

Zn, Cd, Hg

	$r, \text{\AA}^0$	$r, \text{\AA}^{2+} (\text{КЧ}=6)$	$\chi_{\text{п}}$	Степени окисления
Zn	1,33	0,74	1,66	0,+2
Cd	1,54	0,95	1,46	0,+2
Hg	1,57	1,02	1,44	0,+1,+2

Zn: $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^2$

Cd: $[\text{Kr}]4\text{d}^{10}5\text{s}^2$

Hg: $[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^{10}6\text{s}^2$

Содержание в земной коре и минералы

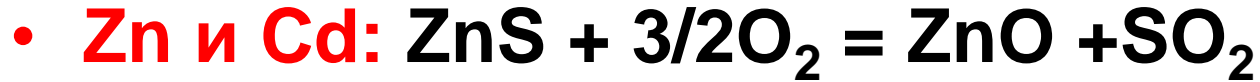
- **Zn** – 24 место, ZnS (сфалерит), ZnO (цинкит)
- **Cd** – 48 место, CdS
- **Hg** – 57 место, HgS (киноварь) и самородная ртуть



Открытие элементов

- **Zn** – производство в Индии с XII века; сплав с медью (латунь) до н.э.; возможно от нем. Zinn (олово)
- **Cd** – 1817 г., нем. Штомейер; гр. «кадмия» цинковая руда
- **Hg** – известна с 1500 г. до н.э.; Меркурий – ближайшая к Солнцу планета; лат. Hydrargyrum – серебряная вода

Получение



Пирометаллургия: $\text{ZnO} + \text{C} = \text{CO} + \text{Zn}$ (1300°C),
Cd отделяют перегонкой

Гидрометаллургия: $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Катод: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}^0$

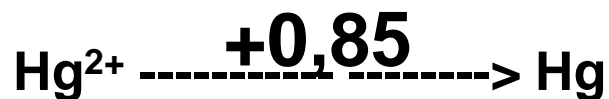
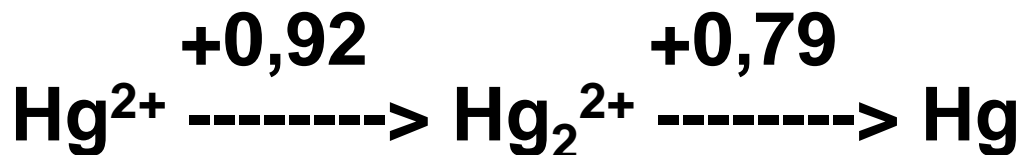
$\text{Zn} + \text{Cd}^{2+} = \text{Cd} + \text{Zn}^{2+}$



$\text{HgO} = \text{Hg} + 1/2\text{O}_2$ ($>500^\circ\text{C}$)

Свойства простых веществ

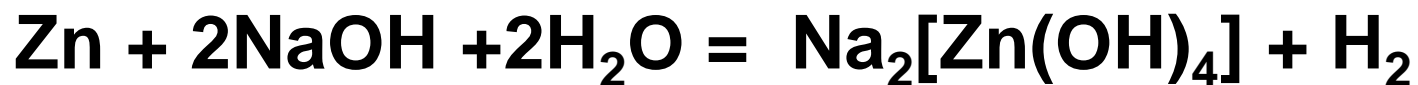
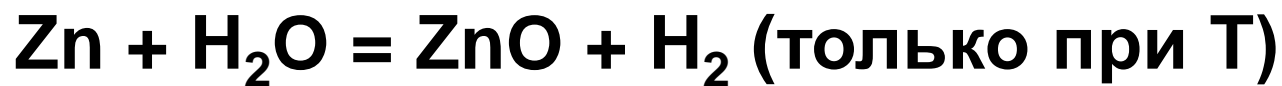
	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M}), \text{В}$	$d, \text{г/см}^3$
Zn	420	906	-0,76	7,13
Cd	321	770	-0,40	8,65
Hg	-39	357	+0,85	13,55



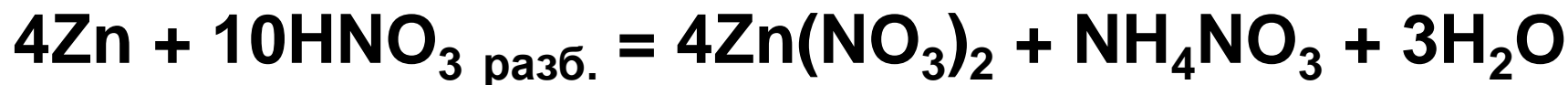
Zn, Cd – активные металлы, мягкие, легкоплавкие

Hg^{2+} - мягкий окислитель

Свойства простых в-в



Кислоты окислители:



Сравнение соединений Zn и Cd

Растворимые соли: MX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, 1/2\text{SO}_4$)

Н/р соли: $\text{M}(\text{CN})_2$ (белые), ZnS (белый), CdS (желтый)

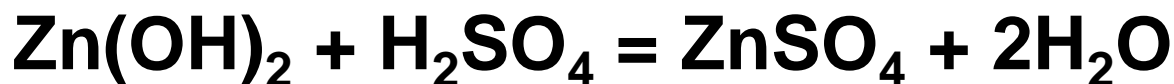
Различие в поведении водных растворов :



Аутокомплексы

Оксиды/гидроксиды

- **ZnO и Zn(OH)₂ – амфотерные св-ва:**



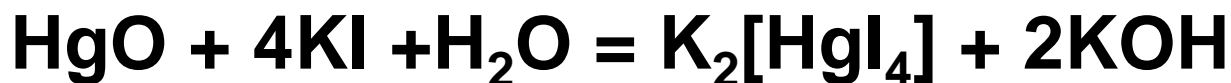
(в твердофазном синтезе Na₂ZnO₂ цинкат)

- **CdO и Cd(OH)₂ – основные св-ва:**

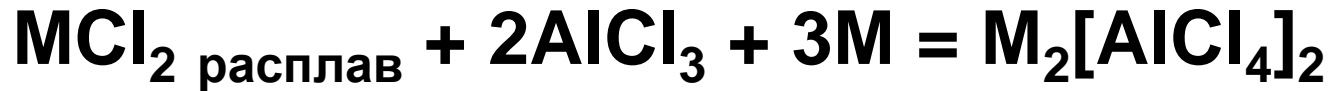
Как Zn, но реакции с конц. щелочами только при T (тв. фазный синтез Na₂CdO₂ – кадмат)

- **HgO – основные св-ва:**

Реагирует с кислотами; при нагревании с BaO, образуя BaHgO₂- меркурат



Hg(OH)₂ не существует

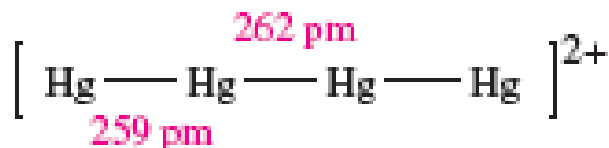
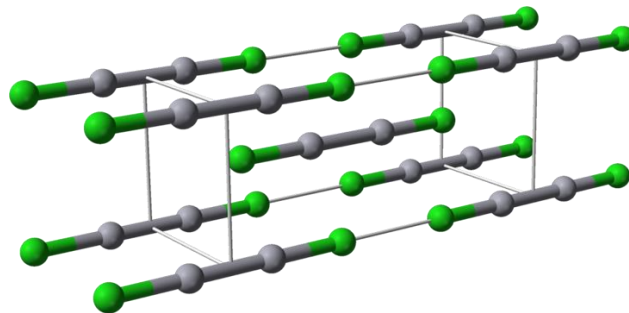


Zn_2^{2+} - только спектры



легко диспропорционирует в водных растворах

Hg_2^{2+} - стабилен,
 $d(Hg-Hg) = 2,53 \text{ \AA}$



Амальгамы

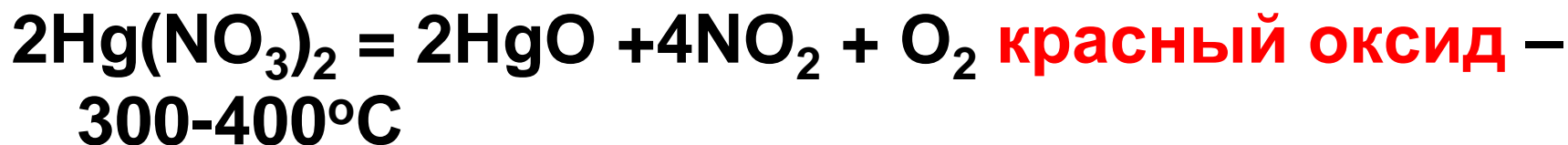
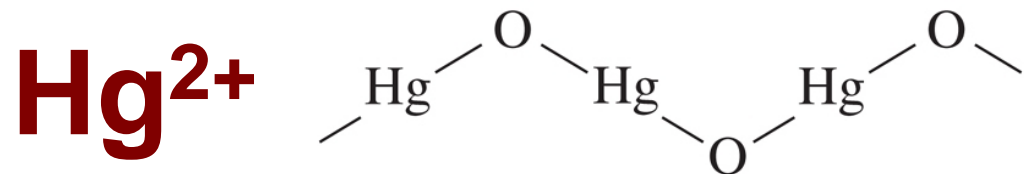
$M = \text{Na, Ag, Au, Al, Cu, Cd, Zn}$

Na_3Hg_2 : кластеры $[\text{Hg}_4]^{6-}$

Fe – не образует

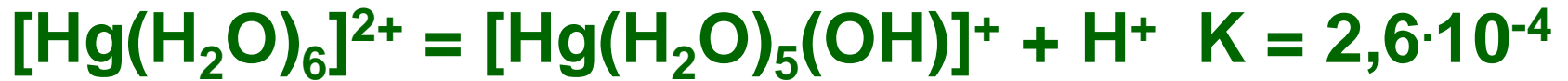
Соединения ртути сильно ядовиты

CH_3HgX , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ – летучие

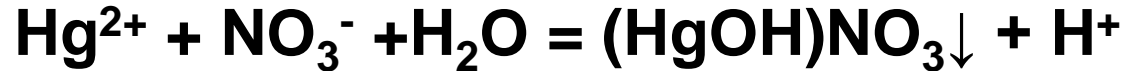


Растворимые, электролиты	Растворимые, слабые эл-ты	Н/р
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	HgCl_2	HgI_2 красный
HgF_2	HgBr_2	$\text{Hg}(\text{SCN})_2$ бел.
HgSO_4	$\text{Hg}(\text{CN})_2$	HgS черный и красный
$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$		

Соли Hg²⁺



Гидролиз сильных электролитов:



Белый осадок растворим при доб. кислот



Полный гидролиз!!!

Слабые электролиты:



$\text{Hg}(\text{CN})_2$ – не гидролизуется, раствор практически не проводит эл. ток

Соли Hg^{2+}

HgF_2 – полимер, нелетуч

HgCl_2 – сулема, молекулярная структура, линейная молекула, летуча и ядовита

В некоторых орг. растворителях образуются димеры $\text{X-Hg}(\mu\text{-X})_2\text{Hg-X}$

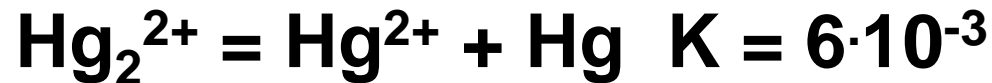
$\text{Hg}(\text{CN})_2$ - молекулярная структура, линейная молекула, растворяется в растворах CN^- с образованием $[\text{Hg}(\text{CN})_3]^-$, $[[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$

Соли Hg_2^{2+}



Растворимые соли: Hg_2F_2 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

Нерастворимые соли: Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), Hg_2SO_4



$\text{Hg}_2(\text{OH})_2$, Hg_2O , HgCN , Hg_2S – НЕ СУЩЕСТВУЮТ

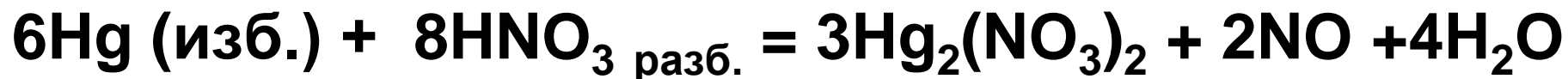
Гидролиз растворимых солей:



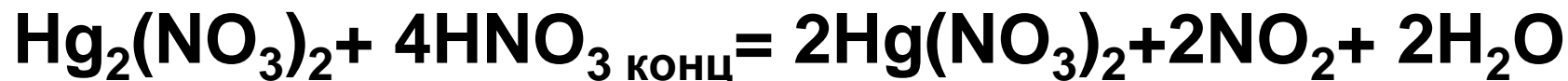
Сравнение $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

Реагент	Hg^{2+}	Hg_2^{2+}
Cl^-	Ионный обмен	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ бел.
I^- (недост.)	$\text{HgI}_2 \downarrow$ красн.	Hg_2I_2 желт.
I^- (избыток)	$[\text{HgI}_4]^{2-}$ б/ц р-р	$[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{Hg} \downarrow$
S^{2-}	$\text{HgS} \downarrow$ черный	$\text{HgS} \downarrow + \text{Hg} \downarrow$ Избыток $\rightarrow [\text{HgS}_2]^{2-}$
CN^- (недост.)	$\text{Hg}(\text{CN})_2$ р-р, не электролит	$\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Hg} \downarrow$
CN^- (избыток)	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, р-р	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{Hg} \downarrow$

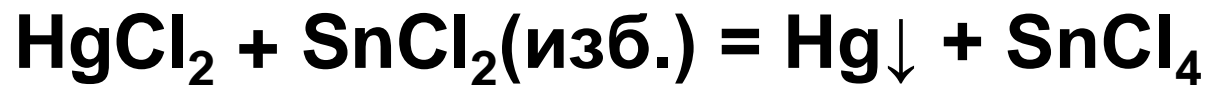
Оx-red реакции

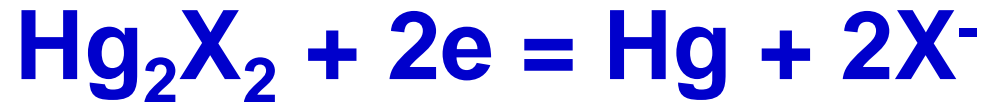


2) Окисление:



3) Восстановление:





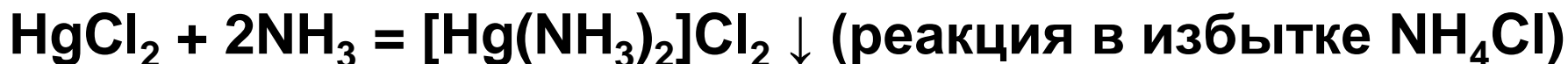
X	1/2SO₄	Cl	Br	I	NO₃
E⁰, B	+0,62	+0,27	+0,14	-0,04	+0,79
K_L	10⁻⁶	10⁻¹⁸	10⁻²²	10⁻²⁸	P-p

Реакции солей ртути с NH_3

Неплавкий белый преципитат:

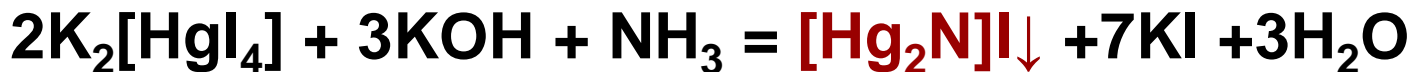


Плавкий белый преципитат:

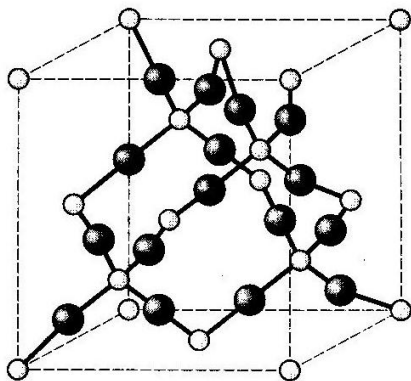
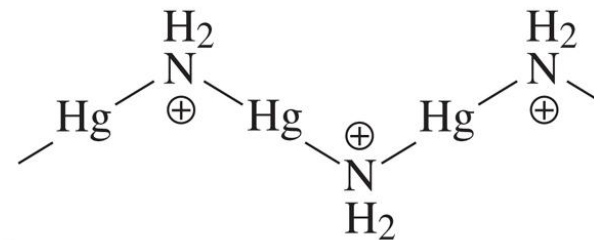
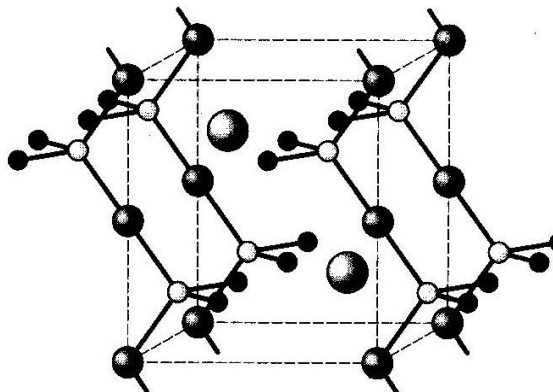
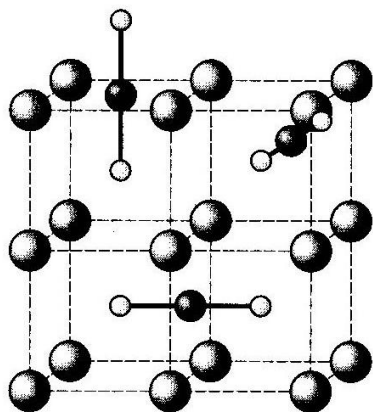
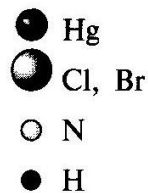


- $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{NH}_3 = \text{Hg}\downarrow + \text{HgNH}_2\text{Cl}\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$
- $\text{HgO} + \text{NH}_3 = [\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH}$ основание Миллона (**ОН группа может быть замещена**)

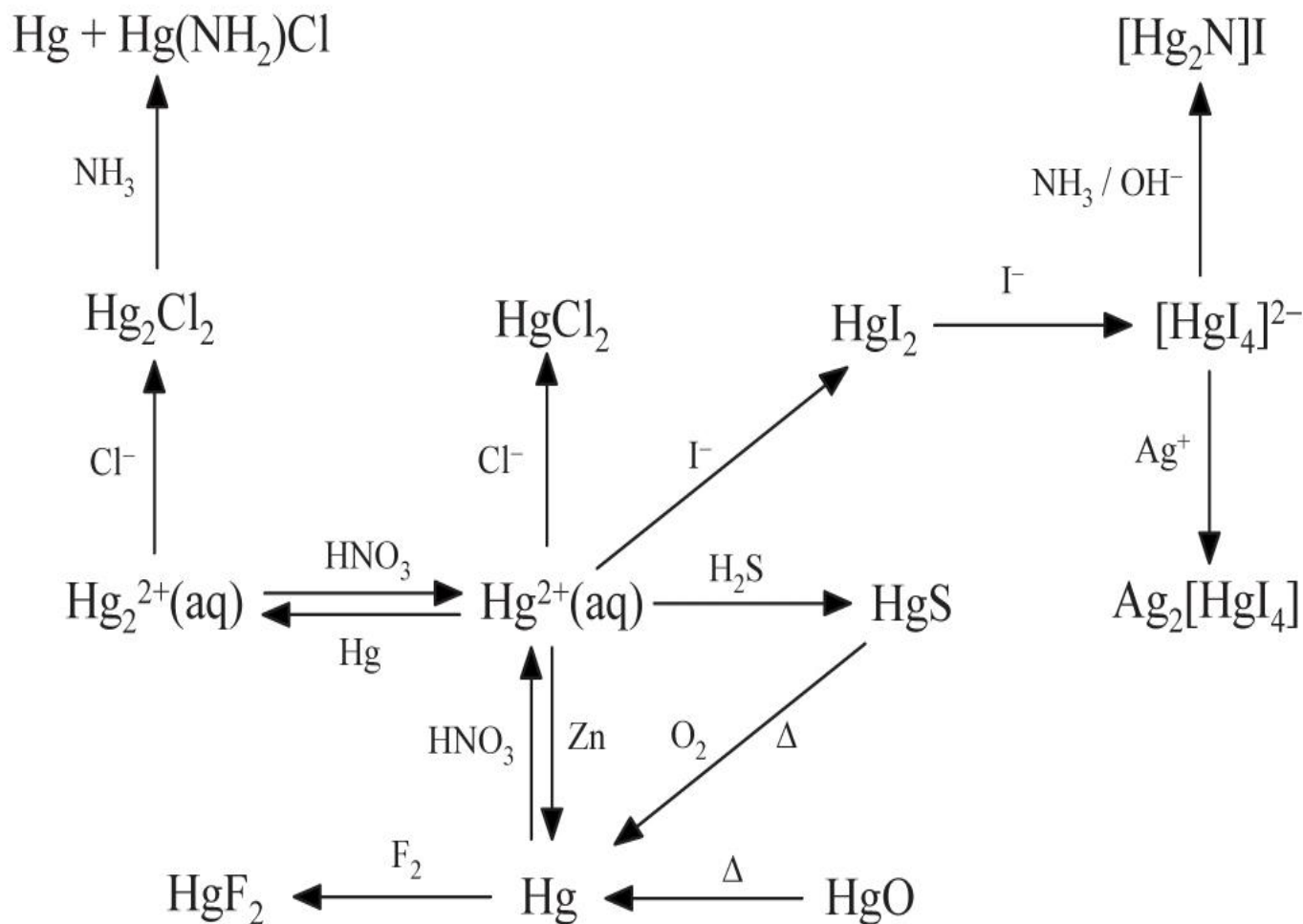
Реактив Неслера на аммиак:



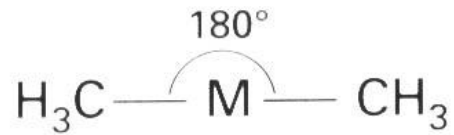
Амино-, амидо- и имидокомплексы Hg(II)



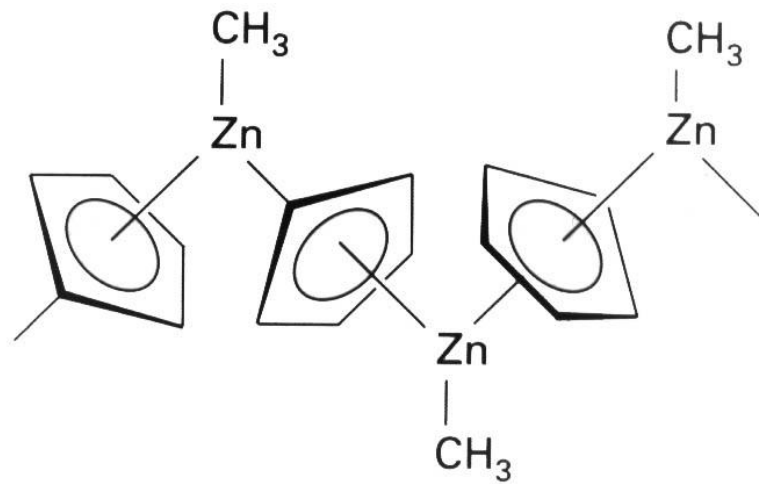
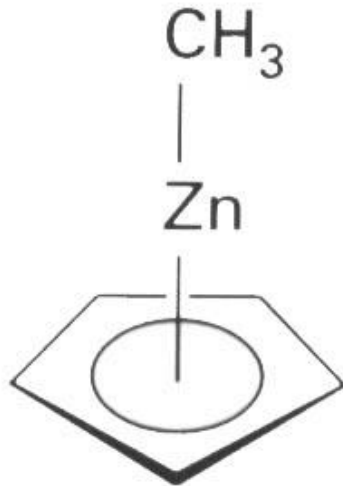
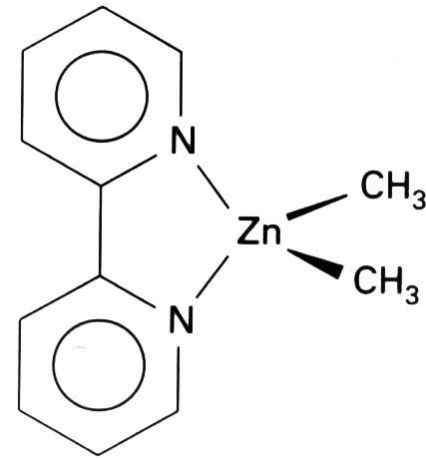
Основные реакции в химии Hg



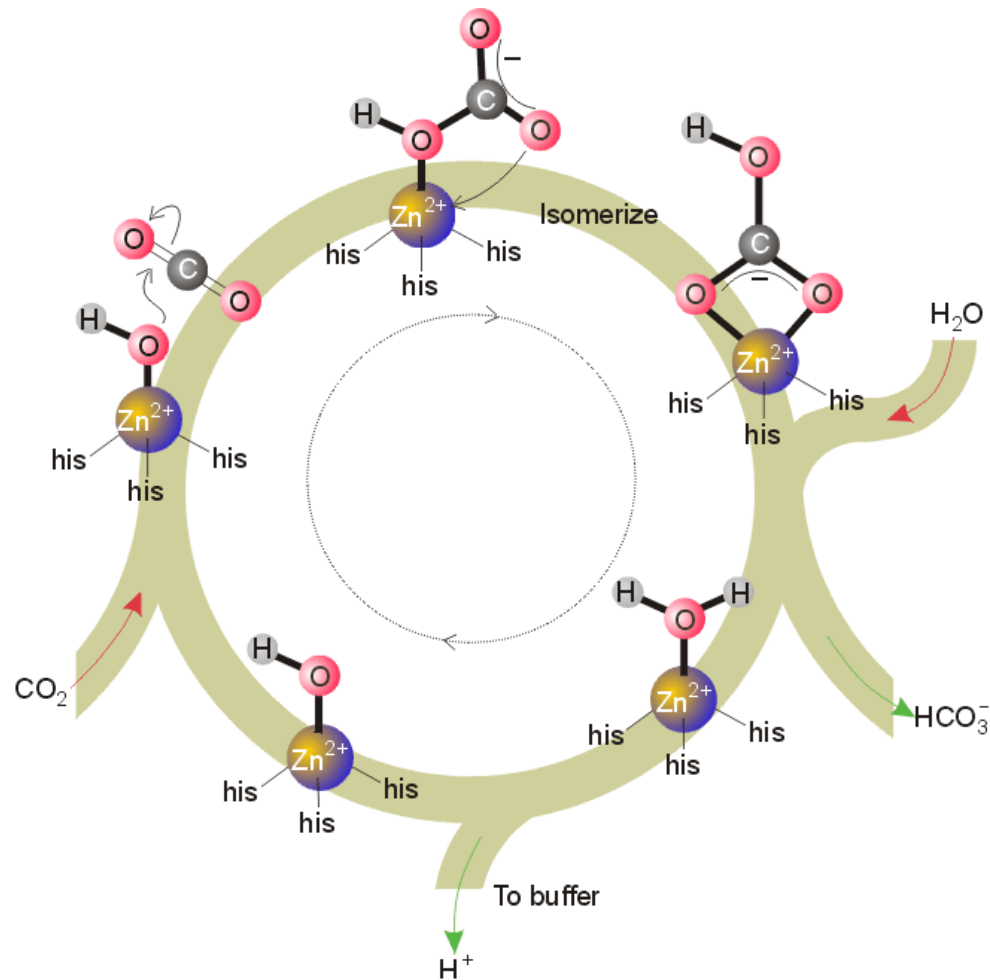
МОС подгруппы цинка



4 M = Zn, Cd, Hg



Карбонгидраза



Карбоксипептидаза

