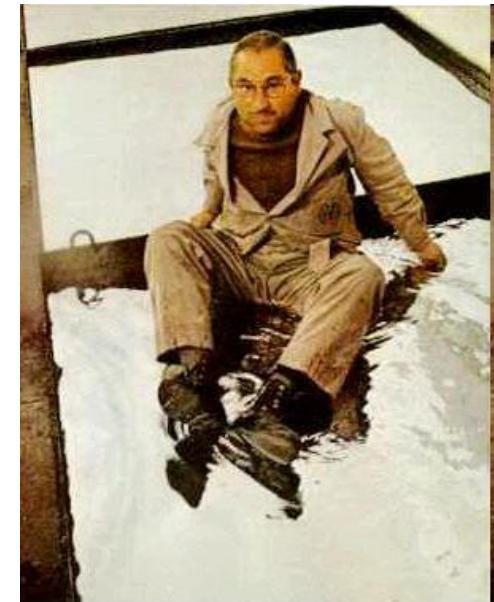
СМИТСОНИТ

# Получение Cd, Hg

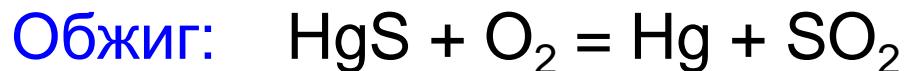
2. Cd не образует значимых собственных минералов

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

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

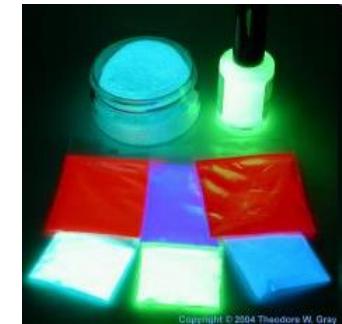


3. Основной минерал Hg: HgS – киноварь



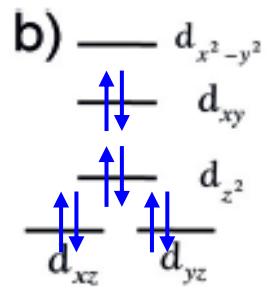
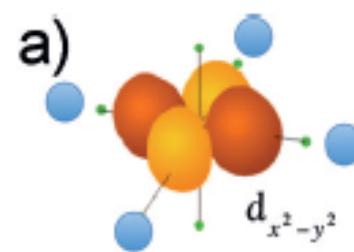
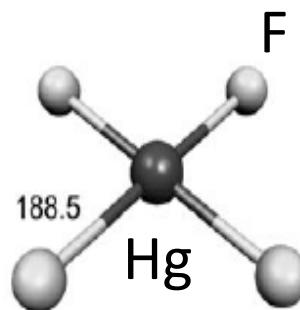
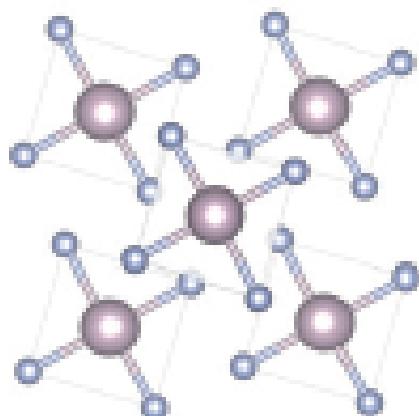
# Применение Zn, Cd, Hg

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** припои, легкоплавкие сплавы
9. **Hg** в химической промышленности



# Высшие с.о. Zn, Cd, Hg

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

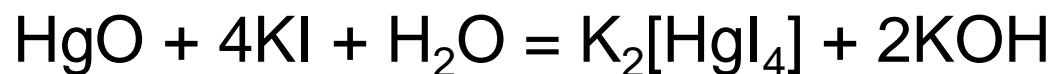


$\text{Hg}^{4+}$ :  $d^8$

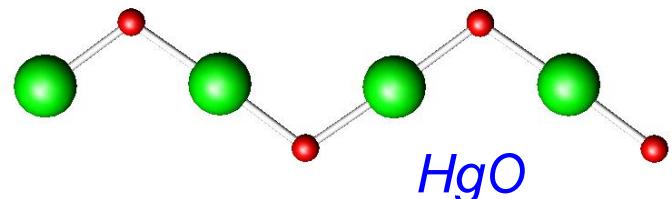
2. Согласно расчетам  $M^{3+}$  и  $M^{4+}$  (кроме  $\text{Hg}^{4+}$ ) не должны существовать

# Оксиды Zn, Cd, Hg (II)

	ZnO	CdO	HgO
цвет	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

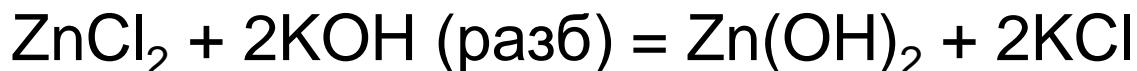


комплексообразование



# Оксиды и гидроксиды Zn, Cd, Hg (II)

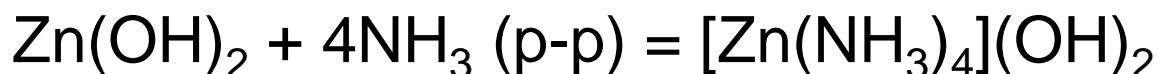
## 1. Кислотно-основные свойства



	pK <sub>b</sub>
Zn(OH) <sub>2</sub>	5.1
Cd(OH) <sub>2</sub>	3.0
HgO	≈ 11



## 2. Растворение в аммиаке



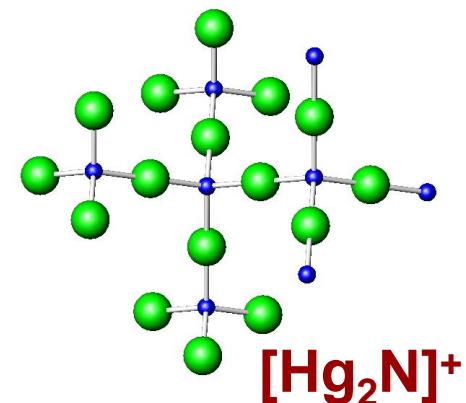
к.ч. = 4



к.ч. = 6



основание Миллона, к.ч. = 2



# Галогениды Zn, Cd, Hg (II)



Т.пл. 875 °C

К.ч. = 6



Т.пл. 1072 °C



Т.пл. 645 °C

К.ч. = 8



Т.пл. 326 °C

К.ч. = 4



Т.пл. 568 °C



Т.пл. 280 °C

К.ч. = 2



Т.пл. 394 °C

К.ч. = 4



Т.пл. 567 °C



Т.пл. 238 °C

К.ч. = 2



Т.пл. 446 °C

К.ч. = 4



Т.пл. 388 °C



Т.пл. 259 °C

К.ч. = 2, 4 или 6

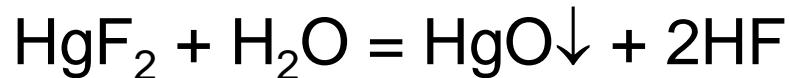
# Соединения Zn, Cd, Hg (II)

## 1. Получение галогенидов

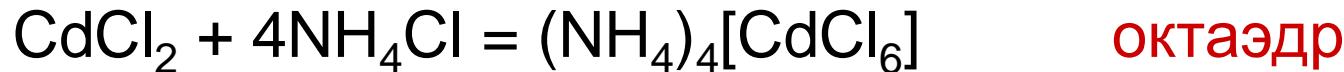


Остальные галогениды получают прямым синтезом

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

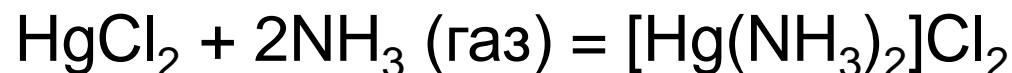
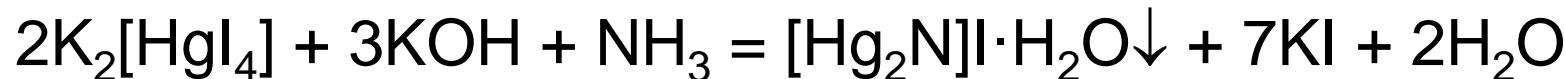


## 3. Комплексные галогениды

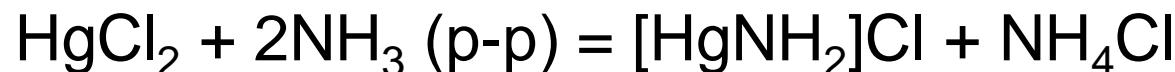


# Соединения Zn, Cd, Hg (II)

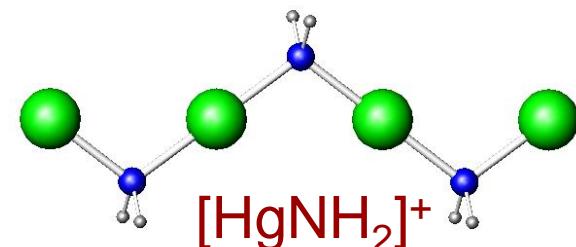
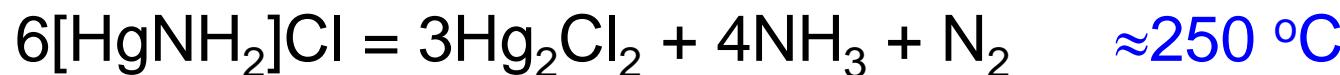
## 4. Азотистые основания ртути



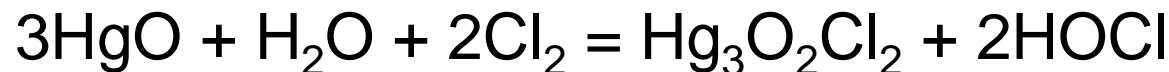
плавкий белый преципитат



неплавкий белый преципитат

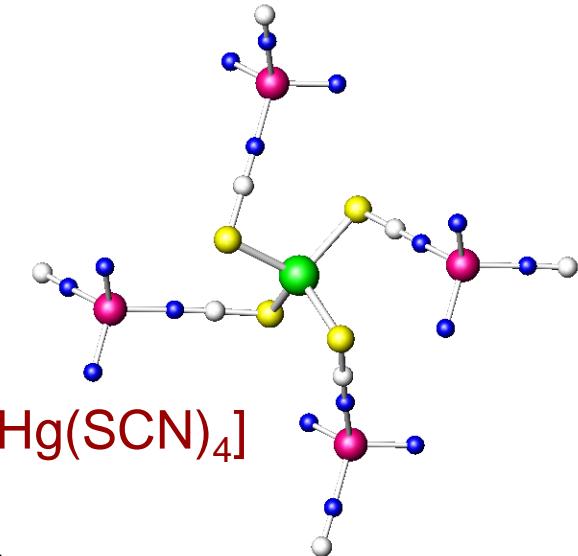
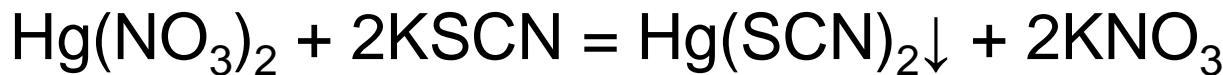
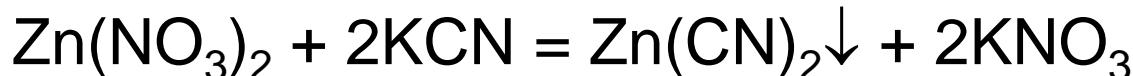


## 5. Оксокомплексы ртути



# Соединения Zn, Cd, Hg (II)

## 6. Циано- и родано-производные



# Сульфиды Zn, Cd, Hg (II)

ZnS

белый

ПР =  $10^{-24}$

т.возг. = 1780 °C

к.ч. = 6

CdS

желтый

ПР =  $10^{-28}$

т.возг. = 1380 °C

к.ч. = 6

HgS

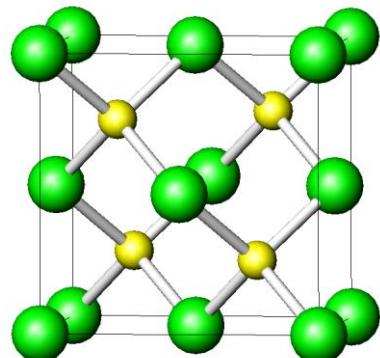
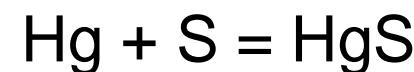
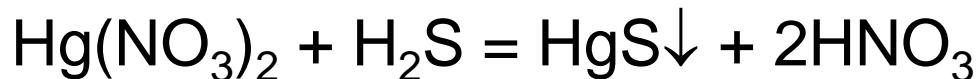
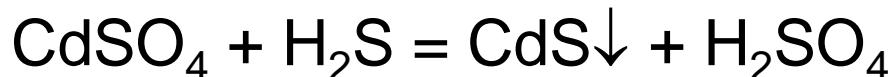
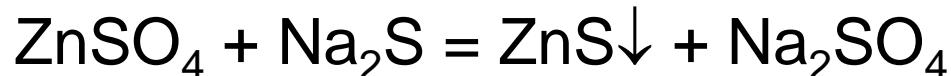
красный, черный

ПР =  $10^{-52}$

т.пл. = 825 °C

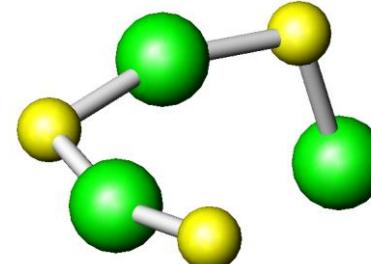
к.ч. = 6 или 2

## Получение



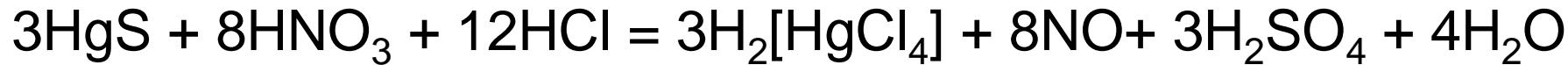
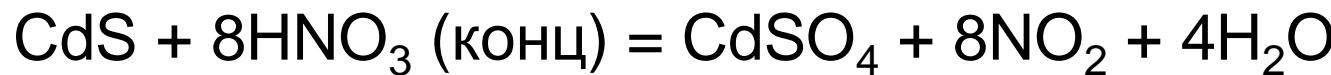
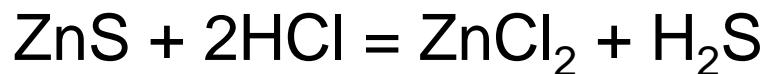
*HgS*

черный  
красный

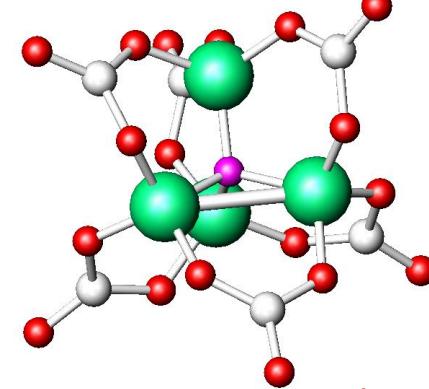
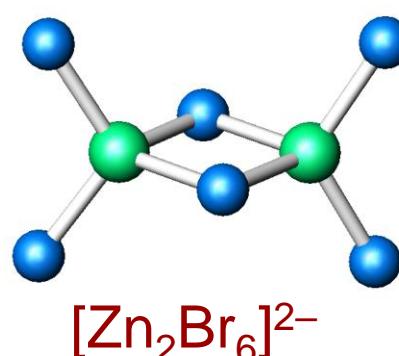
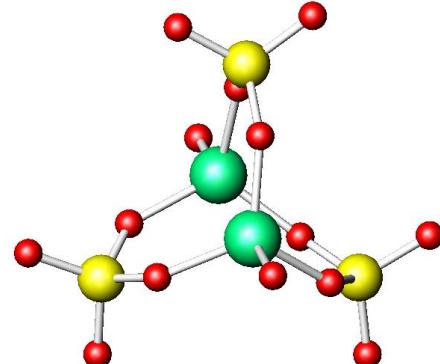


# Соединения Zn, Cd, Hg (II)

## 7. Растворение сульфидов



## 8. Полиядерные комплексы Zn, Cd



# Соединения Hg (I)

## 1. Галогениды Hg(I)



желтый

т.пл. 570 °C

гидролиз

d=252 пм



белый

т.р. 380 °C

ПР=10<sup>-18</sup>

d=253 пм



белый

т.р. 340 °C

ПР=10<sup>-22</sup>

d=258 пм

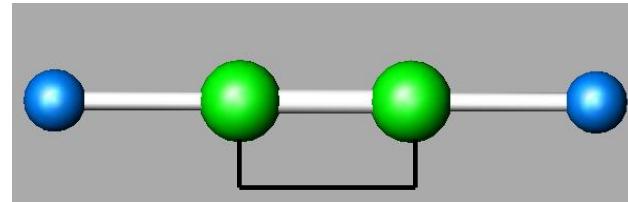


оранжевый

т.пл. 290 °C

ПР=10<sup>-29</sup>

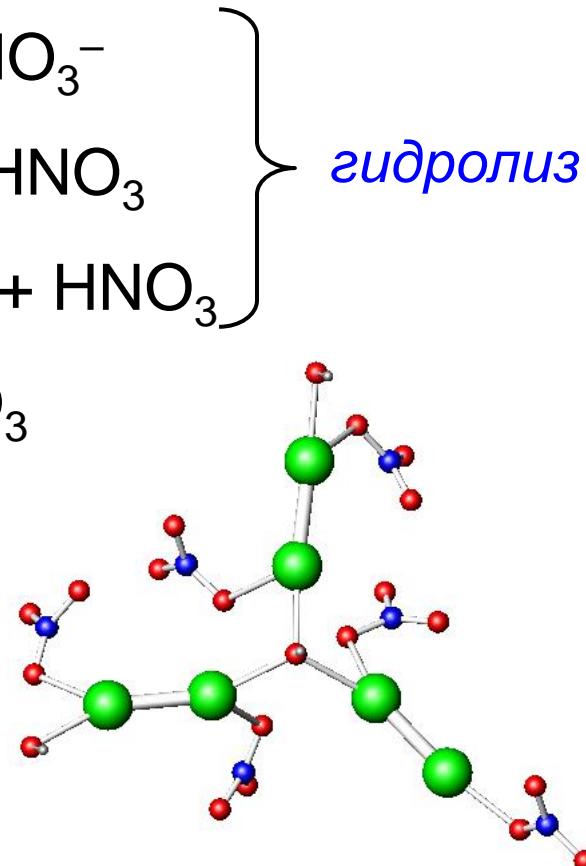
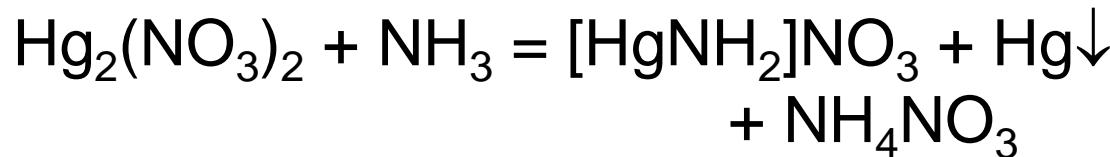
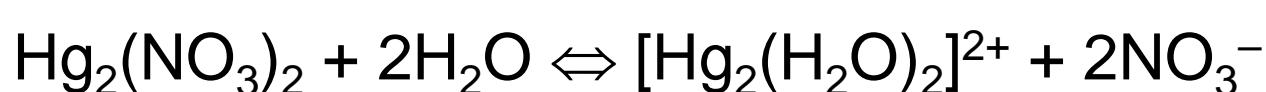
d=269 пм



d(Hg–Hg)

# Соединения Hg (I)

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



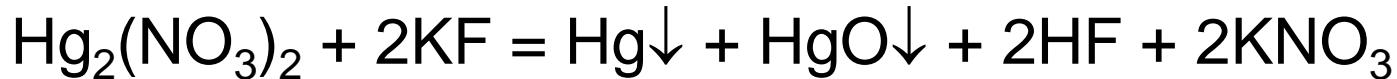
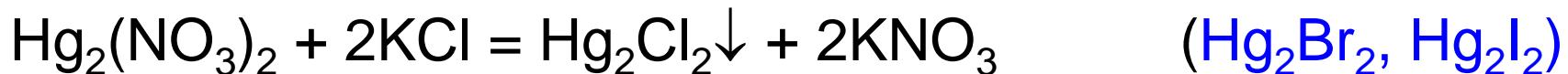
# Соединения Hg (I)

3. Диспропорционирование  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0$   
 $K = 1.14 \cdot 10^{-2}$

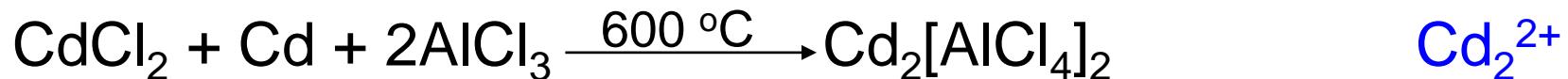
4. Оксид Hg(I) неустойчив



5. Получение и разложение галогенидов

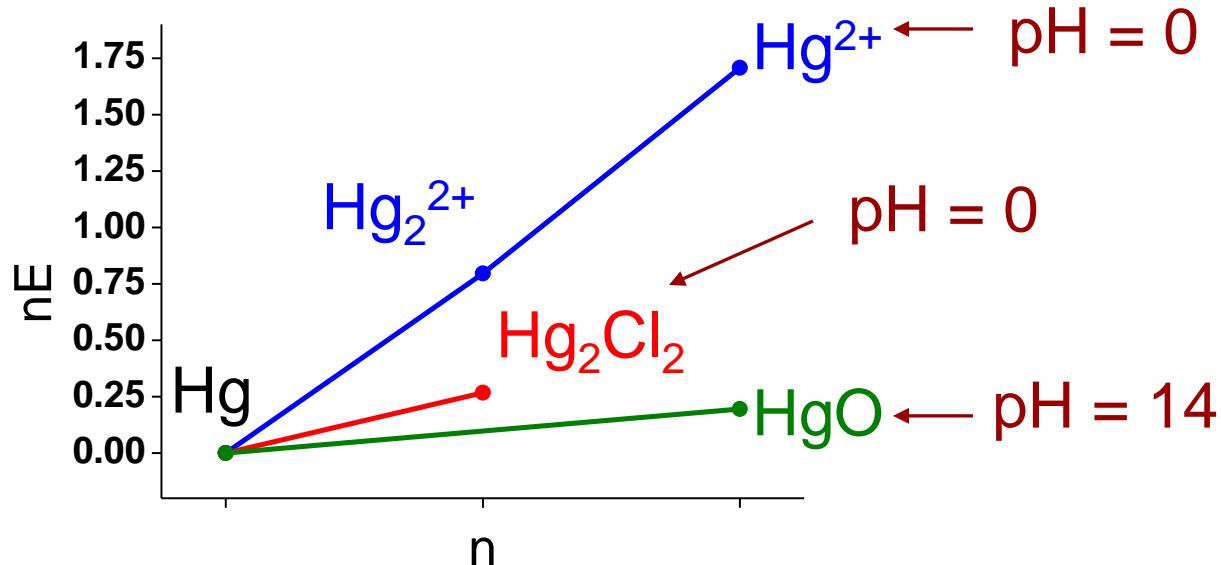
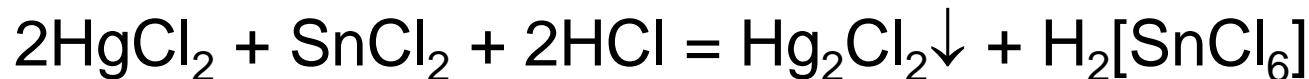
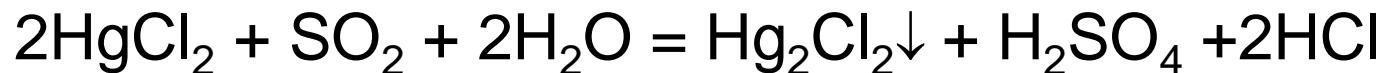


6. Соединения Cd(I) неустойчивы

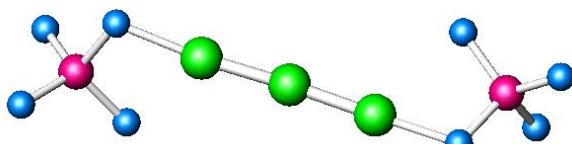
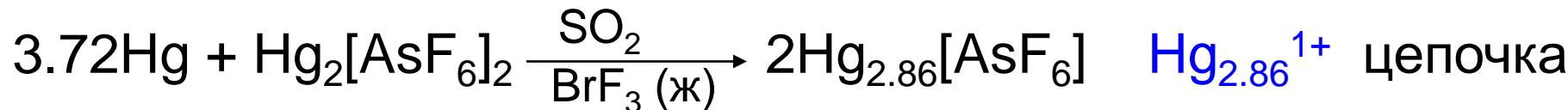
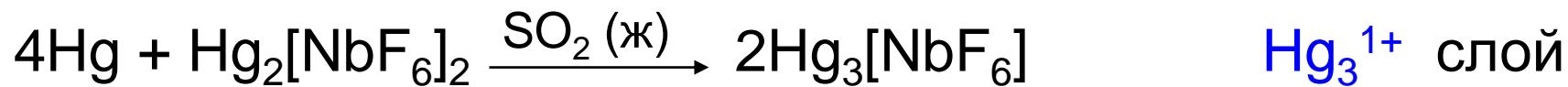
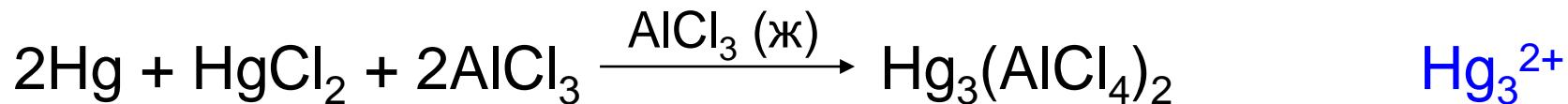


# Окислительная способность Hg(I,II)

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

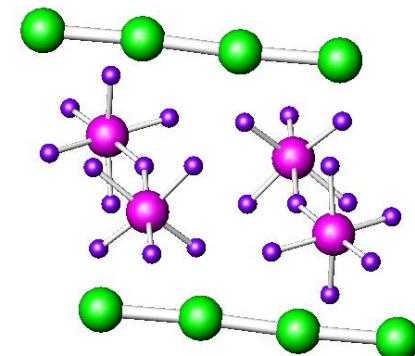


# Низшие с.о. Hg

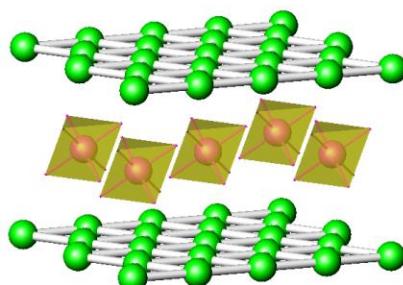


$\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$

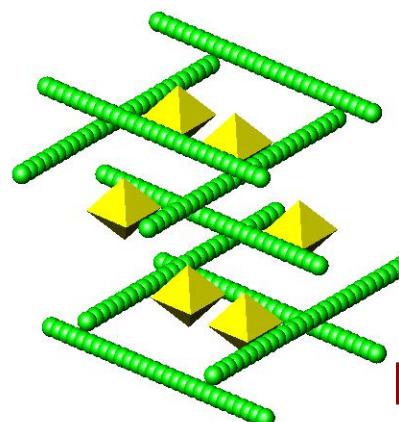
$d(\text{Hg-Hg}) = 259\text{--}262 \text{ нм}$



$\text{Hg}_4(\text{TaF}_6)_2$



$\text{Hg}_3(\text{NbF}_6)$



$\text{Hg}_{2.86}(\text{AsF}_6)$

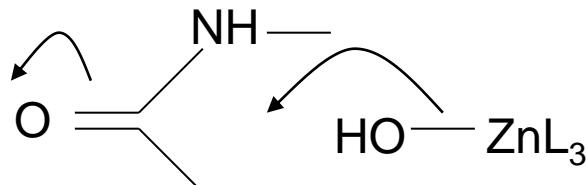
# Биологическая роль Zn

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

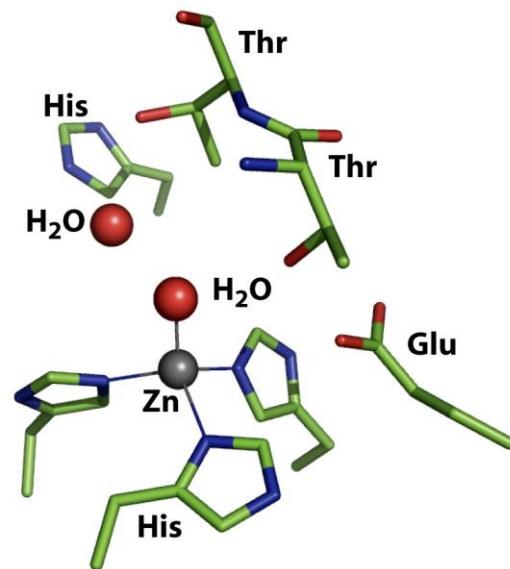
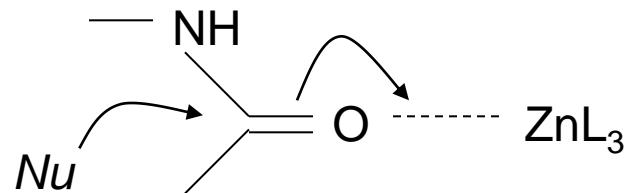


Figure 26-26  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

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. Кислотно-основные свойства изменяются немонотонно,  $Cd(OH)_2$  – 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.