

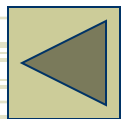
Химия элементов. Лекция 7

Общая характеристика элементов
IIБ-группы. Цинк и кадмий. Ртуть

d-элементы:



- ◆ **Многообразие** степеней окисления (от 0 до +VIII), склонность к ОВР.
- ◆ Низшие ст. ок. – **основные** св-ва, высшие – **кислотные**.
- ◆ **Металличность**: не образуются одноатомные анионы Э^{x-} , характерны одноатомные катионы Э^{x+} .
- ◆ **Простые вещества** тяжелые, плотные, тугоплавкие металлы; в ЭХРН – в основном до водорода.
- ◆ **Комплексообразователи и катализаторы** (есть незаселенные *d*-орбитали)
- ◆ **Отличия свойств** элемента 4 периода, сходство свойств элем. 5 и 6 периода (причина – *лантаноидное сжатие*).



IIIА...VA.....IVБ...VIIБ..

p-элементы

B(III)

Al(III)

Ga(III)

In(III)

Tl(I)

N(V)

P(V)

As(V)

Sb(V)

Bi(III)

«особенности» у нижних элементов (Tl, Bi – низшая ст. ок.)

d-элементы

Ti(II÷IV)

Zr(IV)

Hf(IV)

Mn(II÷VII)

Tc(VII)

Re(VII)

«особенности» у верхних элементов (а у Zr, Hf, Tc, Re – высшая ст. ок.)

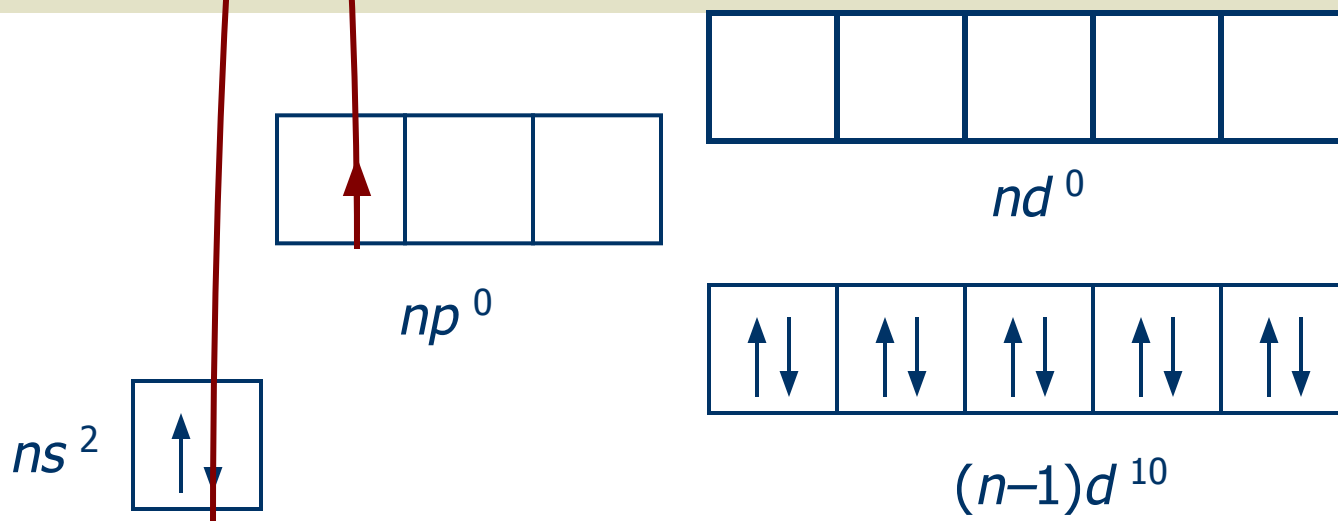
Элементы IIБ-группы

Элемент	Zn	Cd	Hg
Z	30	48	80
A_r	65,4	112,4	200,59
χ	1,66	1,46	1,44

Рост металличности 

Элементы IIБ-группы

Общая электронная формула: $[...] ns^2 (n-1)d^{10}$



- Степени окисления: +II, +I (Hg)

- КЧ – координационное число: 4, 6; 2 (Hg^{+I})

Простые вещества

	Цинк	Кадмий	Ртуть
Т. пл., °С	419,5	321,1	-38,9
Т. кип., °С	906,2	766,5	356,7
ρ , г/см ³	7,14	8,65	13,53



Цинк



Кадмий

Ртуть



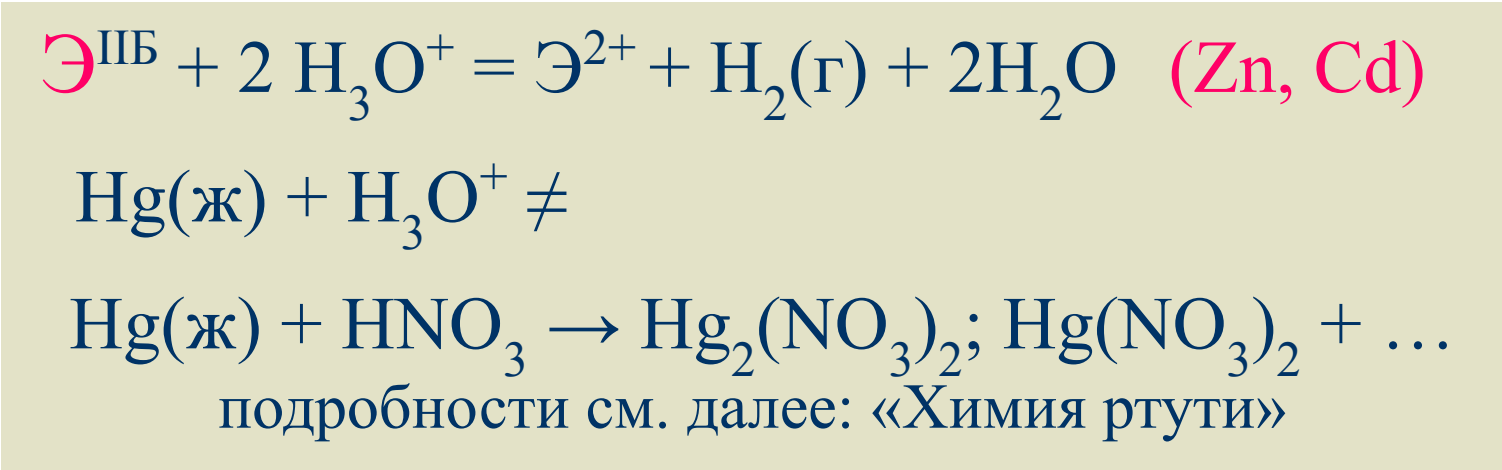


Амфотерные

Металл

◆ В ЭХРН: ... Zn ... Cd ... **H** ... Hg
 $\phi^\circ, \text{ В } (M^{2+}/M)$ -0,76 -0,40 +0,85

← Восстановительная способность растёт



Кислородные соединения

ZnO

CdO

HgO

Термическая устойчивость падает

ZnO
CdO

t°
~~→~~

t°

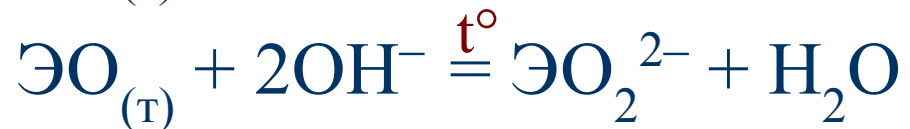
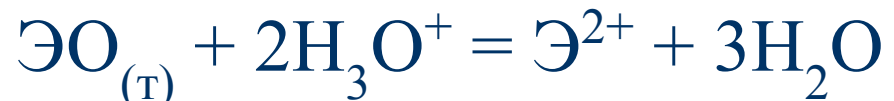


Zn(OH)₂

Cd(OH)₂

~~Hg(OH)₂~~

не существует



Комплексные соединения

$\text{Э}_{\text{ПБ}}$	КЧ	Тип гибр.	Примеры
Zn^{+II}	4	sp^3	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Cd^{+II}	6	sp^3d^2	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
Hg^{+I}	2	sp	$[(\text{H}_2\text{O})\text{Hg}-\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$
Hg^{+II}	4	sp^3	$[\text{HgI}_4]^{2-}$

Комплексные соединения

	$[\text{ZnI}_4]^{2-}$	$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$
$\beta_{(\text{обр.})}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^6$	$5,6 \cdot 10^{29}$

Рост прочности комплексов 

- ◆ $\text{HgI}_2 + 2\text{I}^- = [\text{HgI}_4]^{2-}$
 $[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{OH}^- \neq$
 $[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{S}^{2-} = \text{HgS} \downarrow + 4\text{I}^-$
- ◆ $\text{Hg} + 4\text{HI} = \text{H}_2[\text{HgI}_4] + \text{H}_2 \uparrow$
 $\text{Hg} + 4\text{I}^- - 2e^- = [\text{HgI}_4]^{2-}; \phi^\circ = -0,038 \text{ V}$

Распространение в природе и важнейшие минералы

В земной коре по массе

- ◆ 25. Zn 0,012 %
- ◆ 63. Hg $5 \cdot 10^{-4}$ %
- ◆ 64. Cd $1 \cdot 10^{-4}$ %
- ◆ *сфалерит* ZnS
- ◆ *вюртцит* ZnS
- ◆ *смитсонит* $ZnCO_3$
- ◆ *гринокит* CdS
- ◆ *киноварь* HgS
- ◆ *ртуть самородная*



Сфалерит



Киноварь

СМИТСОНИТ



Гринокит



Ртуть самородная

Цинк и кадмий

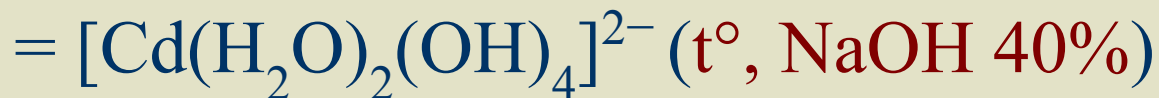
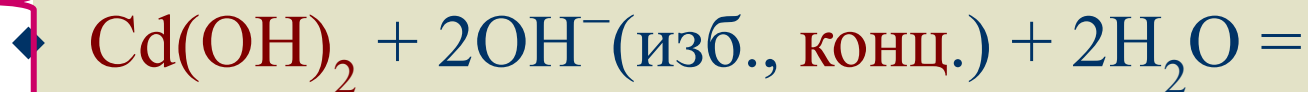
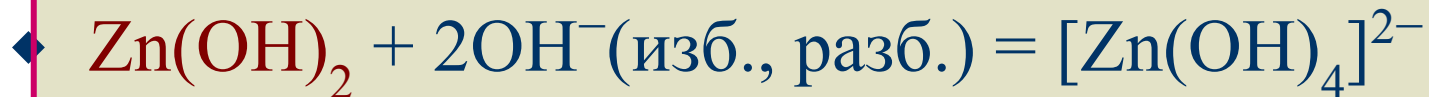
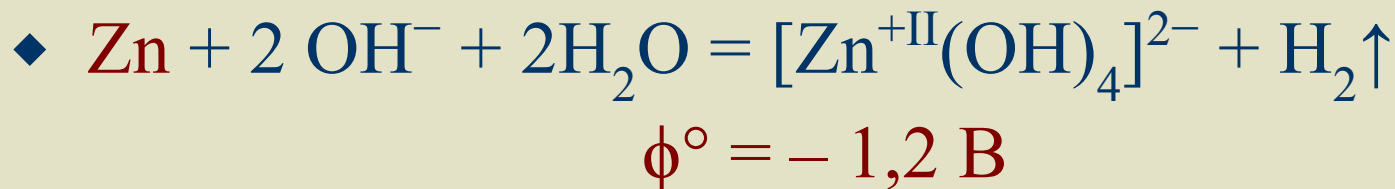
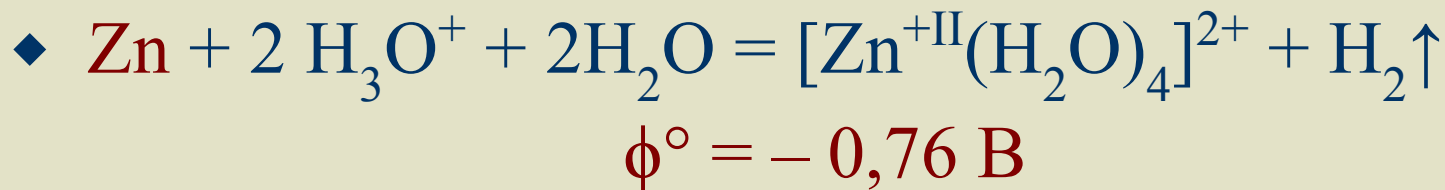


Цинк и кадмий

Zn

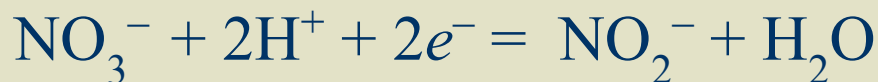
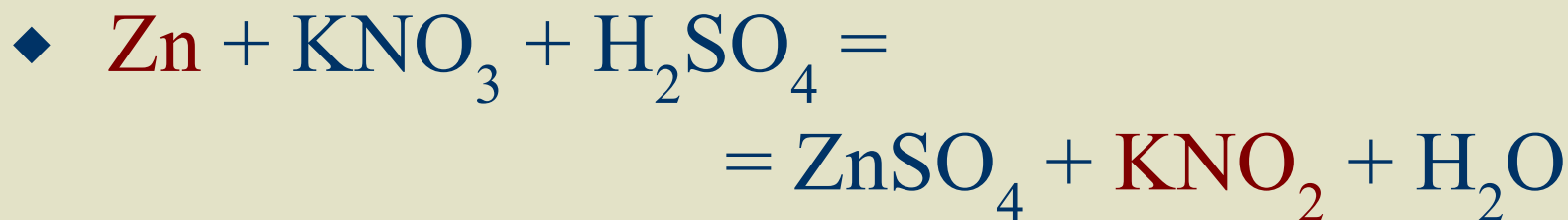
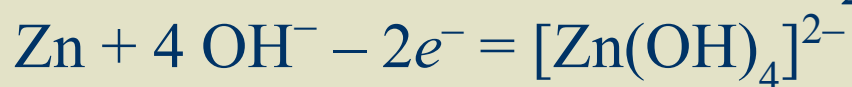
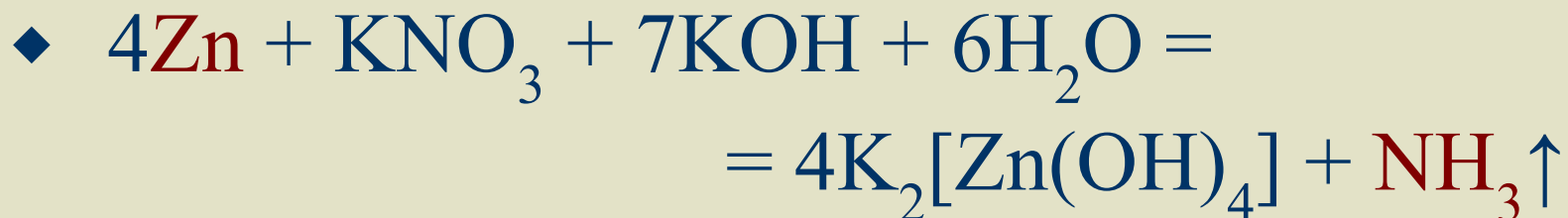
Cd

Рост металличности



Амфотерность

Восстановительные свойства



Комплексообразование

- ◆ $\text{Zn(OH)}_2 + 4 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$
 $= [\text{Zn(NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (КЧ 4)
- ◆ $\text{Cd(OH)}_2 + 6 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$
 $= [\text{Cd(NH}_3)_6](\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (КЧ 6)

Только цинк:

- ◆ $\text{Zn} + 4 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$
 $= [\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+} + \text{H}_2 \uparrow + 2 \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\phi^\circ [\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+} / \text{Zn} = -1,03 \text{ В}$

Особенности химии ртути



- ◆ Hg(ж) – летуча, ядовита
- ◆ CH_3Hg^+ – самый сильный яд
- ◆ Hg образует амальгамы (например Na_xHg_y)



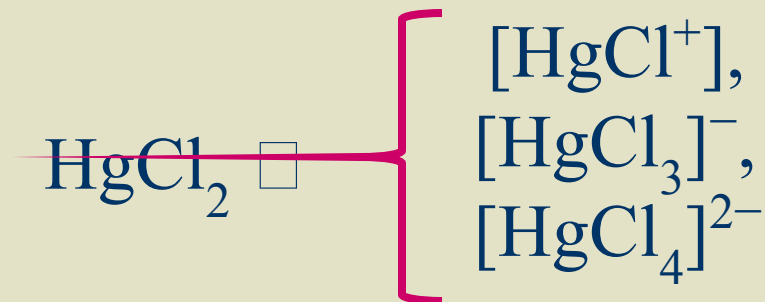


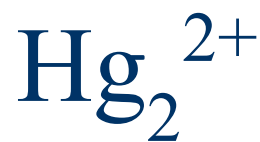
- ◆ $\text{Hg} + 4\text{HNO}_3$ (конц., изб.) =
 $= \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O};$
 $\phi^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = + 0,85 \text{ В}$
- ◆ 6Hg (изб.) + 8HNO_3 (разб.) =
 $= 3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O};$
 $\phi^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{\text{ж}}) = + 0,79 \text{ В}$
- ◆ $\text{Hg}_2^{+I}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{HNO}_3$ (конц.) =
 $= 2\text{Hg}^{+II}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\phi^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = + 0,92 \text{ В}$



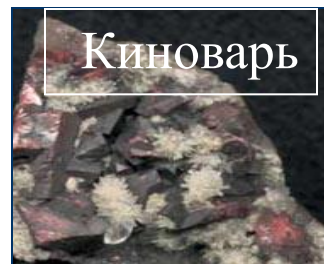
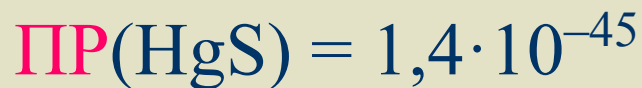
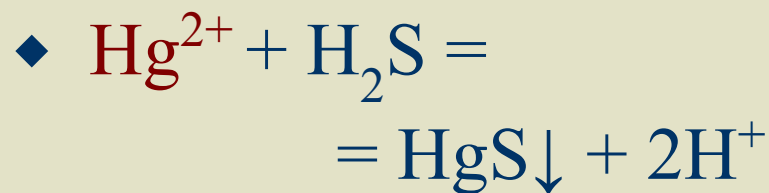
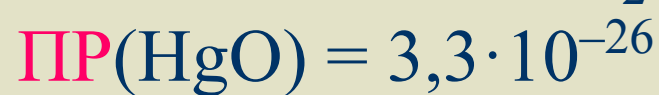
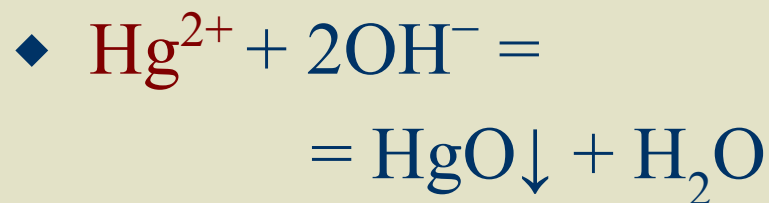
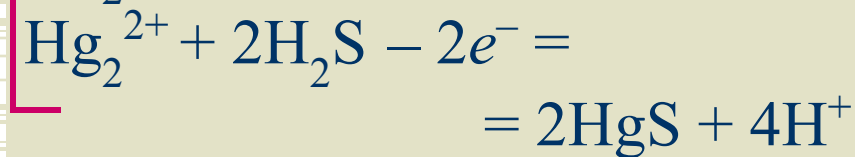
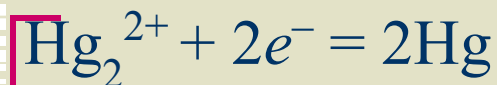
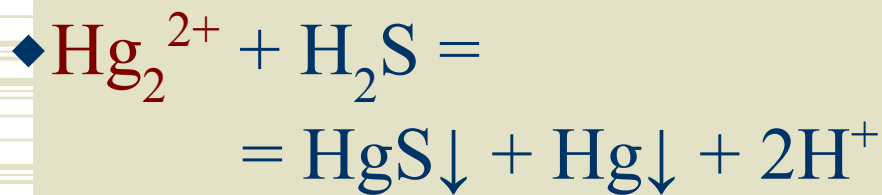
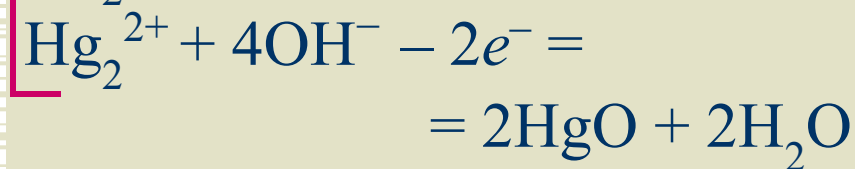
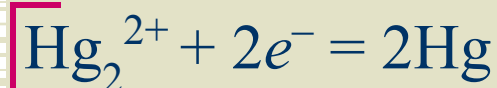
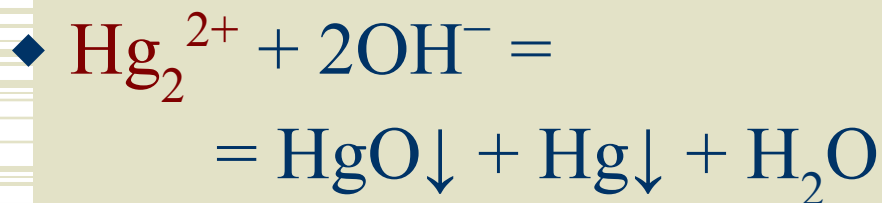
- ◆ $[(\text{H}_2\text{O})\text{Hg}-\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$
- ◆ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 =$
 $= \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{NO}_3^-$
- ◆ **Каломель** Hg_2Cl_2
- ◆ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{T}) \quad \square$
 $\square \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-;$
 $\text{ПР} = 1,3 \cdot 10^{-18}$
- ◆ Все соединения –
 – **ионные кристаллы**

- ◆ Состав аквакомплекса неизвестен
- ◆ Соли: только $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
- ◆ **Сулема** HgCl_2 – слабый электролит





и



Окислительно-восстановительные свойства

- ◆ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{HgCl}_{2(\text{p})} + 2\text{H}_2\text{O}$
- ◆ $2\text{HgCl}_2 + [\text{SnCl}_3]^- + \text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{т})} + [\text{SnCl}_6]^{2-}$
 $2\text{HgCl}_2 + 2e^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{т})} + 2\text{Cl}^-$ (белый осадок)
 $[\text{SnCl}_3]^- + 3\text{Cl}^- - 2e^- = [\text{SnCl}_6]^{2-}$
- ◆ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + [\text{SnCl}_3]^- + \text{Cl}^- = 2\text{Hg} + [\text{SnCl}_6]^{2-}$
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{т})} + 2e^- = 2\text{Hg}(\text{ж}) + 2\text{Cl}^-$ (черный осадок)
 $[\text{SnCl}_3]^- + 3\text{Cl}^- - 2e^- = [\text{SnCl}_6]^{2-}$
- ◆ $\phi^\circ(\text{HgCl}_2 / \text{Hg}_2\text{Cl}_2) = +0,66 \text{ В}$
- ◆ $\phi^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}_{\text{ж}}) = +0,27 \text{ В}$