

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

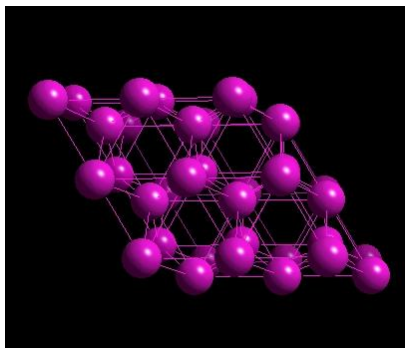
Zn – цинк, Cd – кадмий, Hg – ртуть

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_1 , эВ	9.39	8.99	10.44
I_2 , 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

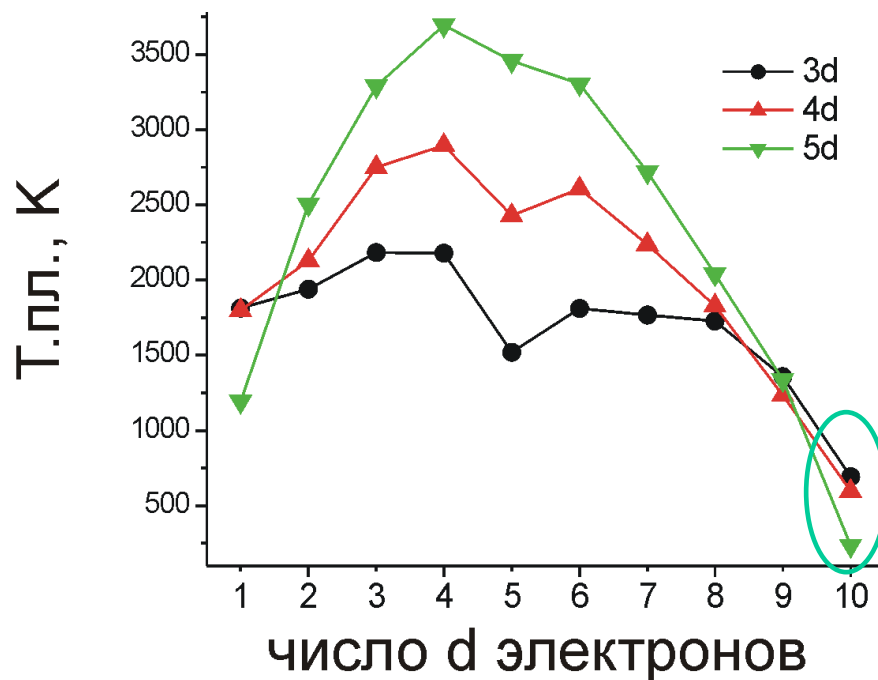
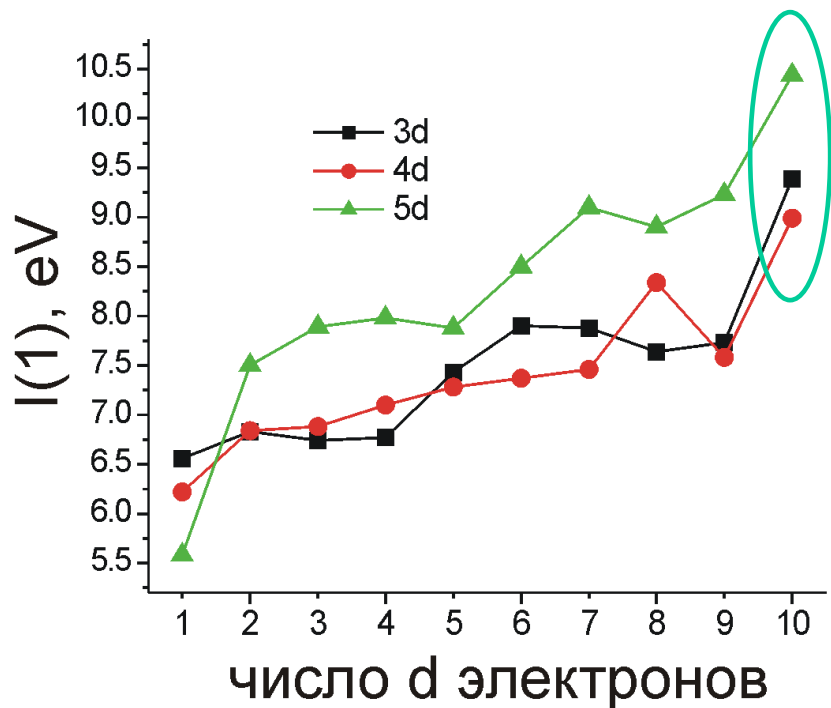
	Zn	Cd	Hg
Т.пл., °С	419	321	−39
Т.кип., °С	906	770	357
$\Delta_v H^0$, кДж/моль	130.7	112.0	61.3
d, г/см ³	7.13	8.65	13.55
σ , См/м ($\cdot 10^6$)	18.2	14.7	1.1
$E^0(M^{2+}/M^0)$, В	−0.76	−0.40	+0.84



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 р-элементами

Реакционная способность Zn, Cd, Hg

1. Zn Cd Hg
 
 уменьшение химической активности

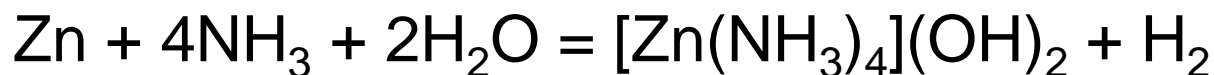
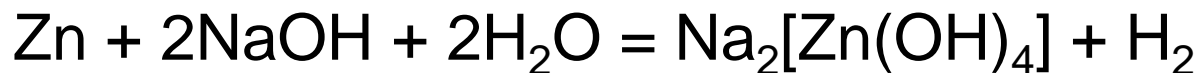
2. Zn, Cd реагируют с O_2



3. Zn, Cd растворяются в кислотах-неокислителях



4. Zn растворяется с образованием комплексов

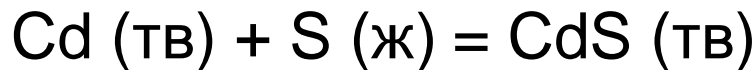
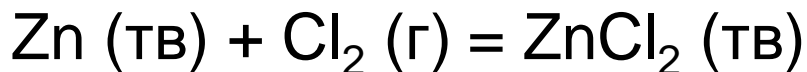


Реакционная способность Zn, Cd, Hg

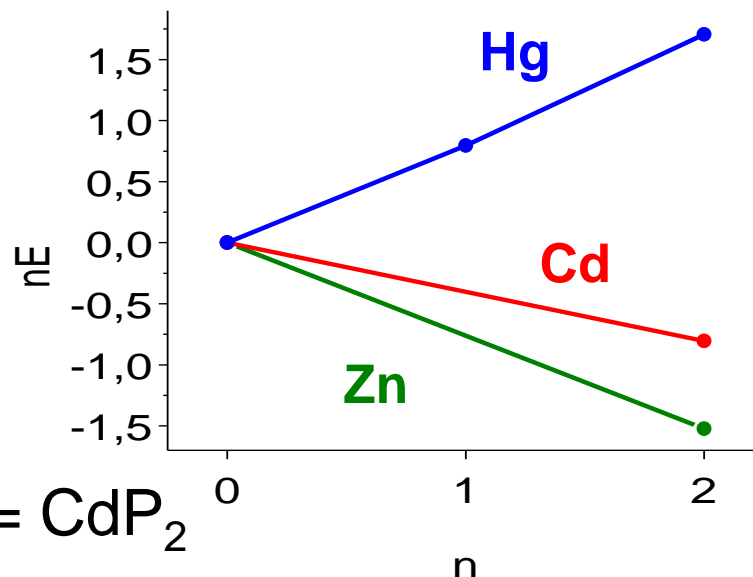
5. Zn, Cd, Hg окисляются в кислой среде



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

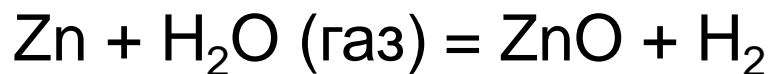


7. Zn, Cd реагируют с фосфором

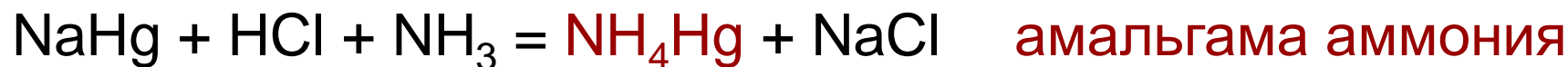
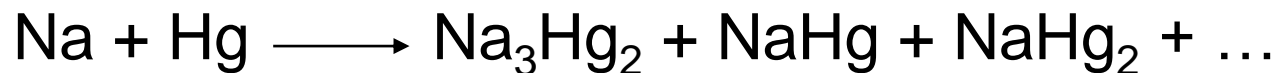


Реакционная способность Zn, Cd, Hg

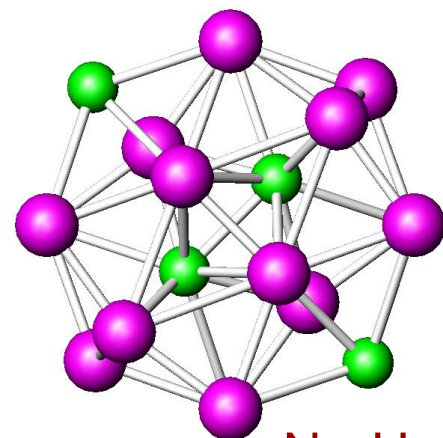
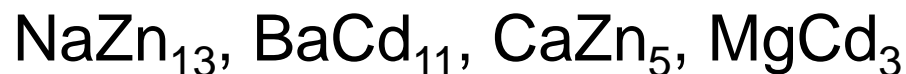
8. Zn реагирует с водяным паром



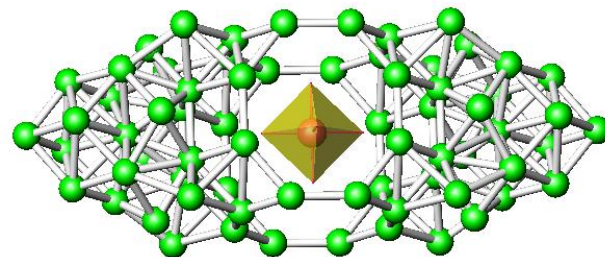
9. Hg образует амальгамы



10. Zn, Cd образуют аналоги амальгам:



Na_3Hg_2



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

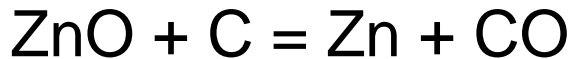
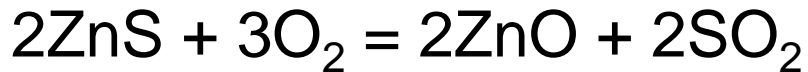
Получение Zn

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

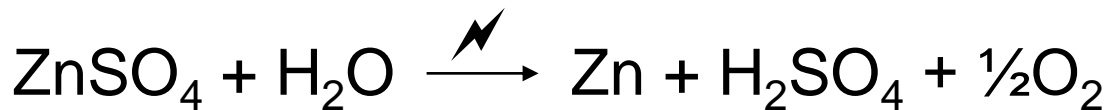
Основные минералы Zn:

ZnS – сфалерит, ZnS – вюртцит, $ZnCO_3$ – смитсонит

Основные реакции:



Очистка:



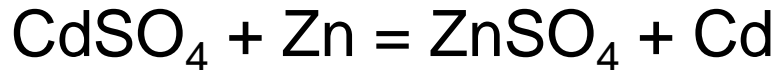
СМИТСОНИТ

Получение Cd, Hg

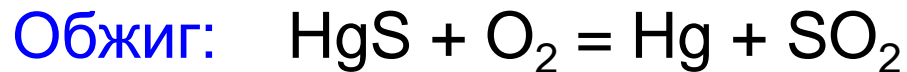
2. Cd не образует значимых собственных минералов

CdS – гринокит, CdCO₃ – отавит

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



3. Основной минерал Hg: HgS – киноварь



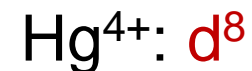
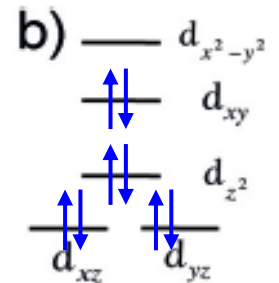
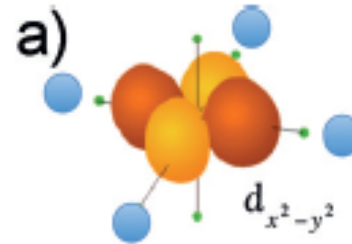
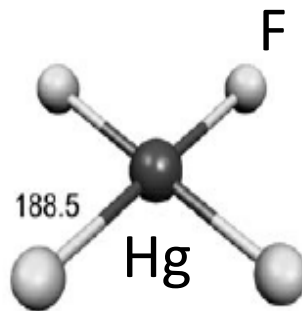
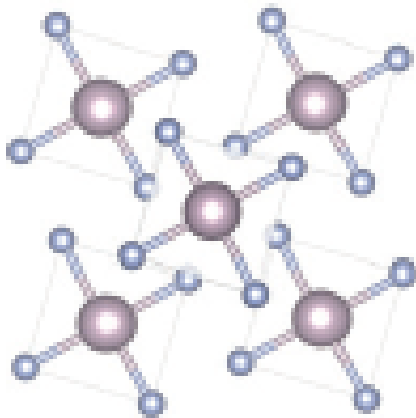
Применение Zn, Cd, Hg

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. HgF_4 : единственное соединение с M^{n+} , где $n > 2$



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

Оксиды Zn, Cd, Hg (II)

ZnO

белый, желтеет
при нагревании

Т.пл., °C

1950

$\Delta_f G^0_{298}$
кДж/моль

-320.7

Структура

ZnS (w)
к.ч. = 4

CdO

коричневый

1175

-229.3

NaCl
к.ч. = 6

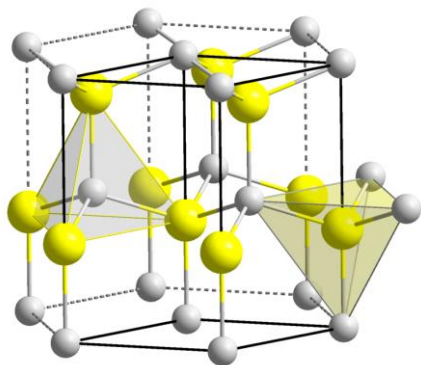
HgO

желтый или
красный

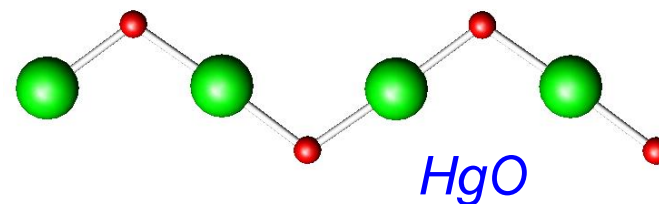
400

-58.4

цепочечная
к.ч. = 2



ZnS
(w)



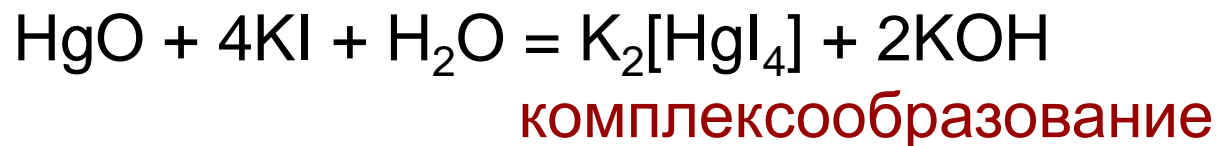
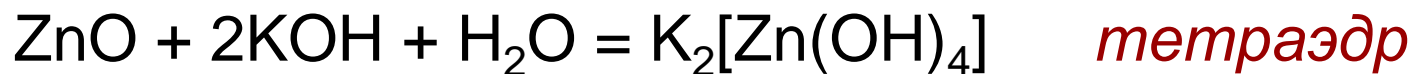
HgO

Оксиды Zn, Cd, Hg (II)

1. Получение

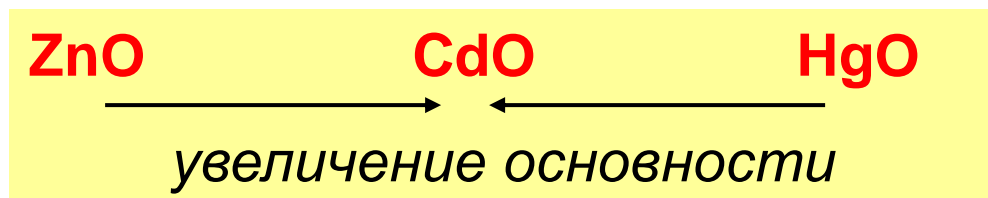
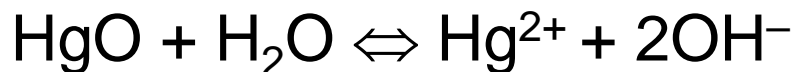
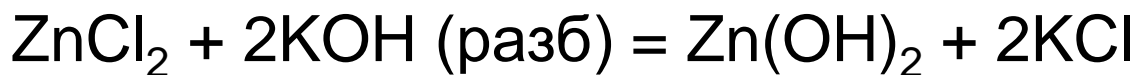


2. Свойства

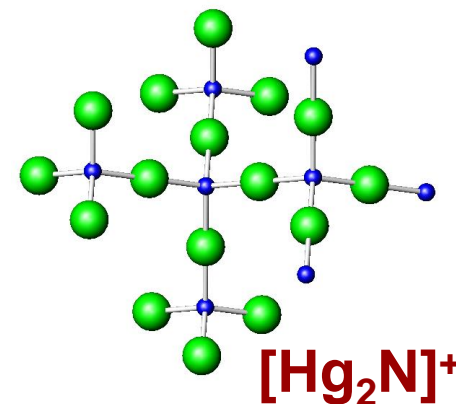


Оксиды и гидроксиды Zn, Cd, Hg (II)

1. Кислотно-основные свойства



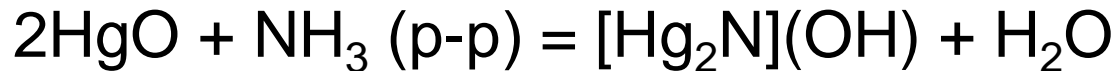
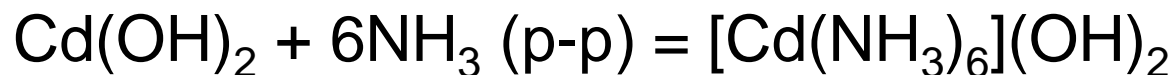
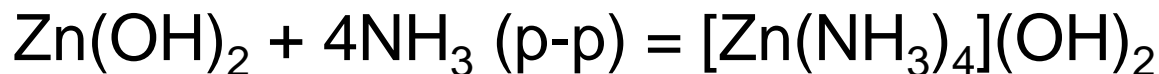
	pK_b
Zn(OH)_2	5.1
Cd(OH)_2	3.0
HgO	≈ 11



к.ч. = 4

к.ч. = 6

2. Растворение в аммиаке



основание Миллона, к.ч. = 2

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. 276 °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

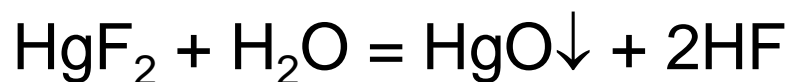
Соединения Zn, Cd, Hg (II)

1. Получение галогенидов

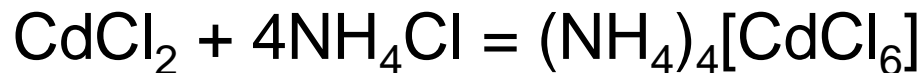


Остальные галогениды получают прямым синтезом

2. ZnF_2 , CdF_2 , HgI_2 нерастворимы, HgF_2 гидролизуется



3. Комплексные галогениды



октаэдр

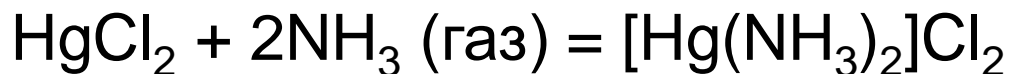
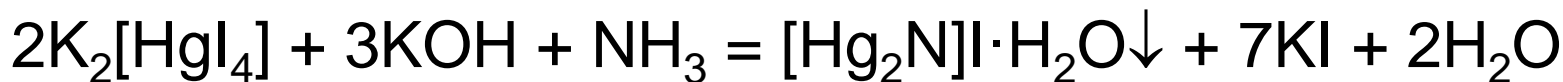


тетраэдр

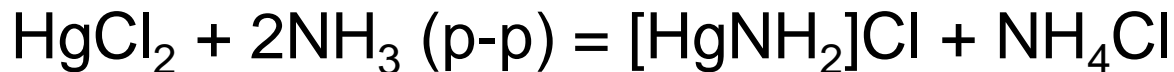


Соединения Zn, Cd, Hg (II)

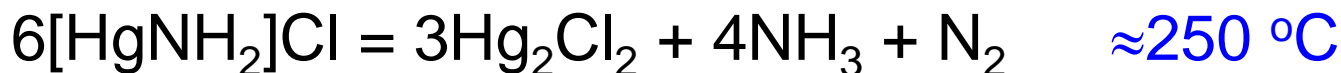
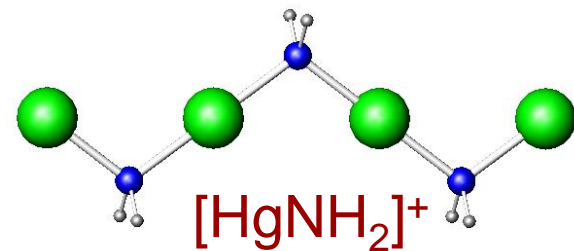
4. Азотистые основания ртути



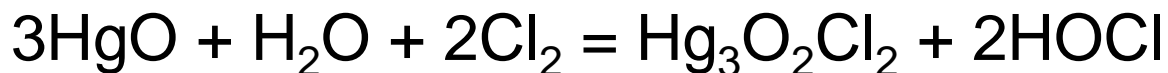
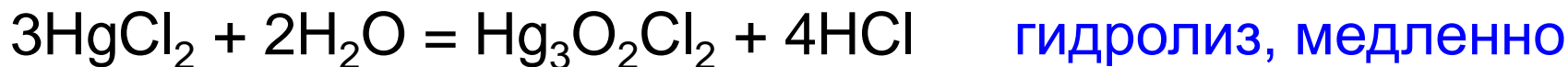
плавкий белый преципитат



неплавкий белый преципитат

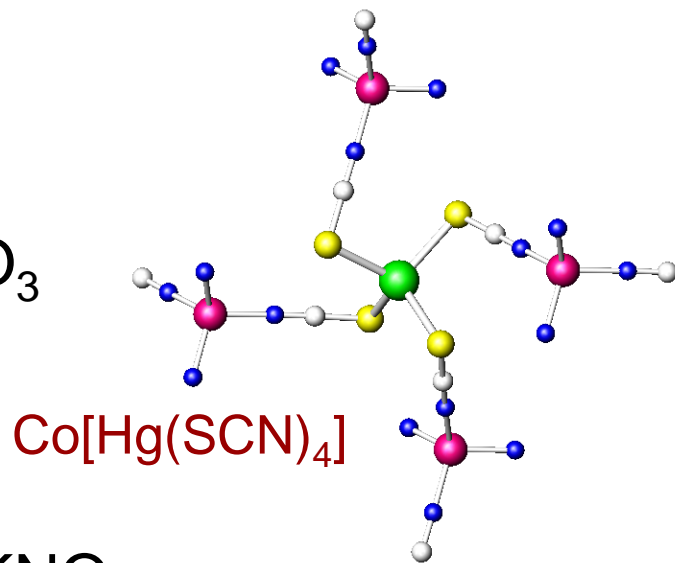
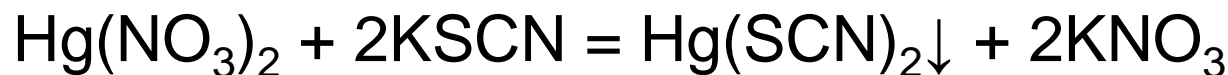
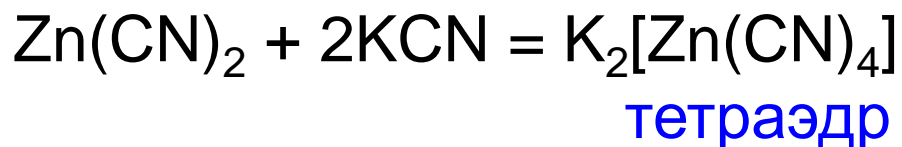
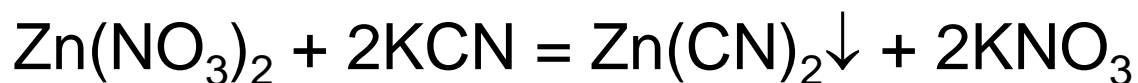


5. Оксокомплексы ртути



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

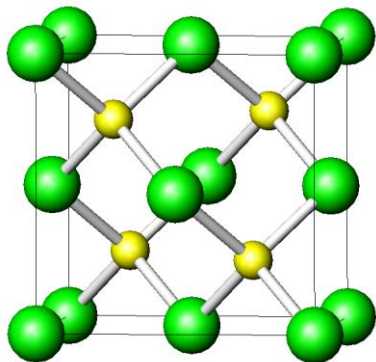
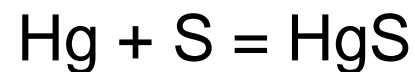
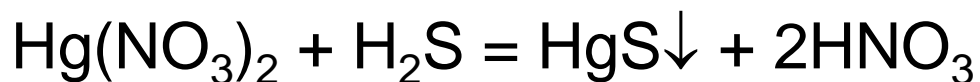
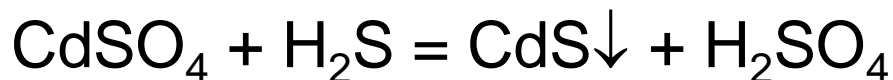
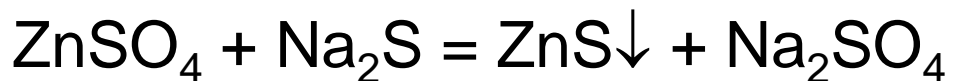
красный, черный

ПР = 10^{-52}

т.пл. = 825 °С

к.ч. = 6 или 2

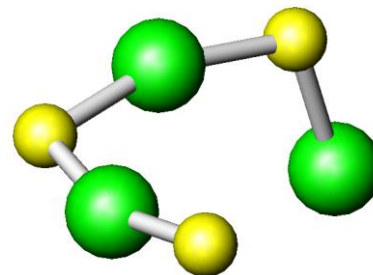
Получение



HgS

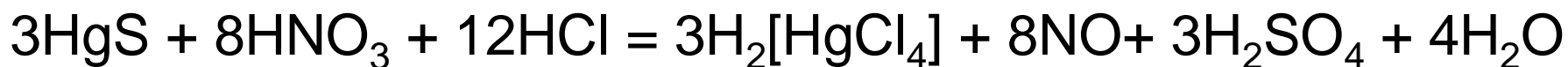
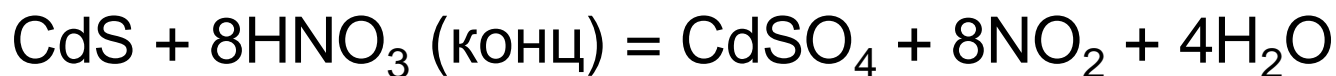
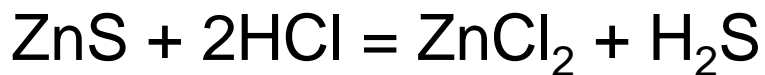
черный

красный

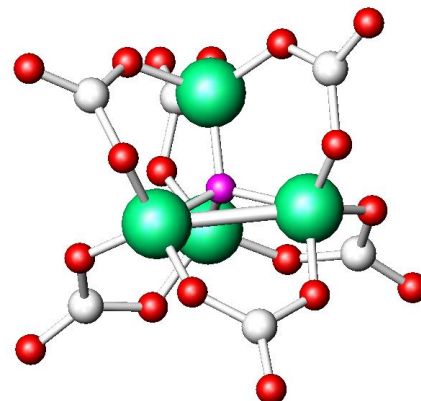
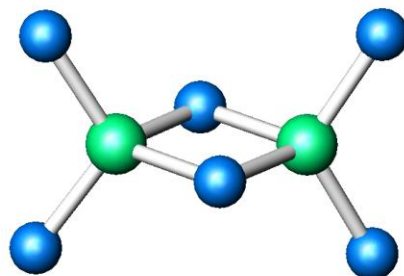
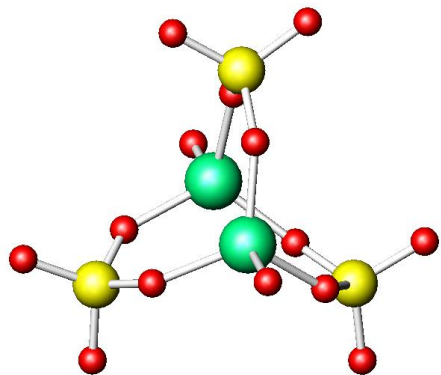
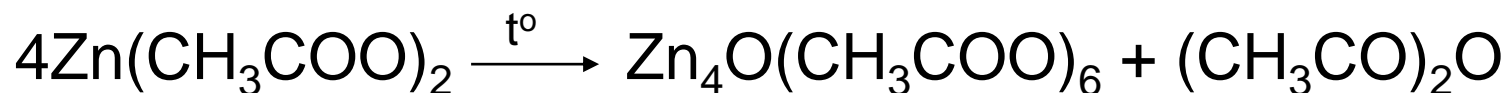


Соединения Zn, Cd, Hg (II)

7. Растворение сульфидов



8. Полиядерные комплексы Zn, Cd



Соединения Hg (I)

1. Галогениды Hg(I)



желтый

т.пл. 570 °С

гидролиз

d=252 пм



белый

т.р. 380 °С

ПР=10⁻¹⁸

d=253 пм



белый

т.р. 340 °С

ПР=10⁻²²

d=258 пм

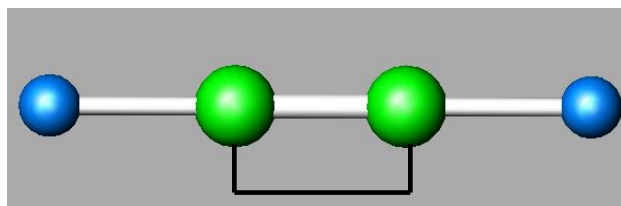


оранжевый

т.пл. 290 °С

ПР=10⁻²⁹

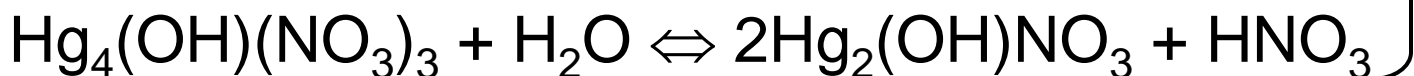
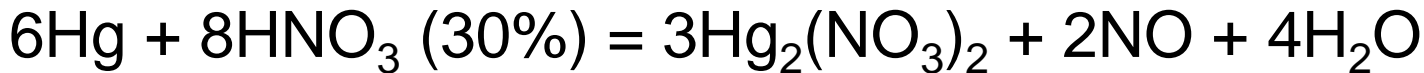
d=269 пм



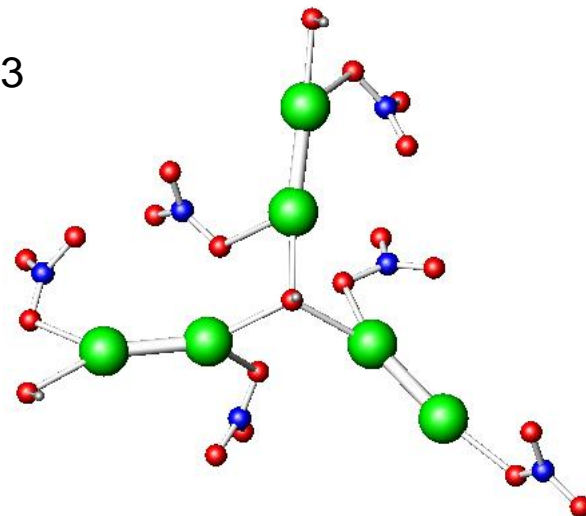
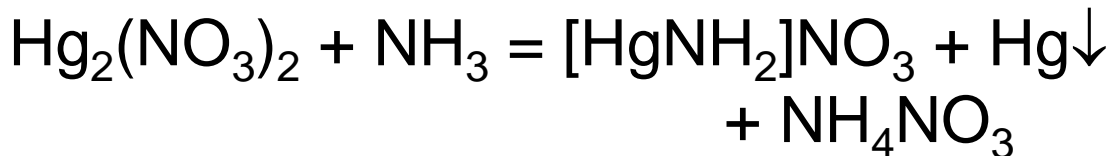
d(Hg–Hg)

Соединения Hg (I)

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



гидролиз



Соединения Hg (I)

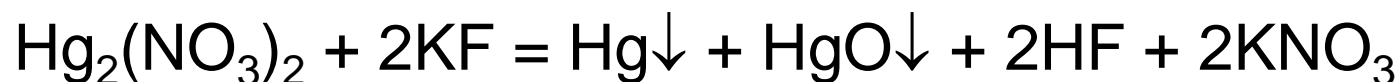
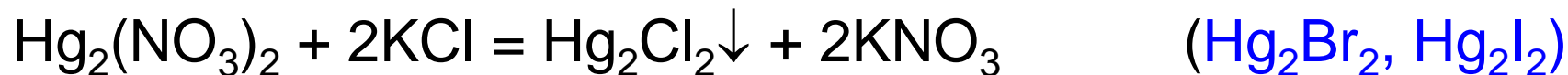
3. Диспропорционирование $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0$

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

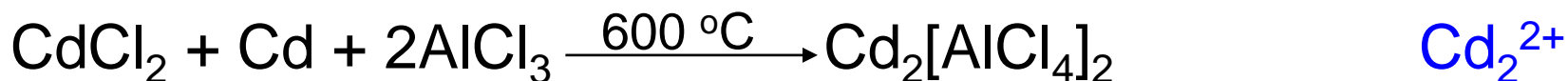
4. Оксид Hg(I) неустойчив



5. Получение и разложение галогенидов

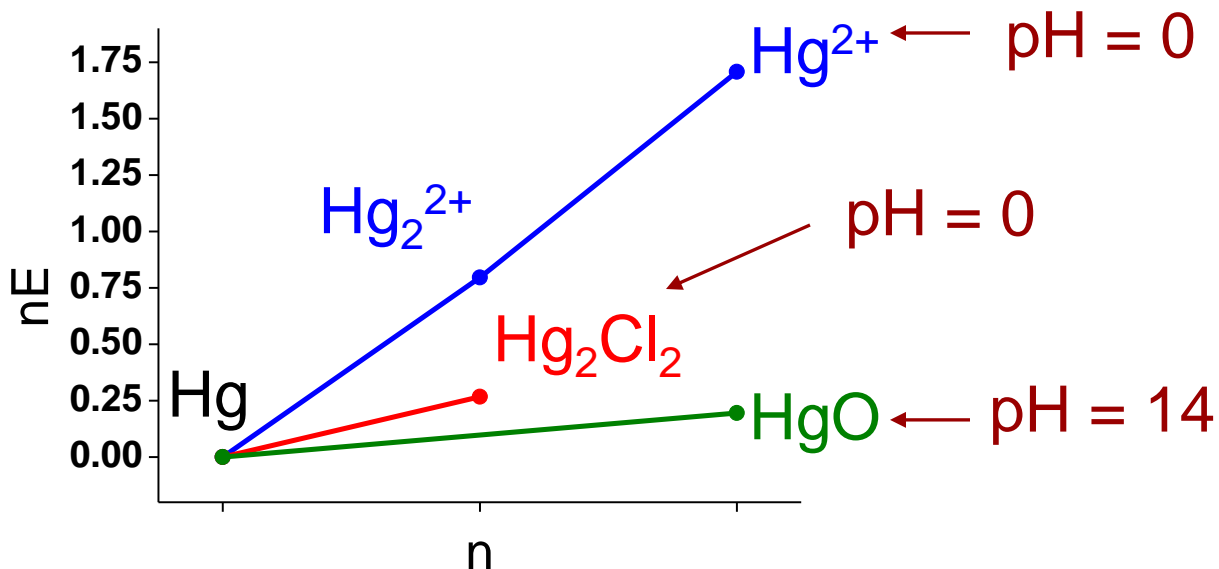
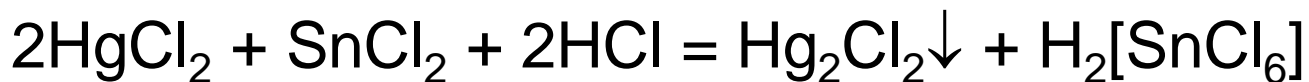
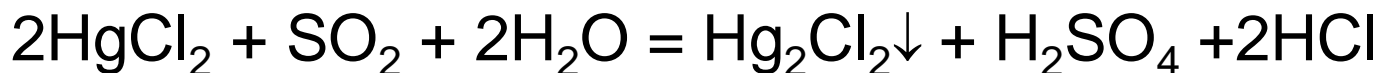


6. Соединения Cd(I) неустойчивы

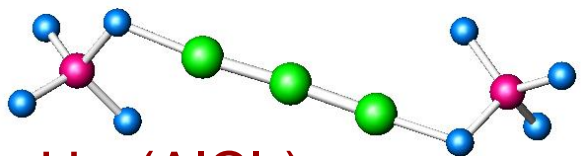
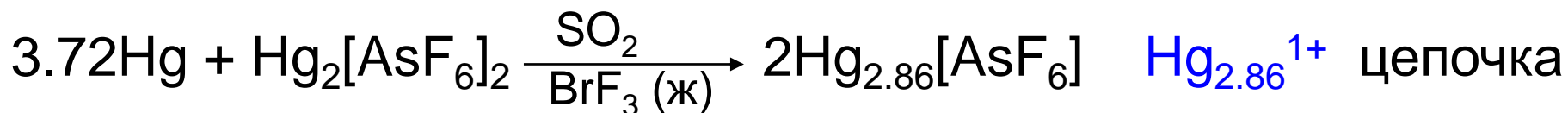
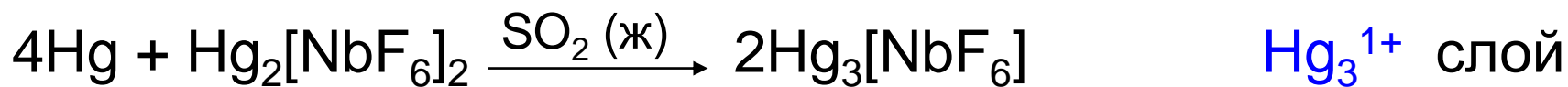
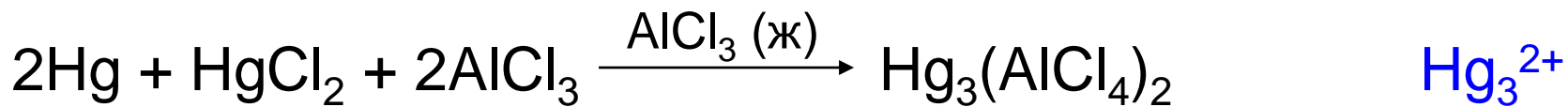


Окислительная способность Hg(I,II)

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

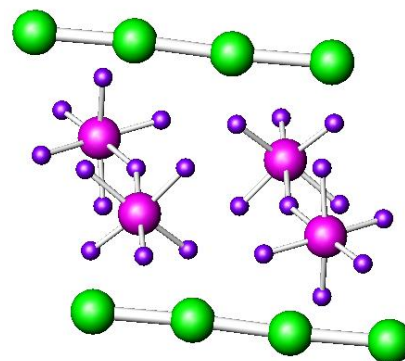


Низшие с.о. Hg

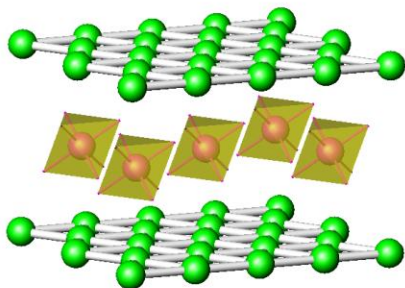


$\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$

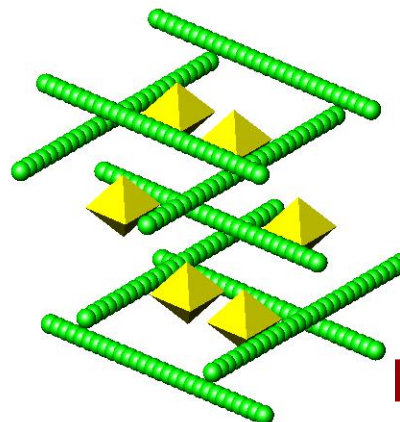
$d(\text{Hg-Hg}) = 259-262 \text{ нм}$



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



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



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

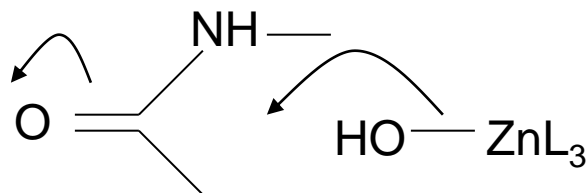
Биологическая роль Zn

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

Основная роль: катализ кислотно-основных превращений

Основные механизмы:

1) Гидроксидный



2) Карбонильный

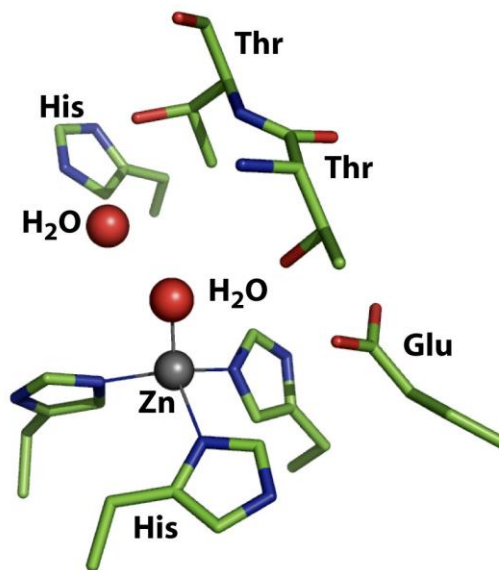
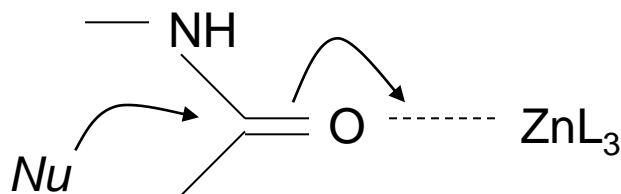


Figure 26-26
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

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.