

Элементы 12 группы

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

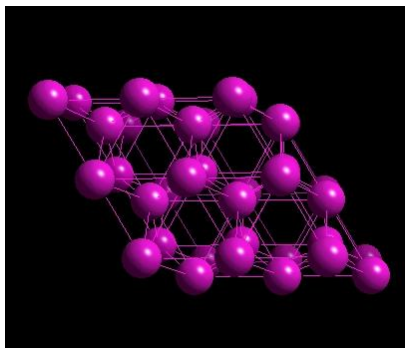
Zn – цинк, Cd – кадмий, Hg – ртуть

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

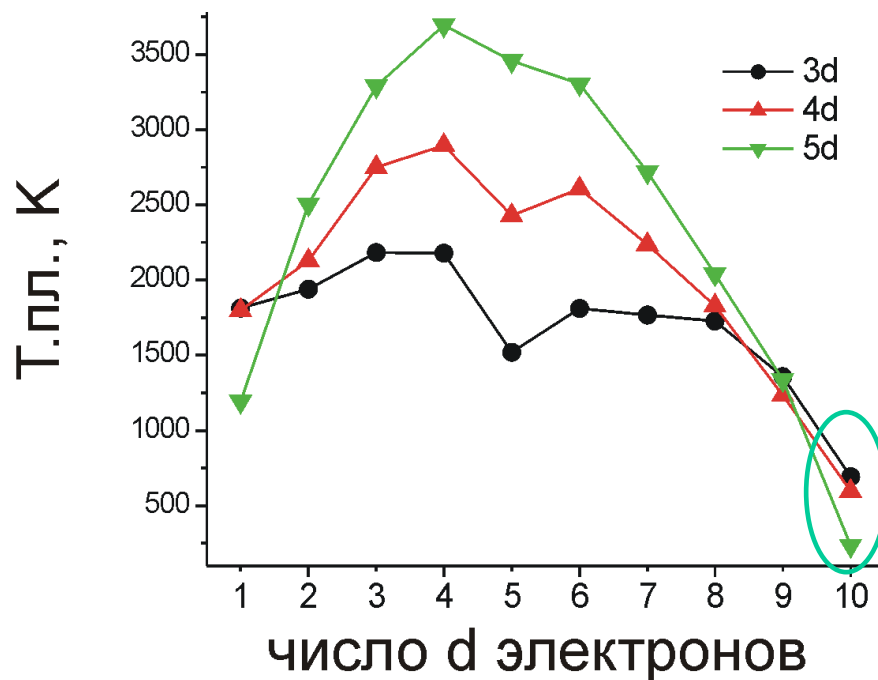
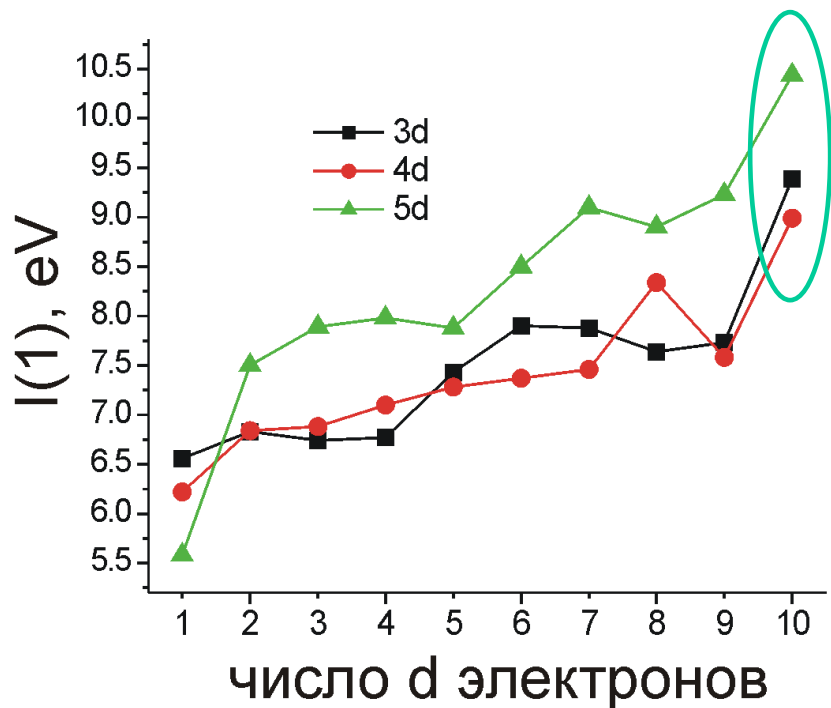
	Zn	Cd	Hg
Т.пл., °С	419	321	−39
Т.кип., °С	906	770	357
$\Delta_v H^0$, кДж/моль	130.7	112.0	61.3
d, г/см ³	7.13	8.65	13.55
σ , См/м ($\cdot 10^6$)	18.2	14.7	1.1
$E^0(M^{2+}/M^0)$, В	−0.76	−0.40	+0.84



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

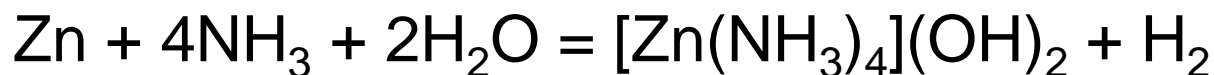
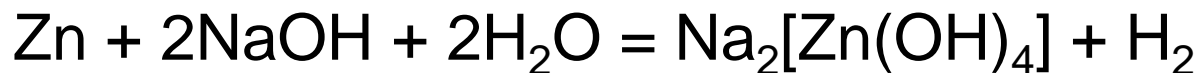
2. Zn, Cd реагируют с O_2



3. Zn, Cd растворяются в кислотах-неокислителях



4. Zn растворяется с образованием комплексов

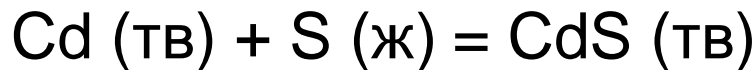
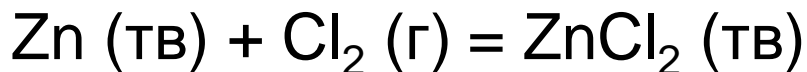


Реакционная способность Zn, Cd, Hg

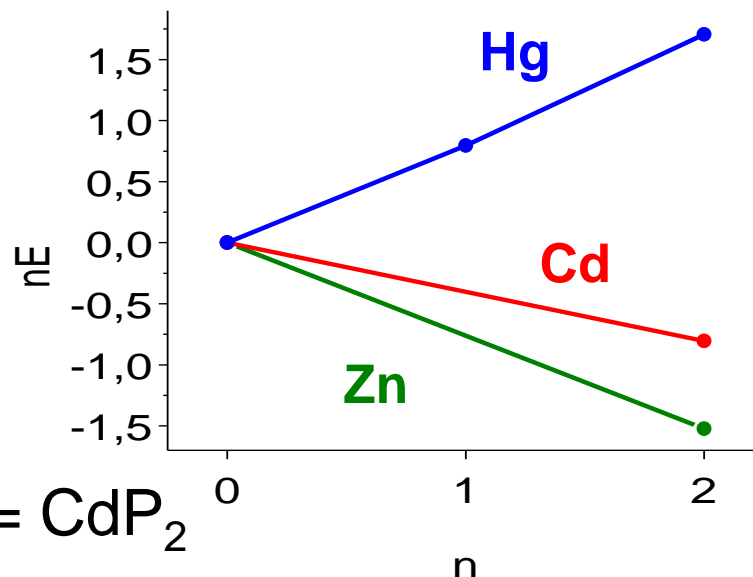
5. Zn, Cd, Hg окисляются в кислой среде



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

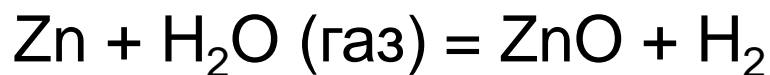


7. Zn, Cd реагируют с фосфором

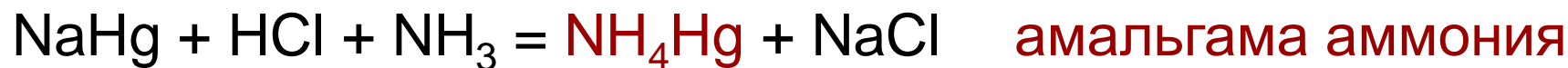
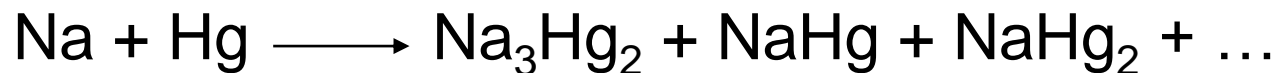


Реакционная способность Zn, Cd, Hg

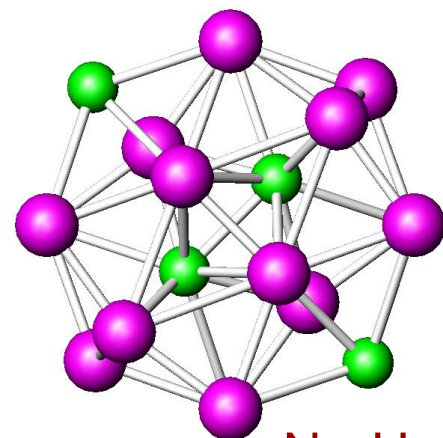
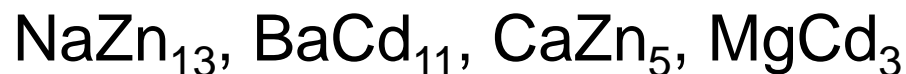
8. Zn реагирует с водяным паром



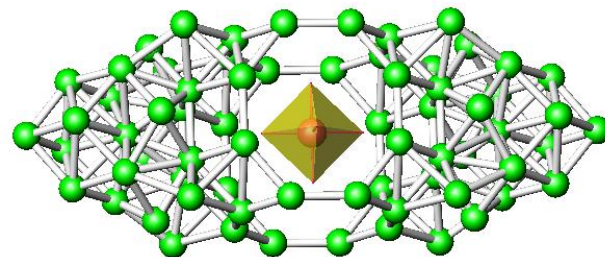
9. Hg образует амальгамы



10. Zn, Cd образуют аналоги амальгам:



Na_3Hg_2



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

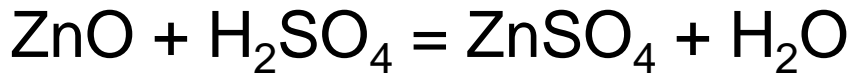
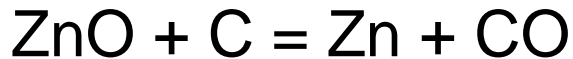
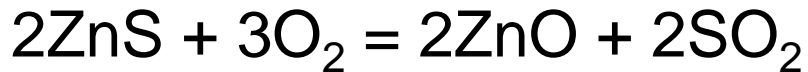
Получение Zn

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

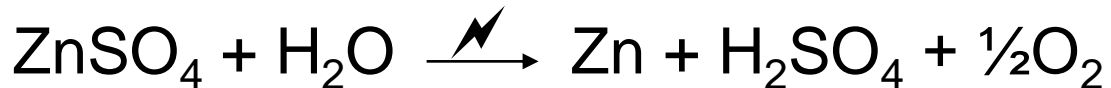
Основные минералы Zn:

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

Основные реакции:



Очистка:



СМИТСОНИТ

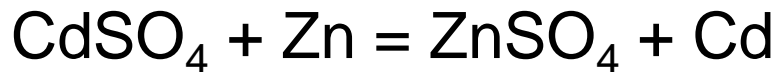
~ 13 млн. т. / год

Получение Cd, Hg

2. Cd не образует значимых собственных минералов

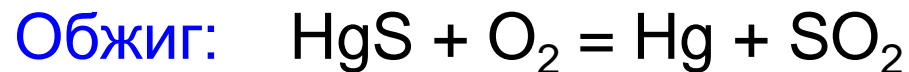
CdS – гринокит, CdCO₃ – отавит

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



~ 20,000 тонн/год

3. Основной минерал Hg: HgS – киноварь



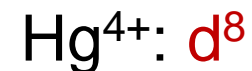
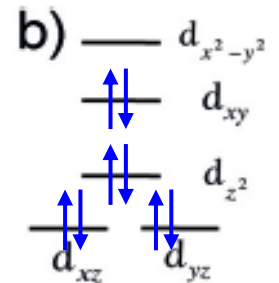
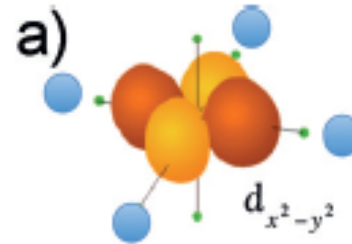
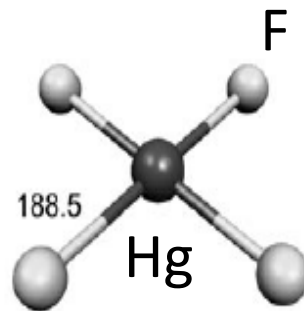
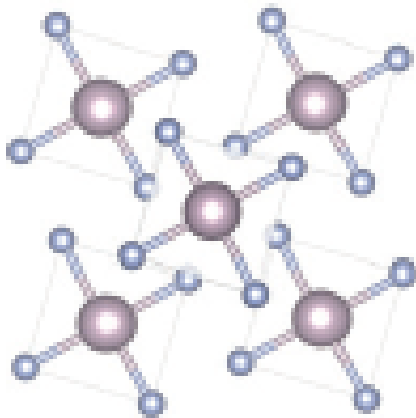
Применение Zn, Cd, Hg

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

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

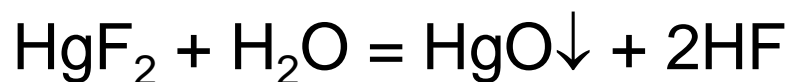
Галогениды Zn, Cd, Hg (II)

1. Получение галогенидов

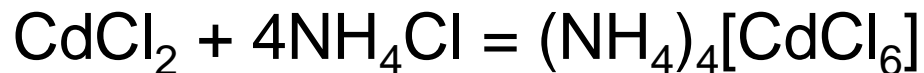


Остальные галогениды получают прямым синтезом

2. ZnF_2 , CdF_2 , HgI_2 нерастворимы, HgF_2 гидролизуется



3. Комплексные галогениды



октаэдр



тетраэдр



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

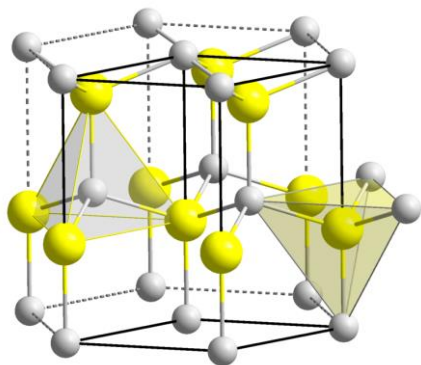
-58.4

Структура

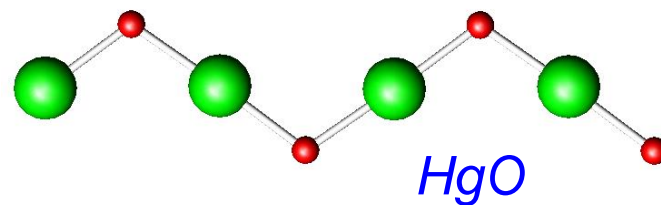
ZnS (w)
к.ч. = 4

NaCl
к.ч. = 6

цепочечная
к.ч. = 2



ZnS
(w)



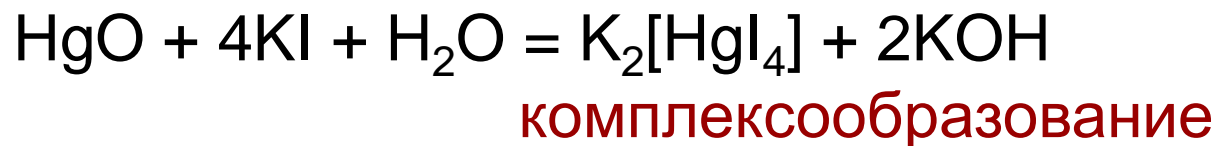
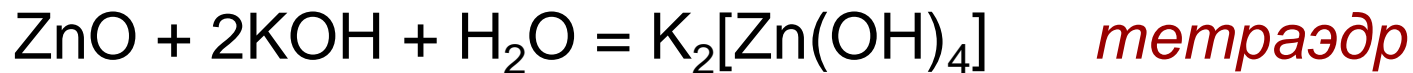
HgO

Оксиды Zn, Cd, Hg (II)

1. Получение

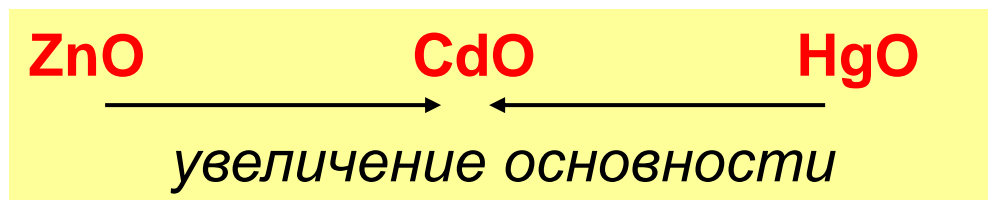
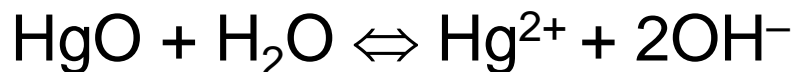
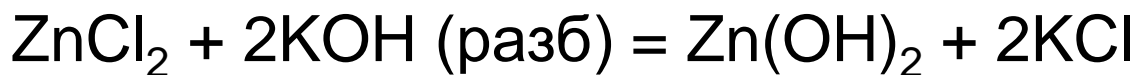


2. Свойства



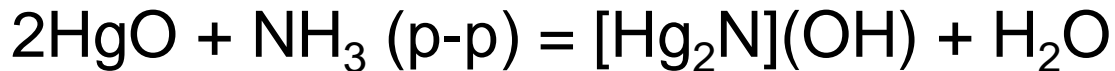
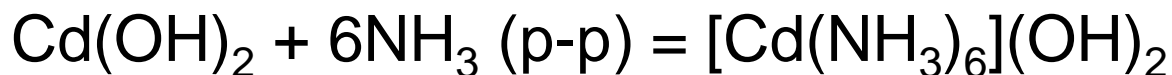
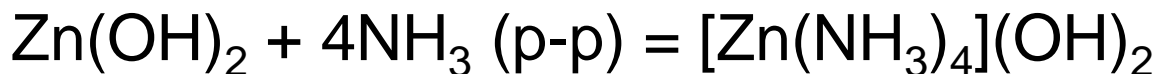
Оксиды и гидроксиды Zn, Cd, Hg (II)

1. Кислотно-основные свойства

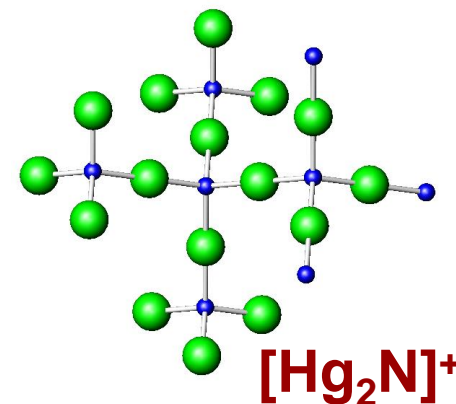


	pK _b
Zn(OH) ₂	5.1
Cd(OH) ₂	3.0
HgO	≈ 11

2. Растворение в аммиаке



основание Миллона, к.ч. = 2

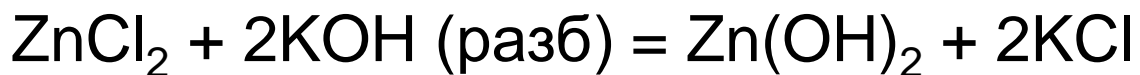


к.ч. = 4

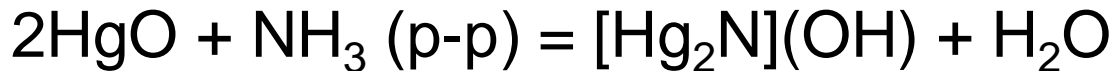
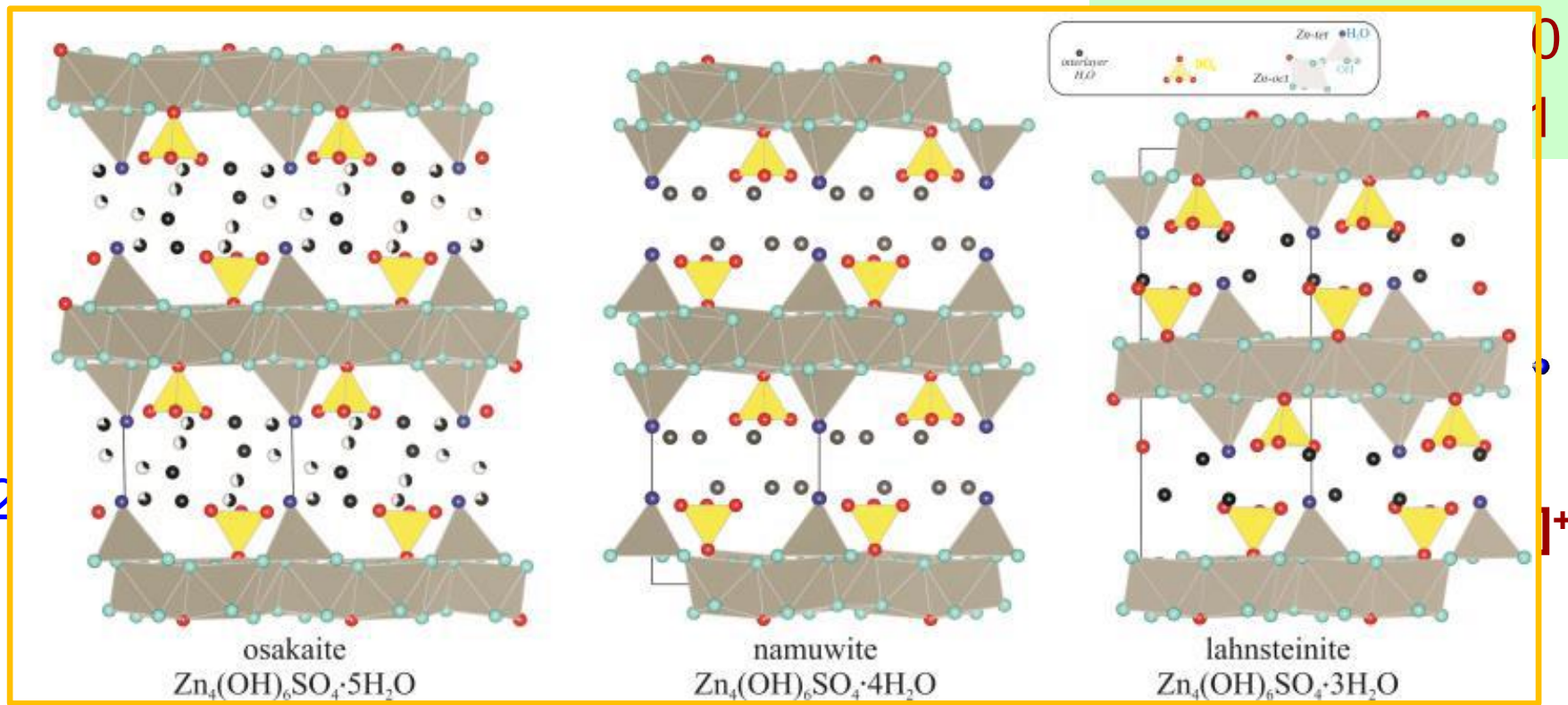
к.ч. = 6

Оксиды и гидроксиды Zn, Cd, Hg (II)

1. Кислотно-основные свойства



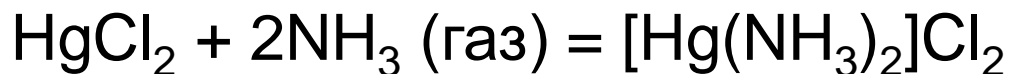
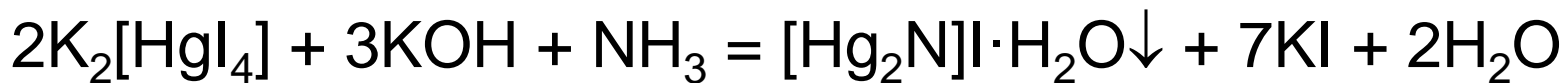
	pK_b
Zn(OH)_2	5.1



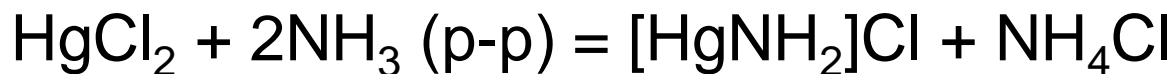
основание Миллона, к.ч. = 2

Соединения Zn, Cd, Hg (II)

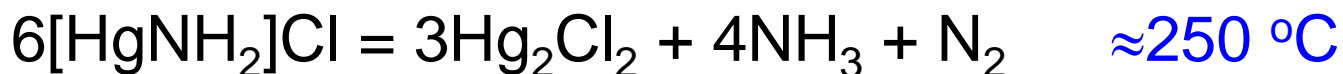
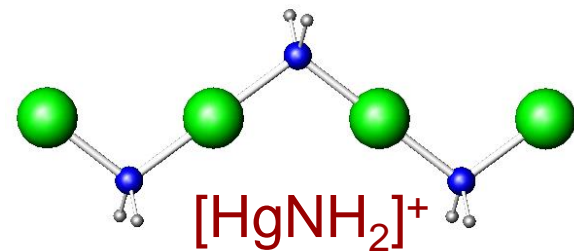
1. Азотистые основания ртути



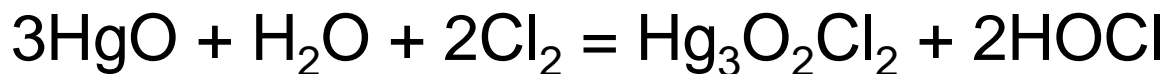
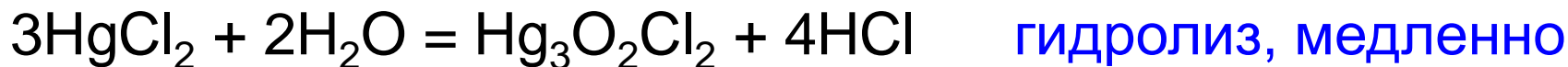
плавкий белый преципитат



неплавкий белый преципитат

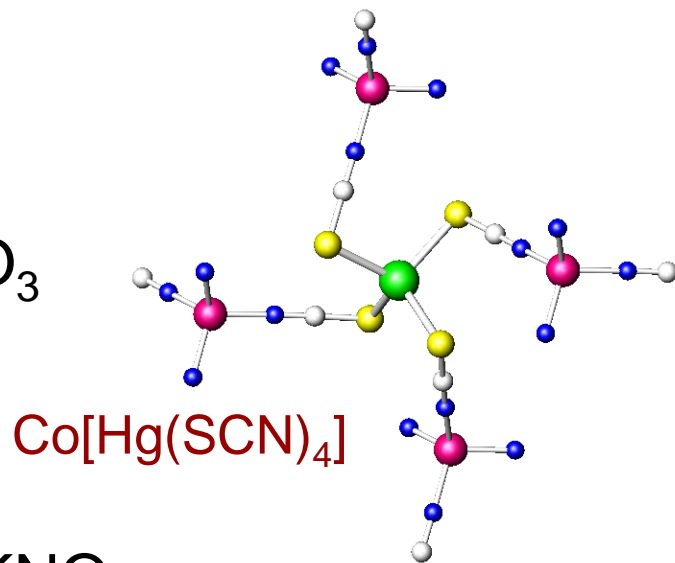
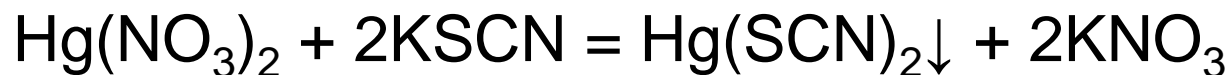
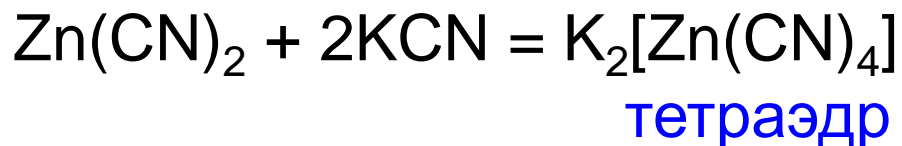
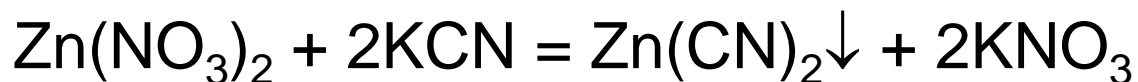


2. Оксокомплексы ртути



Соединения Zn, Cd, Hg (II)

3. Циано- и родано-производные



Соединения Zn, Cd, Hg (II)

ZnS

белый

ПР = 10^{-24}

т.возг. = 1780 °С

к.ч. = 4

CdS

желтый

ПР = 10^{-28}

т.возг. = 1380 °С

к.ч. = 6

HgS

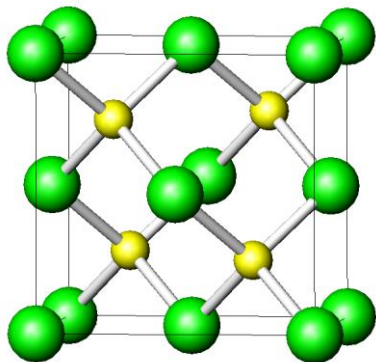
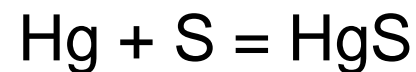
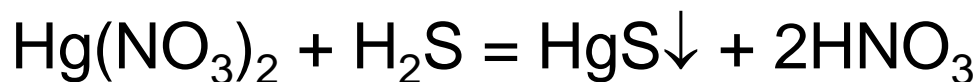
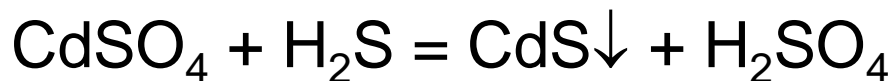
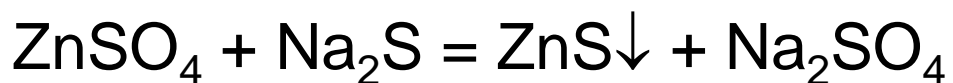
красный, черный

ПР = 10^{-52}

т.пл. = 825 °С

к.ч. = 6, 4 или 2

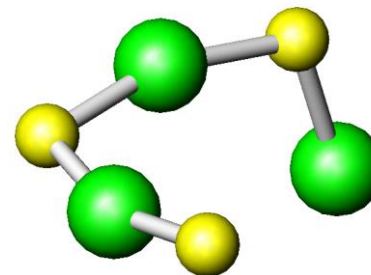
4. Получение сульфидов



HgS

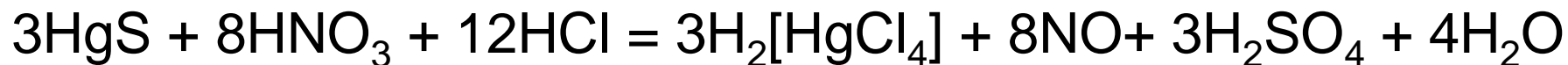
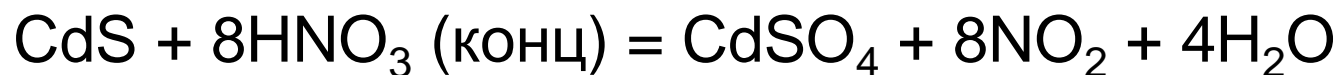
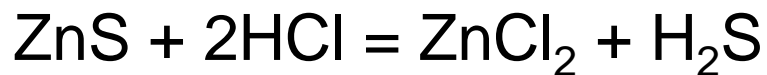
черный

красный

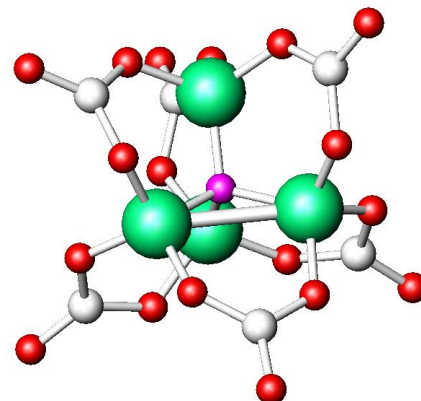
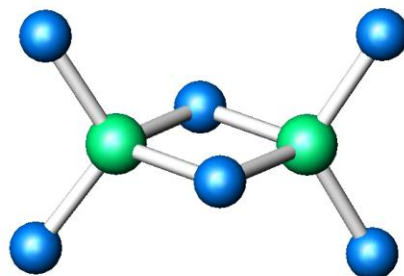
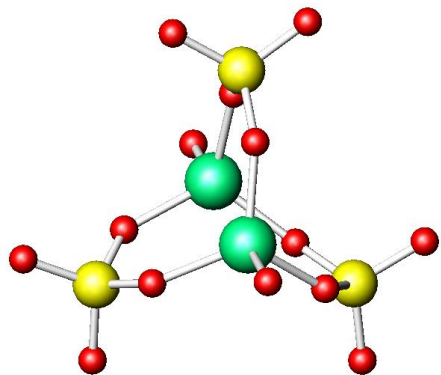
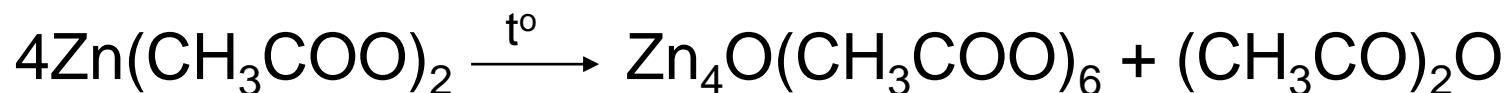


Соединения Zn, Cd, Hg (II)

5. Растворение сульфидов



6. Полиядерные комплексы Zn, Cd



Соединения Hg (I)

1. Галогениды Hg(I)



желтый

т.пл. 570 °С

гидролиз

d=252 пм



белый

т.р. 395 °С

ПР=10⁻¹⁸

d=253 пм



белый

т.р. 390 °С

ПР=10⁻²²

d=258 пм

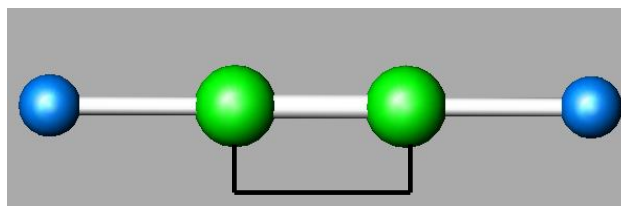


оранжевый

т.пл. 140 °С
т.разл. 290 °С

ПР=10⁻²⁹

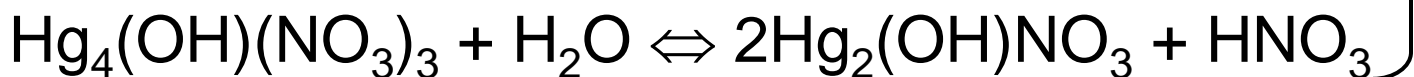
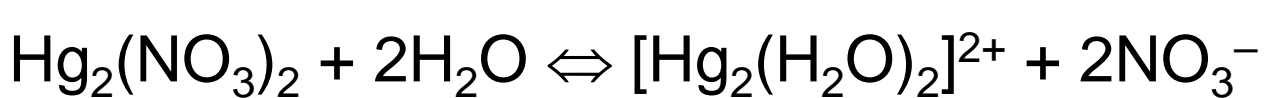
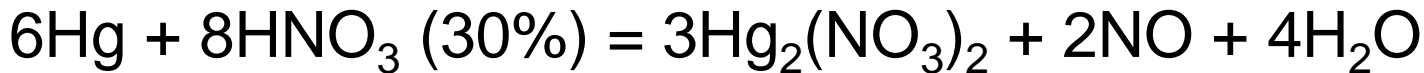
d=269 пм



d(Hg–Hg)

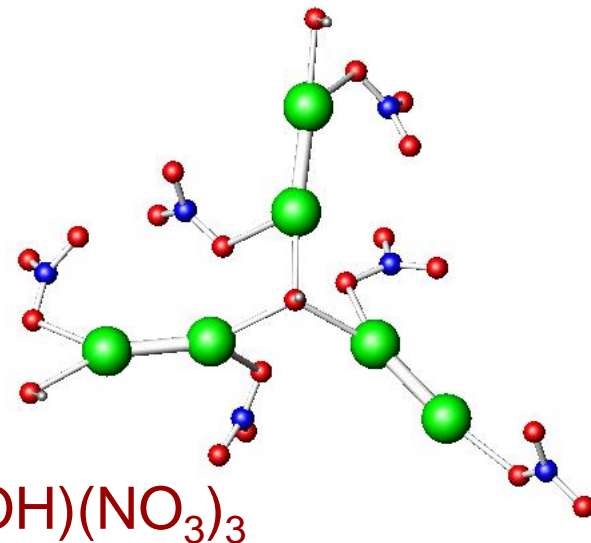
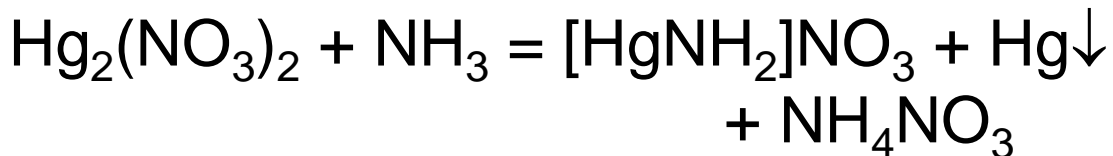
Соединения Hg (I)

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



гидролиз

Диспропорционирование:



Соединения Hg (I)

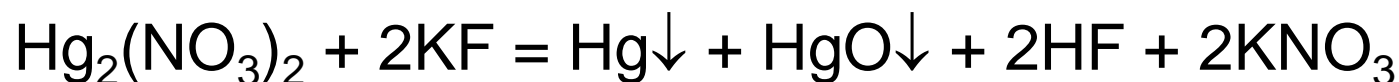
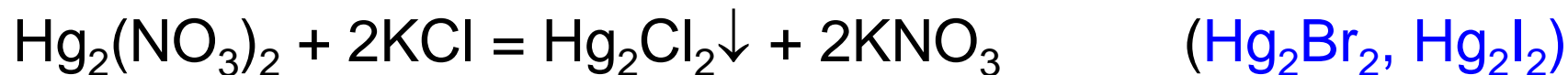
3. Диспропорционирование $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0$

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

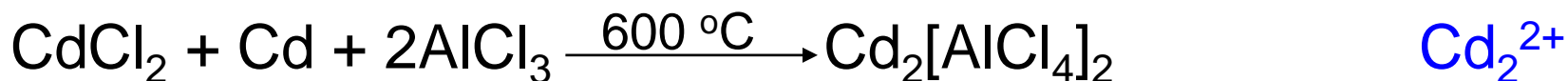
4. Оксид Hg(I) неустойчив



5. Получение и разложение галогенидов

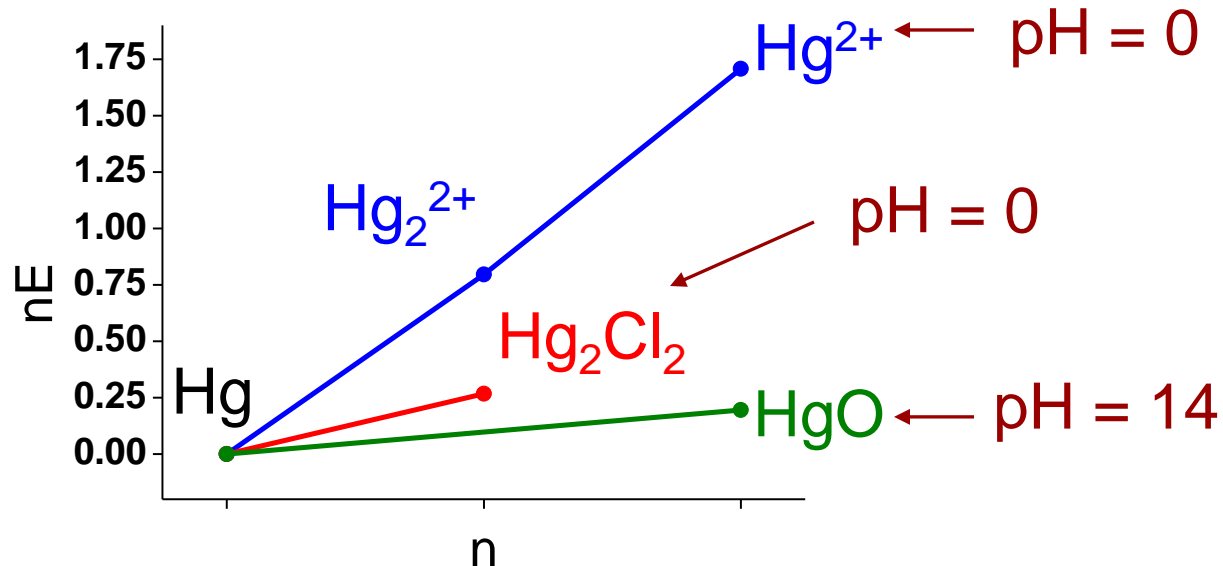
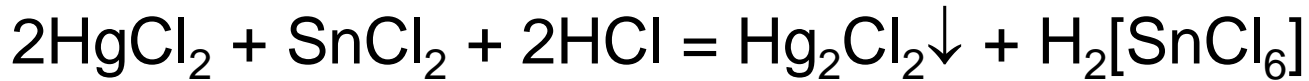
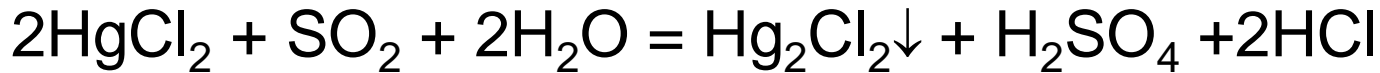


6. Соединения Cd(I) неустойчивы

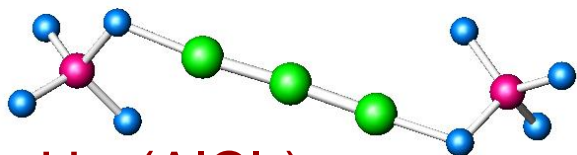
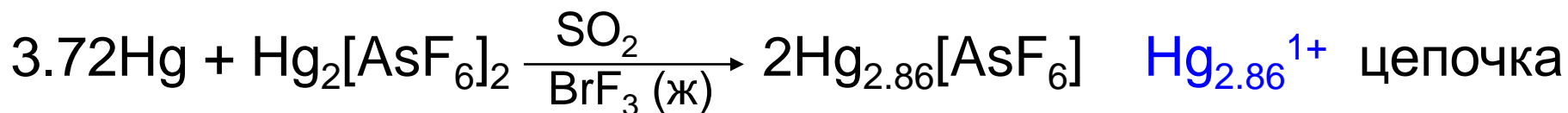
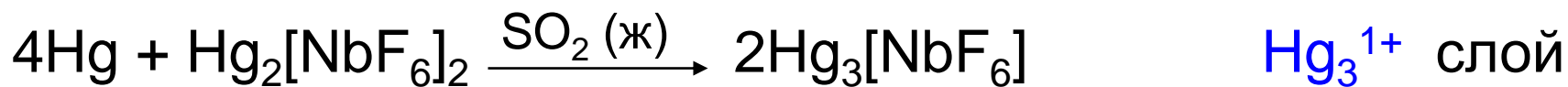
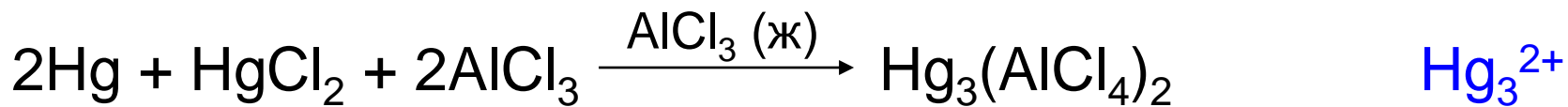


Окислительная способность Hg(I,II)

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

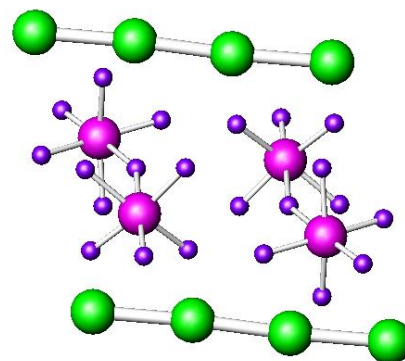


Низшие с.о. Hg

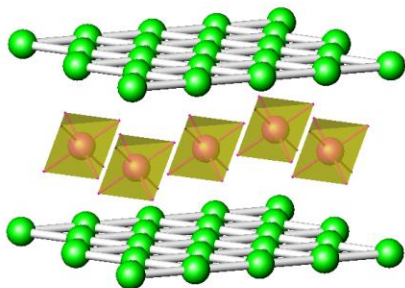


$\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$

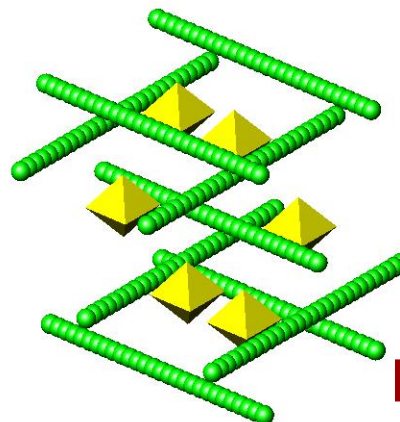
$d(\text{Hg-Hg}) = 259-262 \text{ нм}$



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



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



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

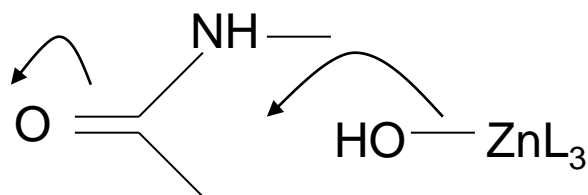
Биологическая роль Zn

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

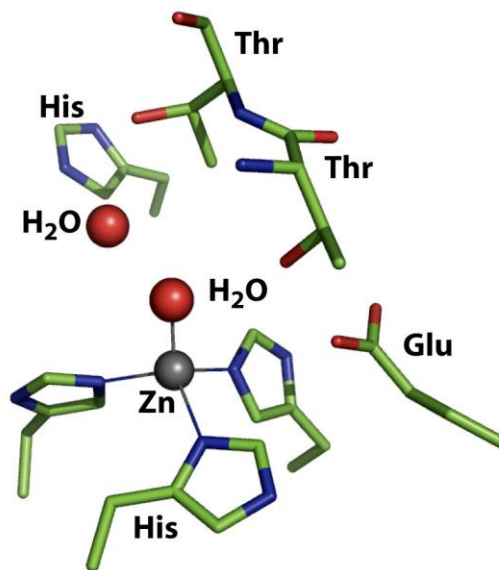
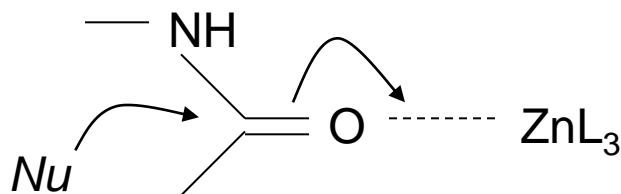


Figure 26-26
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

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, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ – 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.