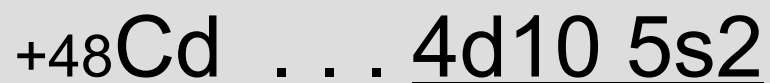
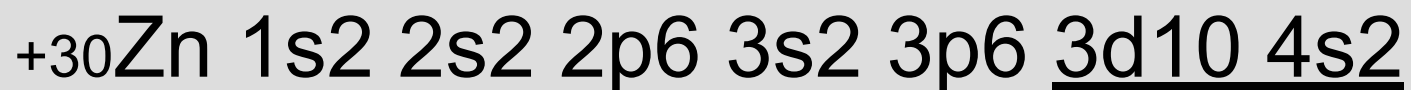


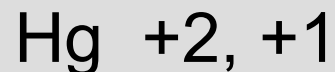
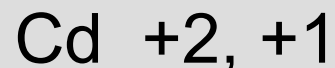
# Металлы II побочной подгруппы ПСХЭ

# Общая характеристика II побочной подгруппы

## \* Электронное строение



## \* Степень окисления



Сверху вниз уменьшаются металлические свойства, основные свойства их гидроксидов

# Нахождение в природе

30	<b>Zn</b>
	ЦИНК
2 18 8 2	65,38
	$3d^{10} 4s^2$

В земной коре цинк находится в виде смеси шести стабильных изотопов.

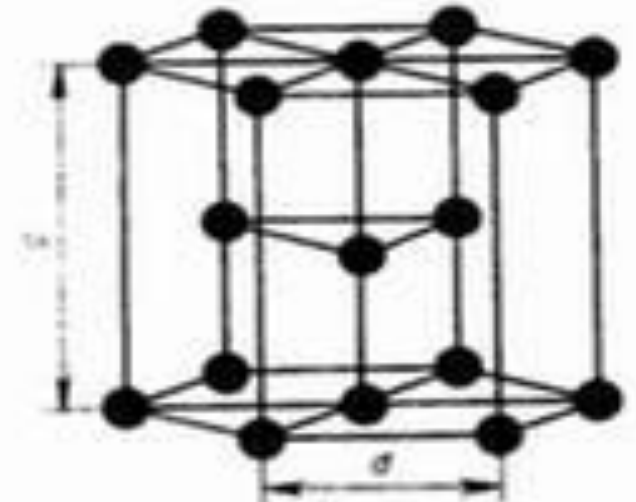
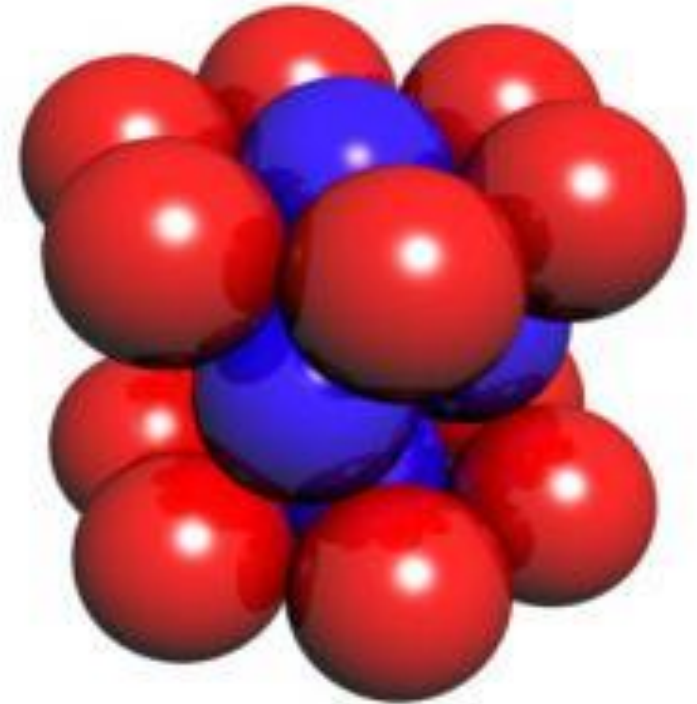
Первое место в мире по добыче (16,5% мировой добычи, 1113 тыс. т ) и запасам цинка занимает Канада. Кроме того, богатые месторождения цинка сосредоточены в Китае (13,5%), Австралии (13%), Перу (10%), США (10%), Ирландии (около 3%).

Добыча цинка ведется в 50 странах. В России цинк извлекается из медноколчеданных месторождений Урала, а также из полиметаллических месторождений в горах Южной Сибири и Приморья. Крупные запасы цинка сосредоточены в Рудном Алтае (Восточный Казахстан), на долю которого приходится более 50% добычи цинка в странах СНГ. Цинк добывают также в Азербайджане, Узбекистане (месторождение Алмалык) и Таджикистане.

# Физические свойства Zn

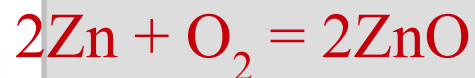
Цинк — голубовато-белый металл, имеет гексагональную решетку с параметрами  $a = 0,266\text{нм}$ ,  $c = 0,494\text{нм}$ .  
 $t_{\text{пл}} = 419,58^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} = 906,2^{\circ}\text{C}$ ;  
плотность  $7,133\text{ кг/дм}^3$ .

При комнатной температуре- хрупок.  
При  $100\text{—}150^{\circ}\text{C}$  пластичен.  
Стандартный электродный потенциал  $-0,76\text{ В}$ , в ряду стандартных потенциалов расположен до железа, Fe.  
Степень окисления  $+ 2$ ; энергия ионизации переходе  $17,96\text{ эВ}$ ;  
сродство к электрону  $0,09\text{ эВ}$ ;  
электроотрицательность  $1,66$ ;  
атомный радиус  $0,139\text{ нм}$ .

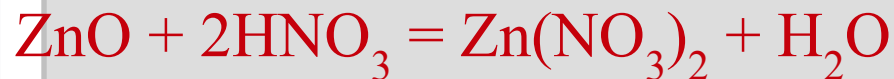


# Химические свойства Zn

На воздухе цинк покрывается тонкой пленкой оксида ZnO. При сильном нагревании сгорает с образованием амфотерного белого оксида ZnO:



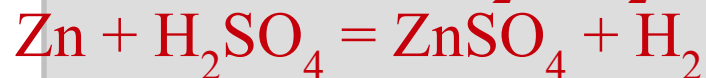
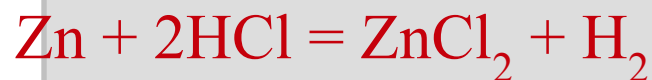
Оксид цинка реагирует как с растворами кислот:



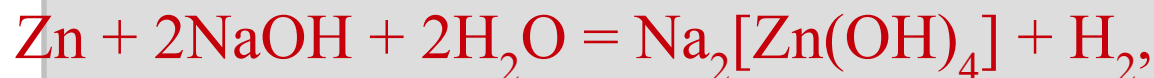
так и щелочами:



Цинк обычной чистоты активно реагирует с растворами кислот:



и растворами щелочей:

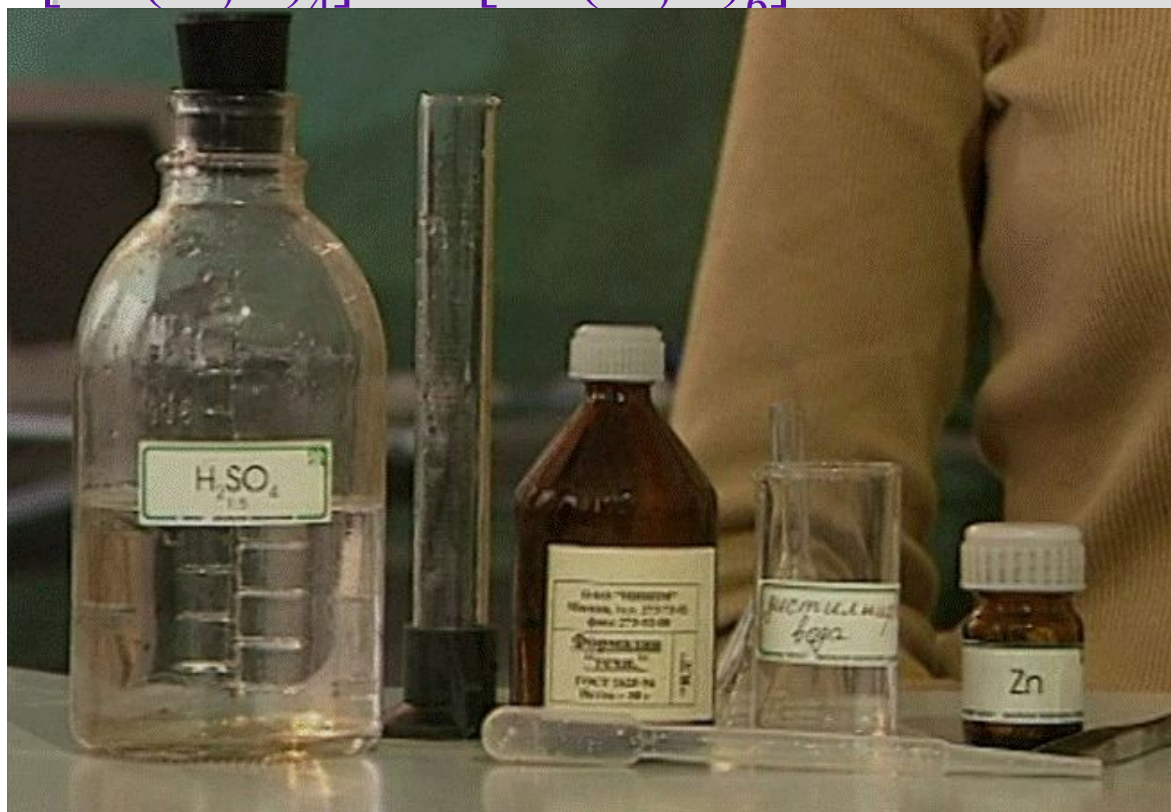


образуя гидроксоцинкаты. С растворами кислот и щелочей очень чистый цинк не реагирует. Взаимодействие начинается при добавлении нескольких капель раствора сульфата меди  $\text{CuSO}_4$ .

При нагревании цинк реагирует с галогенами с образованием галогенидов. С фосфором цинк образует фосфиды  $Zn_3P_2$  и  $ZnP_2$ . Нитрид  $Zn_3N_2$  получают реакцией цинка с аммиаком  $NH_3$  при  $550—600^\circ C$ . С серой и ее аналогами — селеном и теллуrom — различные халькогениды,  $ZnS$ ,  $ZnSe$ ,  $ZnSe_2$  и  $ZnTe$ .

С водородом, азотом, углеродом, кремнием и бором цинк непосредственно не реагирует.

В водных растворах ионы цинка  $Zn^{2+}$  образуют аквакомплексы  $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$  и  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ .



# Важнейшие соединения

Наиболее распространенный минерал цинка — сфалерит, или цинковая обманка. Основной компонент минерала — сульфид цинка,  $ZnS$ , а разнообразные примеси придают этому веществу всевозможные цвета, за это минерал называют обманкой.

Цинковую обманку считают первичным минералом, из которого образовались другие минералы элемента № 30.

Свойства сфалерита- жёлтый, красновато-оранжевый, зеленовато-жёлтый, серый, тёмно-серый, почти бесцветный; блеск алмазный; неровный, хрупкий; плотность -  $4,08 - 4,10 \text{ г/см}^3$ .



Кристалл сфалерита



Огранённый сфалерит  
из Испании

## СМИТСОНИТ ИЛИ ЦИНКОВЫЙ ШПАТ

Формула -  $ZnCO_3$

Цвет - светло-зелёный, голубой, розовый; перламутровый  
блеск, неровный, хрупкий, плотность - 3 - 4,5 г/см<sup>3</sup>



## Аурихальцит

Формула —  $(ZnCu)_5(CO_3)_2(OH)_6$

Цвет - бледнозелёный до зеленовато-синего и небесно-голубого;

блеск - шелковистый до

перламутрового;

плотность - 3,64 г/см<sup>3</sup>







## Гемиморфит или каламин

Формула -  $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \times H_2O$

Цвет - голубой, розовый, зеленый, бесцветный; стеклянный блеск; хрупок; плотность - 3,4 - 3,5 г/см<sup>3</sup>



## Цинкит

Формула —  $ZnO$ , имеет примеси  $MgO$ ,  $PbO$ ,  $FeO$ .

Цвет - красный, оранжевый, буровато-красный; блеск алмазный, хрупок; плотность - 5,4 - 5,7 г/см<sup>3</sup>

## Виллемит

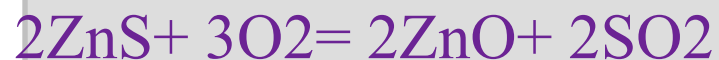
Формула —  $Zn_2[SiO_4]$ , имеет примеси  $Ca$ ,  $Fe$ ,  $Mg$ ,  $Mn$ .

Цвет - жёлтый, зеленоватый, красно-коричневый; блеск смолоподобный, хрупок, неровный, плотность 3,89 — 4,18 г/см<sup>3</sup>.



# Получение

Цинк добывают из полиметаллических руд, в виде сульфида, который обжигают:



а) Пирометаллургический метод



б) Гидрометаллургический метод.

$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  Из полученного сульфатного раствора удаляют примеси, осаждавая их цинковой пылью. Очищенный раствор подвергают электролизу. Цинк осаждается на алюминиевых катодах. Чистота электролитного цинка 99,95%.

Для получения цинка высокой чистоты применяют зонную плавку.



# Применение

- \* Цинковые покрытия используются для защиты стали от коррозии;
- \* Сплавы меди с цинком применяются в технике;
- \* Многие соединения цинка являются люминофорами, например, три основных цвета на экране кинескопа зависят от  $ZnS \cdot Ag$  (синий цвет),  $ZnSe \cdot Ag$  (зеленый цвет) и  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot Mn$  (красный цвет);
- \* Цинк используется в качестве материала для отрицательного электрода в химических источниках тока, т. е. в батарейках и аккумуляторах, в аккумуляторах для компьютеров (ноутбуки), в цинк-воздушных аккумуляторах;
- \* интенсивно разрабатываются аккумуляторы на основе системы цинк-воздух — для пуска двигателей (220—300 Вт/час/кг) и для электромобилей (пробег до 900 км).



# Нахождение в природе

48

Cd

КАДМИЙ

112,41

$4d^{10} 5s^2$

2  
18  
18  
8  
2

Кадмий относится к редким, рассеянным элементам: он содержится в виде изоморфной примеси во многих минералах и всегда в минералах цинка. Известно всего лишь 6 редких кадмиевых минералов, например, хоулит, ксантохроит  $CdS(H_2O)_x$  (77,2 % Cd) кадмоселит  $CdSe$  (47 % Cd), гринокит  $GdS$ , отавит  $CdCO_3$ , монтепонит  $CdO$ . Кадмий накапливается в полиметаллических рудах: сфалерите (0,01-5%), галените (0,02%), халькопирите (0,12%), пирите (0,02%), блеклых рудах и станнине (до 0,2%). Кадмий способен накапливаться в растениях (больше всего в грибах) и живых организмах (особенно в водных), по этой причине кадмий можно обнаружить в морских осадочных породах — сланцах (Мансфельд, Германия). Общие мировые ресурсы кадмия оцениваются в 20 млн тонн, промышленные — в 600 тыс. тонн.

# Физические свойства

Кадмий — серебристо-белый мягкий металл с гексагональной решеткой ( $a = 0,2979$ ,  $c = 0,5618$  нм).  $t_{пл} = 321,1$  °С,  $t_{кип} = 766,5$  °С, плотность  $8,65$  кг/дм<sup>3</sup>.

Ковкий и тягучий — он отлично прокатывается в листы и протягивается в проволоку, без особых проблем поддается полировке.

При нагреве выше  $80$  °С кадмий теряет свою упругость, причем настолько, что его легко можно истолочь в порошок. Если кадмиевую палочку изгибать, то можно услышать слабый треск — это трутся друг о друга микрочастицы металла, однако любые примеси в металле уничтожают этот эффект. Стандартный электродный потенциал кадмия —  $0,403$  В, в ряду стандартных потенциалов он расположен до водорода. В сухой атмосфере кадмий устойчив, во влажной постепенно покрывается пленкой оксида  $CdO$ .



# Химические свойства

Выше температуры плавления кадмий горит на воздухе с образованием оксида  $\text{CdO}$  бурого цвета:



Пары кадмия реагируют с парами воды с образованием водорода:



По сравнению со своим соседом по группе ПВ — Zn кадмий медленнее реагирует с кислотами:

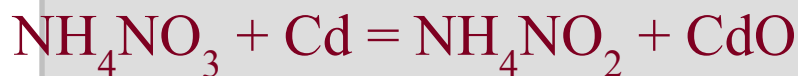


Легче всего реакция протекает с азотной кислотой:



С щелочами кадмий не реагирует.

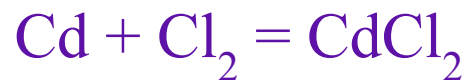
В реакциях может выступать в качестве мягкого восстановителя, например в концентрированных растворах он способен восстанавливать нитрат аммония до нитрита  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ :



Кадмий окисляется растворами солей Cu (II) или Fe (III):



Выше температуры плавления кадмий реагирует с галогенами с образованием галогенидов:

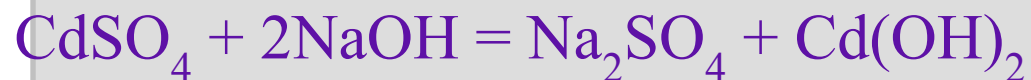


С серой и другими халькогенами образует халькогениды:



С водородом, азотом, углеродом, кремнием и бором кадмий не реагирует. Нитрид  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  и гидрид  $\text{CdH}_2$  получают косвенными путями. В водных растворах ионы кадмия  $\text{Cd}^{2+}$  образуют аквакомплексы  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  и  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Гидроксид кадмия  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  получают добавлением к раствору соли кадмия щелочи:



Гидроксид кадмия в щелочах практически не растворяется, хотя при длительном кипячении в очень концентрированных растворах щелочей зафиксировано образование гидроксидных комплексов  $[\text{Cd}(\text{OH})_6]^{2-}$ .

Таким образом, амфотерные свойства оксида  $\text{CdO}$  и гидроксида  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  кадмия выражены гораздо слабее, чем у соответствующих соединений цинка.

Гидроксид кадмия  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  за счет комплексообразования легко растворяется в водных растворах аммиака  $\text{NH}_3$ :



# Важнейшие соединения



Цвет- канареечно-жёлтый, оранжево-жёлтый, тёмно-оранжевый переходящий в красный; полупрозрачный; блеск алмазный, иногда смоляной; хрупкий; плотность - 4.8 - 4.9 г/см<sup>3</sup>.

Гринокит GdS



Цвет- от бесцветного, белого до желто-коричневого и красноватого; блеск-стеклянный до алмазного; плотность- 4,96 г/см<sup>3</sup>.







**Пирит или  
железный  
колчедан**

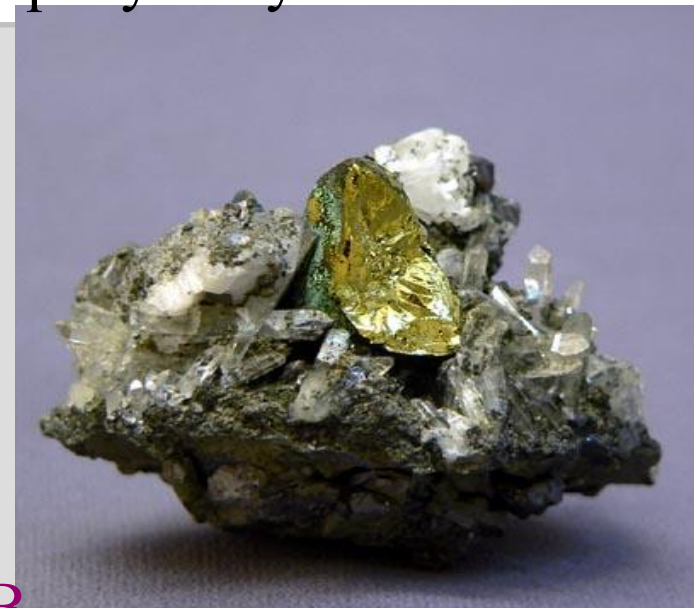


**Галенит**

Цвет- светлый латунно- и золотисто-желтый; плотность- 4900-5200 кг/м<sup>3</sup>. На поверхности Земли пирит неустойчив, легко окисляется кислородом воздуха и грунтовыми водам; блеск сильный, металлический; присутствует в изверженных породах.

Цвет халькопирита зеленовато- или латунно-желтый; мягкий, легко царапается ножом; плотность 4,3 г/см<sup>3</sup>; блеск металлический. В качестве примесей в минерале присутствуют медный колчедан и благородные металлы.

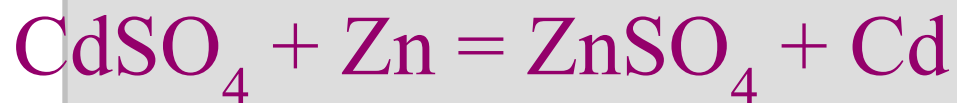
Цвет свинцово-серый; блеск металлический, минерал сравнительно мягкий; плотность — 7,5 г/см<sup>3</sup>



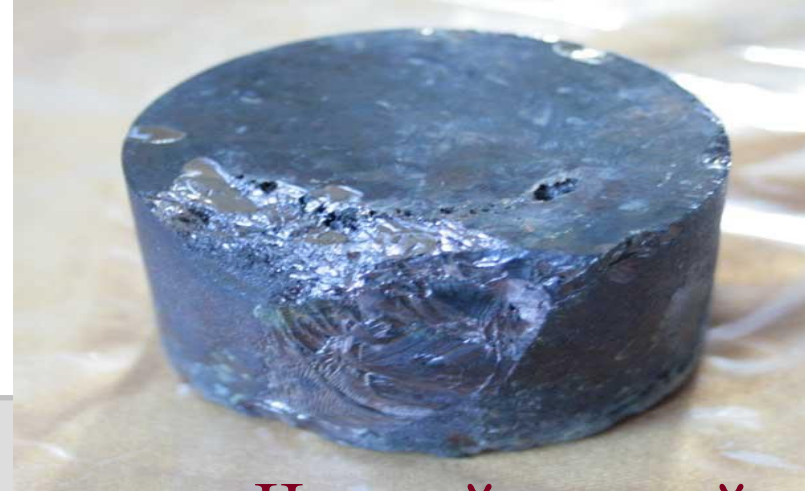
**Халькопирит или  
медный колчедан**

# Получение

Основные источники кадмия — промежуточные продукты цинкового производства, пыль свинцовых и медеплавильных заводов. Сырье обрабатывают концентрированной серной кислотой и получают  $\text{CdSO}_4$  в растворе. Из раствора Cd выделяют, используя цинковую пыль:



Полученный металл очищают переплавкой под слоем щелочи для удаления примесей цинка и свинца. Кадмий высокой чистоты получают электрохимическим рафинированием с промежуточной очисткой электролита или методом зонной плавки.



Чистый кадмий



Гранулированный кадмий

# Применение

- 40% производимого кадмия используется для нанесения антикоррозионных покрытий на металлы.
- 20% кадмия идет на изготовление кадмиевых электродов, применяемых в аккумуляторах, нормальных элементах Вестона. Кадмиевое покрытие надежно предохраняет железные и стальные изделия от атмосферной коррозии.
- Порядка 20 % кадмия (в виде соединений) используется для производства неорганических красящих веществ. Сульфид кадмия  $CdS$  — важный минеральный краситель, ранее называемый кадмиевой желтью.



Нормальный элемент Вестона



Изделие из стали

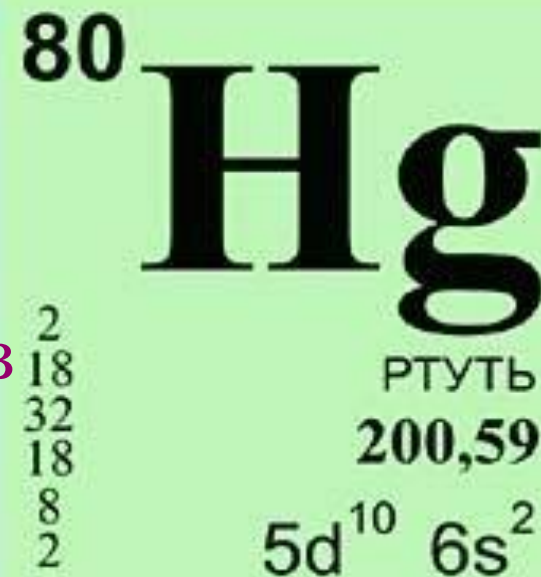


$CdS$

# Нахождение в природе

Ртуть — довольно редкий элемент в Земной коре, но её содержание почти в семнадцать раз больше, чем золота или платины. Основная форма нахождения ртути в природе — рассеянная и только 0,02 % её заключено в месторождениях. Важнейшим минералом является — киноварь  $\text{HgS}$  с содержанием ртути 86 %.

К второстепенным рудным минералам можно отнести метациннабарит ( $\beta$ -сульфид ртути), самородную ртуть (в виде мельчайших капелек), ливингстонит ( $\text{HgSb}_4\text{S}_7$ ), кордероит ( $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ), тиманит ( $\text{HgSe}$ ), колорадоит ( $\text{HgTe}$ ) и блеклые ртутьсодержащие руды. Всего в мире обнаружено более пяти тысяч ртутных месторождений, рудных участков и рудопроявлений, получивших самостоятельное название.



# Физические свойства

Ртуть — серебристо-белый металл, в парах бесцветный. Единственный жидкий при комнатной температуре металл.

$t_{\text{пл}} = 38,87^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 356,58^{\circ}\text{C}$ . Плотность жидкой ртути при  $20^{\circ}\text{C} = 13,5457 \text{ г/см}^3$ , твердой ртути при  $-38,9^{\circ}\text{C} = 14,193 \text{ г/см}^3$ .

Твердая ртуть — бесцветные кристаллы октаэдрической формы, существующая в двух кристаллических модификациях: «высокотемпературная» модификация и «низкотемпературная модификация». Жидкая ртуть не смачивает стекло и практически не растворяется в воде.



# Химические свойства

Ртуть окисляется кислородом воздуха при температуре выше  $300^{\circ}$

C, образуя оксид ртути HgO красного цвета:



Ртуть не взаимодействует с азотом, фосфором, мышьяком, углеродом, кремнием, бором, германием.

С разбавленными кислотами (кроме азотной) ртуть не реагирует, но растворяется в царской водке и в азотной кислоте. Причем, в случае с кислотой продукт реакции зависит от концентрации кислоты и соотношения ртути и кислоты. При избытке ртути, на холоду, протекает реакция:



При избытке кислоты:



С галогенами ртуть активно взаимодействует с образованием галогенидов. При реакциях ртути с серой, селеном и теллуром возникают халькогениды- HgS, HgSe, HgTe. Эти халькогениды практически не растворимы в воде.

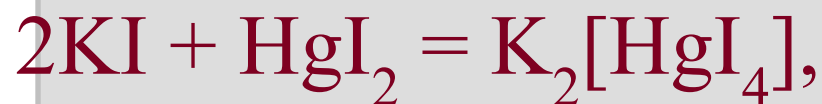
Красная модификация образуется при добавлении к раствору соли  $\text{Hg}^{2+}$  щелочи:



При добавлении щелочи к раствору соли ртути(I) образуется оксид ртути (I)  $\text{Hg}_2\text{O}$ :



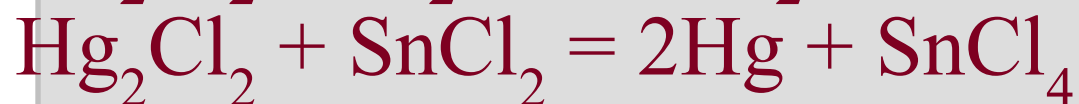
Для соединений ртути(II) характерно образование устойчивых комплексных соединений:



Получают эти соединения, восстанавливая соли ртути(II) ртутью:



В зависимости от условий, соединения ртути(I) могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства:



# Минералы ртути







**КИНОВАРЬ- HgS** — минерал. Самый распространённый ртутный минерал. Имеет алую окраску, на свежем сколе напоминает пятна крови. На воздухе постепенно окисляется с поверхности, покрываясь тонкой плёнкой; плотность 8,09-8,20 г/см<sup>3</sup>. Легко плавится, при нагревании на воздухе до 200 °С полностью улетучивается с образованием паров ртути и сернистого газа. Растворима только в царской водке.



**МЕТАЦИННАБАРИТ** —  $\beta$ -HgS- цвет чёрный, серовато-чёрный, коричнево-чёрный; блеск металлический; непрозрачен; разлагается в царской водке и хлором.



**САМОРОДНАЯ РТУТЬ-** минерал, природная металлическая ртуть. Иногда содержит примесь серебра и золота.

Ливингстонит-  $\text{HgSb}_4\text{S}_7$



Кордероит-  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_{12}$



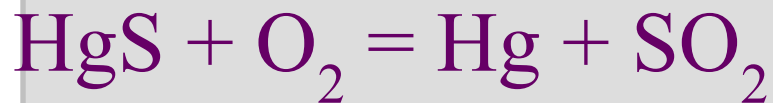
Колорадоит-  $\text{HgTe}$



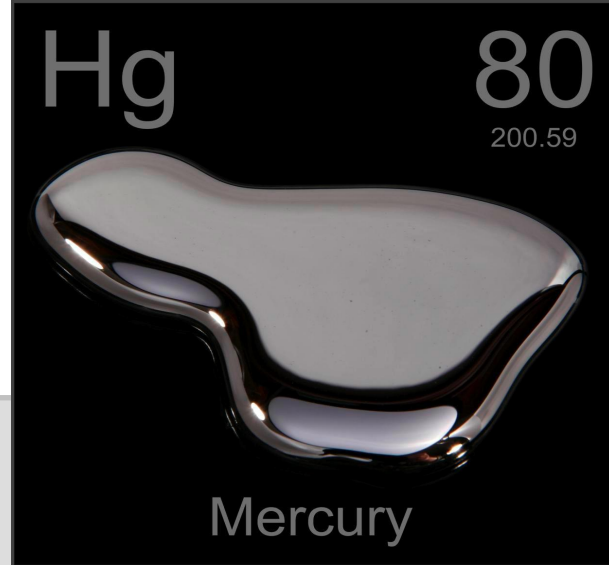
# Получение

Первоначально ртуть получали из киновари, помещая ее куски в вязанки хвороста и обжигая киноварь в кострах.

В настоящее время ртуть получают окислительно-восстановительным обжигом руд или концентратов при 700—800°C в печах кипящего слоя, трубчатых или муфельных. Условно процесс может быть выражен:

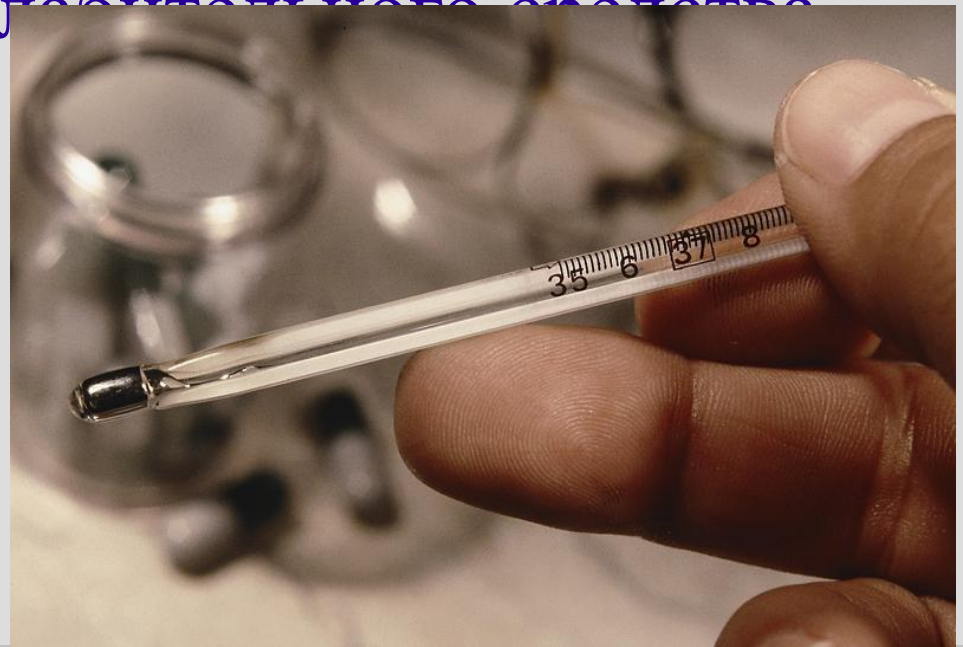


Выход ртути при таком способе составляет около 80%. Более эффективен способ получения ртути путем нагревания руды с Fe и CaO:



# Применение

- для изготовления катодов.
- при нанесении золотых покрытий и при добычи золота из руды.
- HgS применяют для лечения глазных и кожных и венерических заболеваний, также используют для приготовления чернил и красок. В древности из киновари готовили румяна. Каломель используется в ветеринарии в качестве слабительного средства.



- \* ртуть используется в производстве термометров, барометров и др. измерительных приборах;
- \* парами ртути заполняют лампы дневного света;
- \* в органических соединениях- как катализатор.



# Это должен знать каждый !

Ртуть и ее соединения высокотоксичны. Пары и соединения ртути накапливаясь в организме человека, сорбируются легкими, попадают в кровь, нарушают обмен веществ и поражают нервную систему. Признаки ртутного отравления проявляются уже при содержании ртути в концентрации 0.0002–0.0003 мг/л. Пары ртути фитотоксичны, ускоряют старение растений. При работе с ртутью и ее соединениями следует предотвращать ее попадание в организм через дыхательные пути и кожу. Хранят в закрытых сосудах

Пары кадмия и его соединения токсичны, причем кадмий может накапливаться в организме. В питьевой воде ПДК для кадмия 10 мг/м<sup>3</sup>. Симптомы острого отравления солями кадмия — рвота и судороги. Растворимые соединения кадмия после всасывания в кровь поражают центральную нервную систему, печень и почки, нарушают фосфорно-кальциевый обмен. Хроническое отравление приводит к анемии и разрушению костей.

Спасибо за внимание !

