

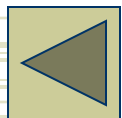
# Химия элементов. Лекция 7

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  $\text{Э}^{x-}$ , характерны одноатомные катионы  $\text{Э}^{x+}$ .
- ◆ **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.)

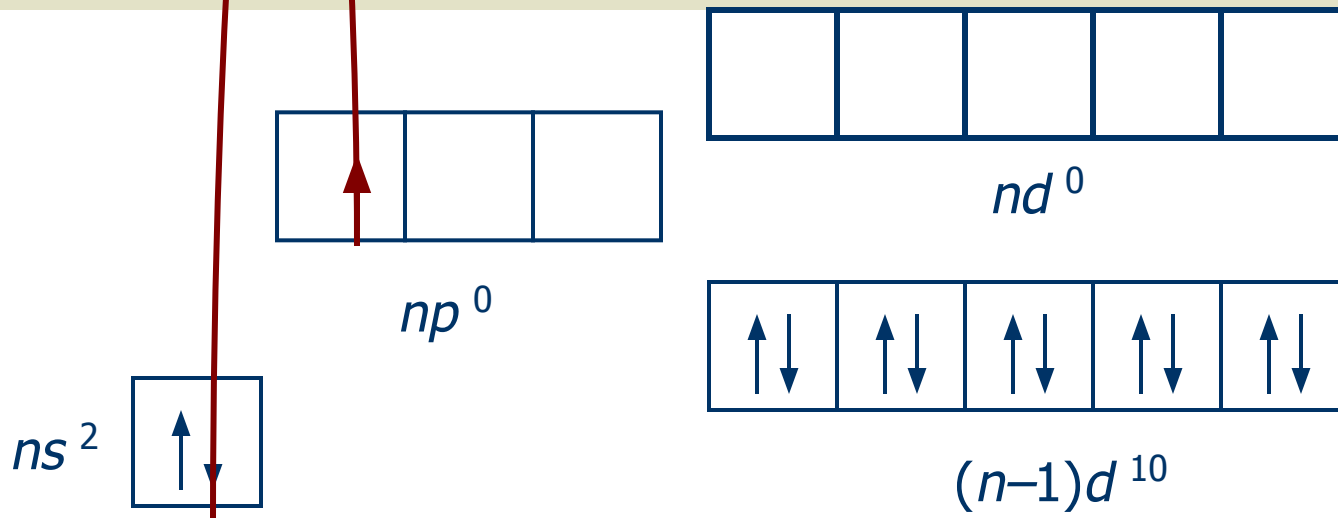
# Элементы IIБ-группы

Элемент	Zn	Cd	Hg
$Z$	30	48	80
$A_r$	65,4	112,4	200,59
$\chi$	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<sup>+I</sup>)

# Простые вещества

	Цинк	Кадмий	Ртуть
т. пл., °С	419,5	321,1	−38,9
т. кип., °С	906,2	766,5	356,7
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	7,14	8,65	13,53



Цинк



Кадмий

Ртуть



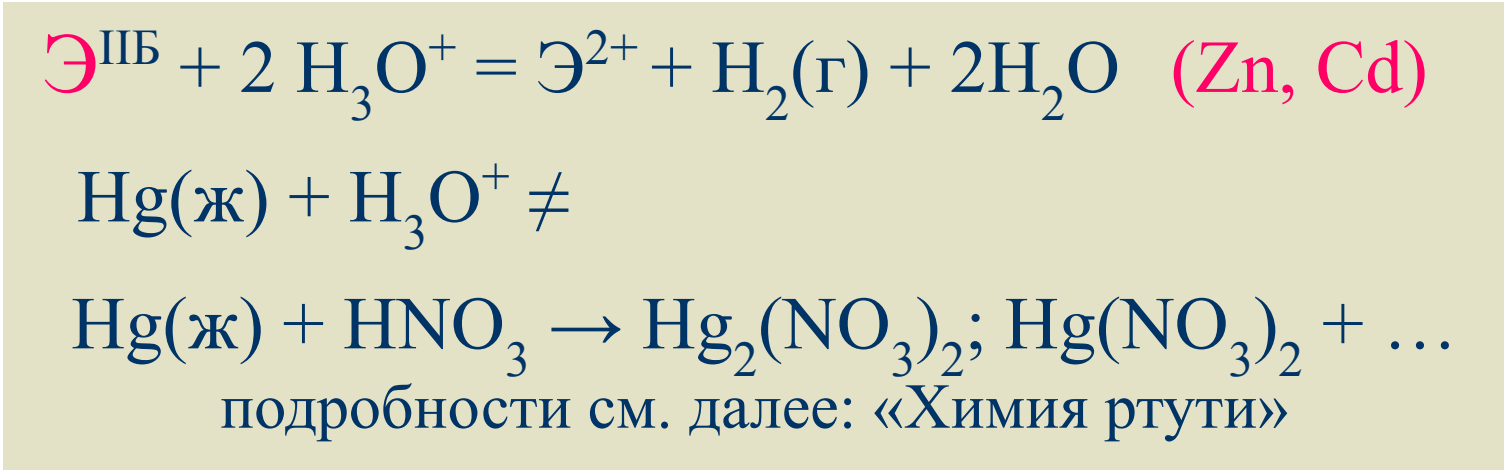


Амфотерные

Металл

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

← Восстановительная способность растёт



# Кислородные соединения

ZnO

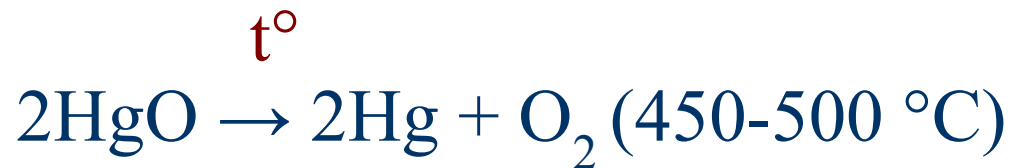
CdO

HgO

Термическая устойчивость падает

ZnO  
CdO

$t^\circ$   
~~→~~

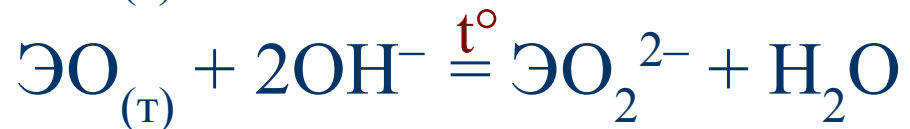
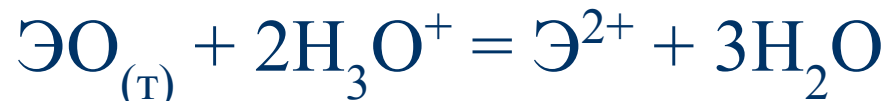


Zn(OH)<sub>2</sub>

Cd(OH)<sub>2</sub>

~~Hg(OH)<sub>2</sub>~~

не существует





# Комплексные соединения

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

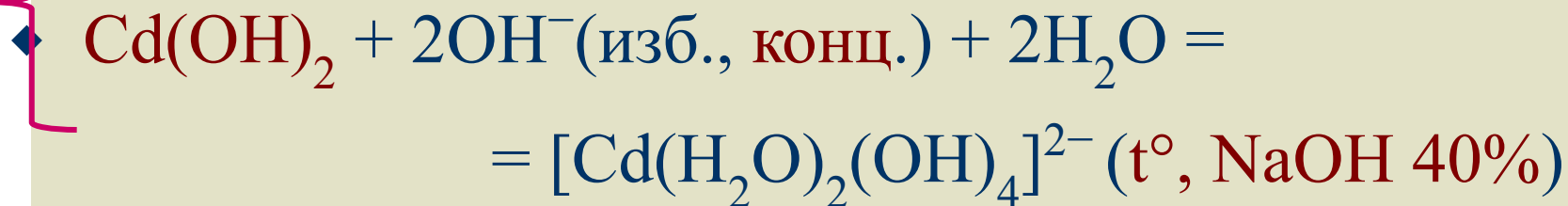
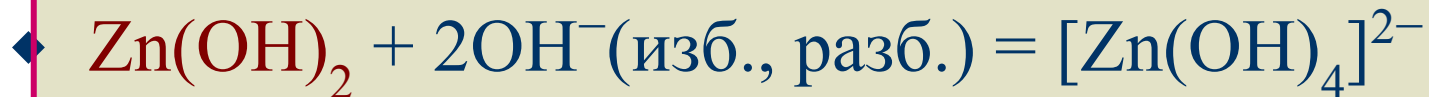
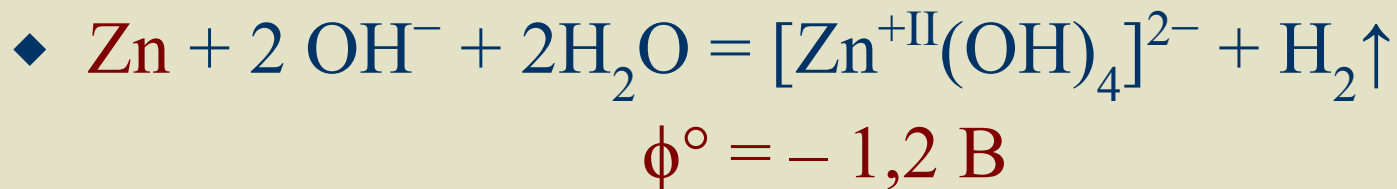
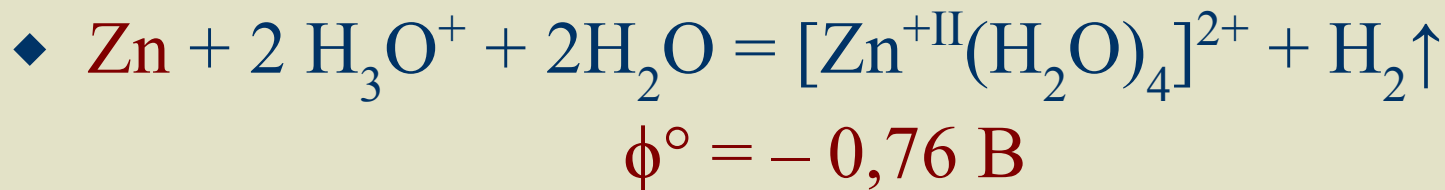
# Цинк и кадмий



# Цинк и кадмий

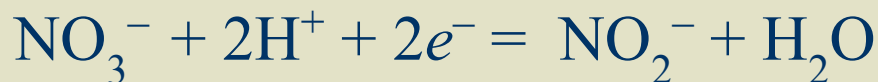
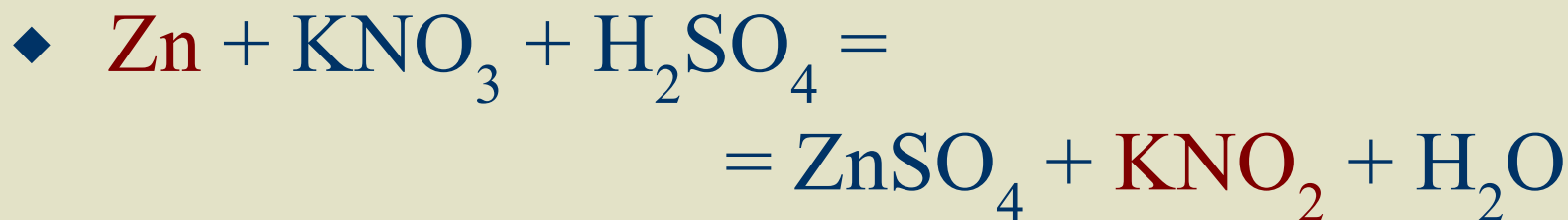
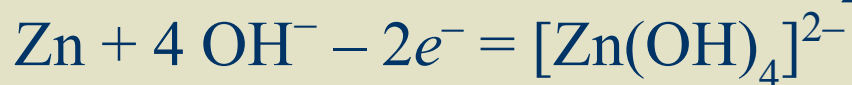
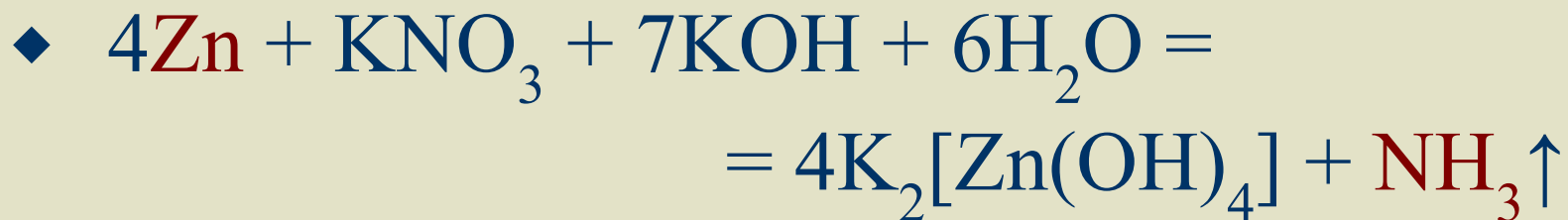
Zn Cd

Рост металличности

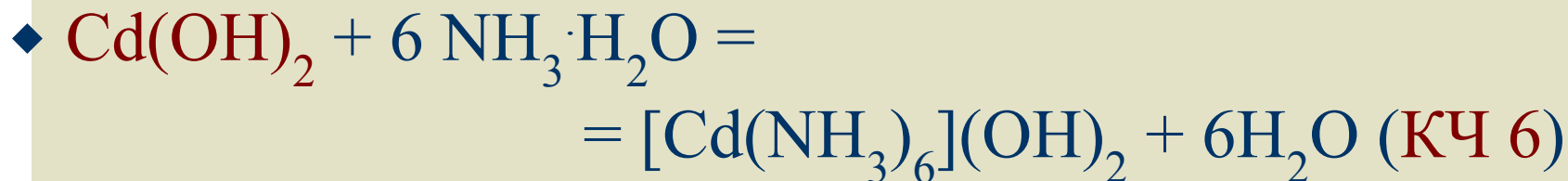
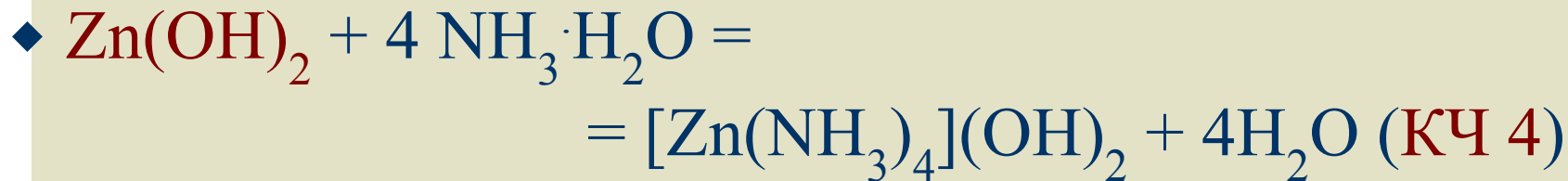


Амфотерность

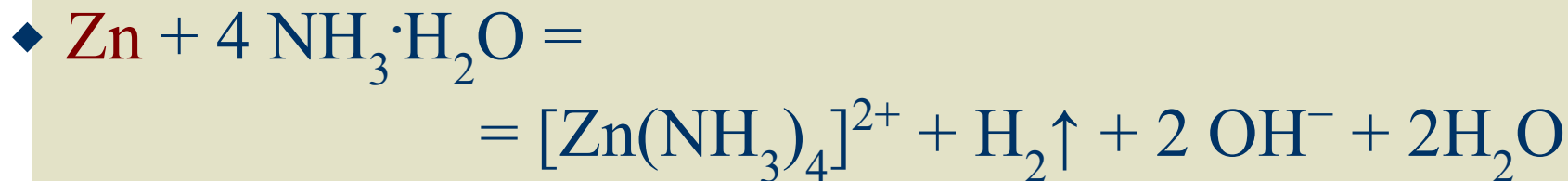
## Восстановительные свойства



# Комплексообразование



Только **цинк**:



$$\phi^\circ [\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+} / \text{Zn} = -1,03 \text{ В}$$

# Особенности химии ртути



- ◆ Hg(ж) – летуча, ядовита
- ◆  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  – самый сильный яд
- ◆ Hg образует амальгамы (например  $\text{Na}_x\text{Hg}_y$ )





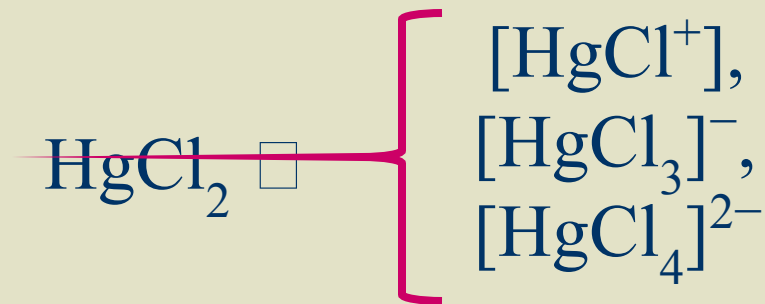


- ◆  $\text{Hg} + 4\text{HNO}_3$  (конц., изб.) =  
 $= \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O};$   
 $\phi^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = + 0,85 \text{ В}$
- ◆  $6\text{Hg}$  (изб.) +  $8\text{HNO}_3$  (разб.) =  
 $= 3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O};$   
 $\phi^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{\text{ж}}) = + 0,79 \text{ В}$
- ◆  $\text{Hg}_2^{+I}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{HNO}_3$  (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**  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$
- ◆  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{T}) \quad \square$   
 $\square \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-;$   
 $\text{ПР} = 1,3 \cdot 10^{-18}$
- ◆ Все соединения –  
 – **ионные кристаллы**

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





## 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)  
 $[\text{SnCl}_3]^- + 3\text{Cl}^- - 2e^- = [\text{SnCl}_6]^{2-}$
- ◆  $\phi^\circ(\text{HgCl}_2 / \text{Hg}_2\text{Cl}_2) = +0,66 \text{ В}$
- ◆  $\phi^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}_{\text{ж}}) = +0,27 \text{ В}$