

ПОДГРУППА ЦИНКА

- ЦИНК
- КАДМИЙ
- РТУТЬ

- Строение внешнего электронного уровня выражается общей электронной формулой $...(n - 1)s^2p^6d^{10}ns^2$. Химическая активность падает от цинка к ртути, цинк и кадмий вытесняют водород из разбавленных кислот, ртуть взаимодействует только с азотной кислотой. Гидроксид цинка амфотерен, гидроксид кадмия - слабое основание, для ртути гидроксид не установлен. Цинк и кадмий образуют на воздухе плотную пленку оксида, ртуть на воздухе не окисляется. Пары кадмия и ртути очень ядовиты.

ЦИНК

- Сплав цинка с медью — латунь — был известен еще в Древней Греции, Древнем Египте, Индии (VII в.), Китае (XI в.). Долгое время не удавалось выделить чистый цинк. В **1746** году А. С. Маргграф разработал способ получения чистого цинка путём прокаливания смеси его окиси с углём без доступа воздуха в глиняных огнеупорных ретортах с последующей конденсацией паров цинка в холодильнике. В промышленном масштабе выплавка цинка началась в XVII в.

- Латинское *zincum* переводится как «белый налет». Происхождение этого слова точно не установлено. Предположительно, оно идет от персидского «ченг», хотя это название относится не к цинку, а вообще к камням. Слово «цинк» встречается в трудах Парацельса и других исследователей 16-17 вв. и восходит, возможно, к древнегерманскому «цинко» — налет, бельмо на глазу. Общеупотребительным название «цинк» стало только в 1920-х гг.

Физические свойства

- В чистом виде — довольно пластичный серебристо-белый металл. При комнатной температуре хрупок, при сгибании пластинки слышен треск от трения кристаллитов (обычно сильнее, чем «крик олова»). При 100—150°С цинк пластичен. Примеси, даже незначительные, резко увеличивают хрупкость цинка.

- Свидетельством первостепенной важности цинка выступает его дешевизна: на мировом рынке цинк – третий от конца среди всех металлов. Дешевле его лишь железо и свинец. Дешевизна цинка – 1,49 доллара за килограмм – результат больших масштабов его производства. Ведь и карандаш, к примеру, сделать совсем не просто, но изготавливаемые миллионами штук карандаши стоят копейки. Так и с цинком: «не хорош, потому что дешев», а «дешев, потому что хорош».

- Наиболее распространенный минерал цинка – ***сфалерит, или цинковая обманка ZnS*** . Разнообразные примеси придают этому веществу всевозможные цвета. Видимо, за это минерал и называют обманкой. Цинковую обманку считают первичным минералом, из которого образовались другие минералы элемента №30: ***смитсонит $ZnCO_3$, цинкит ZnO , каламин $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$*** . На Алтае нередко можно встретить полосатую «бурундучную» руду – смесь цинковой обманки и бурого шпата. Кусок такой руды издали действительно похож на затаившегося полосатого зверька.

Сфалерит - **ZnS**



Сфалерит - **ZnS**



СМИТСОНИТ - $ZnCO_3$



СМИТСОНИТ - $ZnCO_3$



КАЛАМИН - $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$

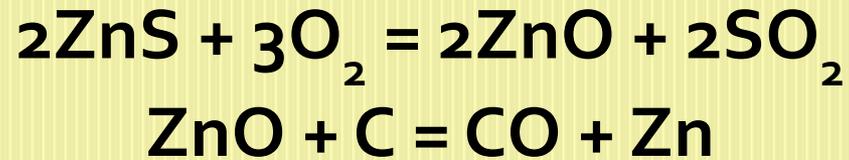


Адамин (Zn_2AsO_4OH)



Получение цинка

- Процесс получения цинка из руд проводят в две стадии:

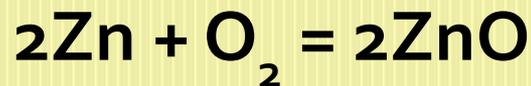


образующиеся пары металла увлекаются током CO и сгущаются в конденсаторах.

Помимо восстановления оксида цинка углем для выделения металла часто пользуются электролизом. В этом случае полученный обжигом оксид растворяют в серной кислоте, образующийся раствор ZnSO_4 и служит электролитом, из которого осаждают цинк.

Химические свойства

- Типичный амфотерный металл. Стандартный электродный потенциал $-0,76$ В, в ряду стандартных потенциалов расположен до железа.
- На воздухе цинк покрывается тонкой пленкой оксида ZnO. При сильном нагревании сгорает с образованием амфотерного белого оксида ZnO:



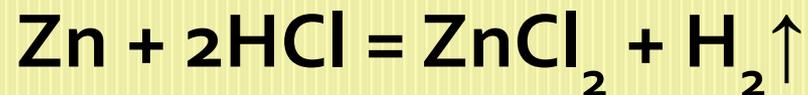
- Оксид цинка реагирует как с растворами кислот:



так и щелочами:



- Цинк обычной чистоты активно реагирует с растворами кислот:

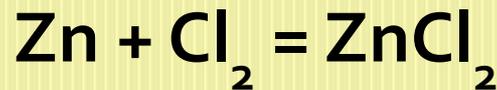


и растворами щелочей:

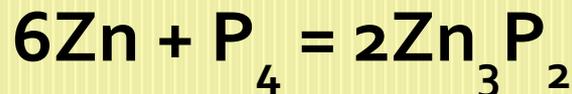


образуя гидроксоцинкаты. С растворами кислот и щелочей очень чистый цинк не реагирует. Взаимодействие начинается при добавлении нескольких капель раствора сульфата меди CuSO_4 .

- При нагревании цинк реагирует с галогенами с образованием галогенидов $ZnHal_2$:



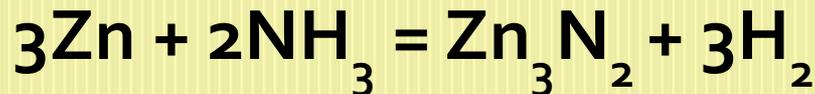
- С фосфором цинк образует фосфиды Zn_3P_2 и ZnP_2 :



- С серой и ее аналогами — селеном и теллуром — различные халькогениды, ZnS , $ZnSe$, $ZnSe_2$ и $ZnTe$:



- С водородом, азотом, углеродом, кремнием и бором цинк непосредственно не реагирует. Нитрид Zn_3N_2 получают реакцией цинка с аммиаком при $550^3—600^2$ °C:



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

- Легко растворяется в разбавленных кислотах:



и в щелочах:



- Гидроксид цинка - рыхлый объемистый осадок, амфотерен:

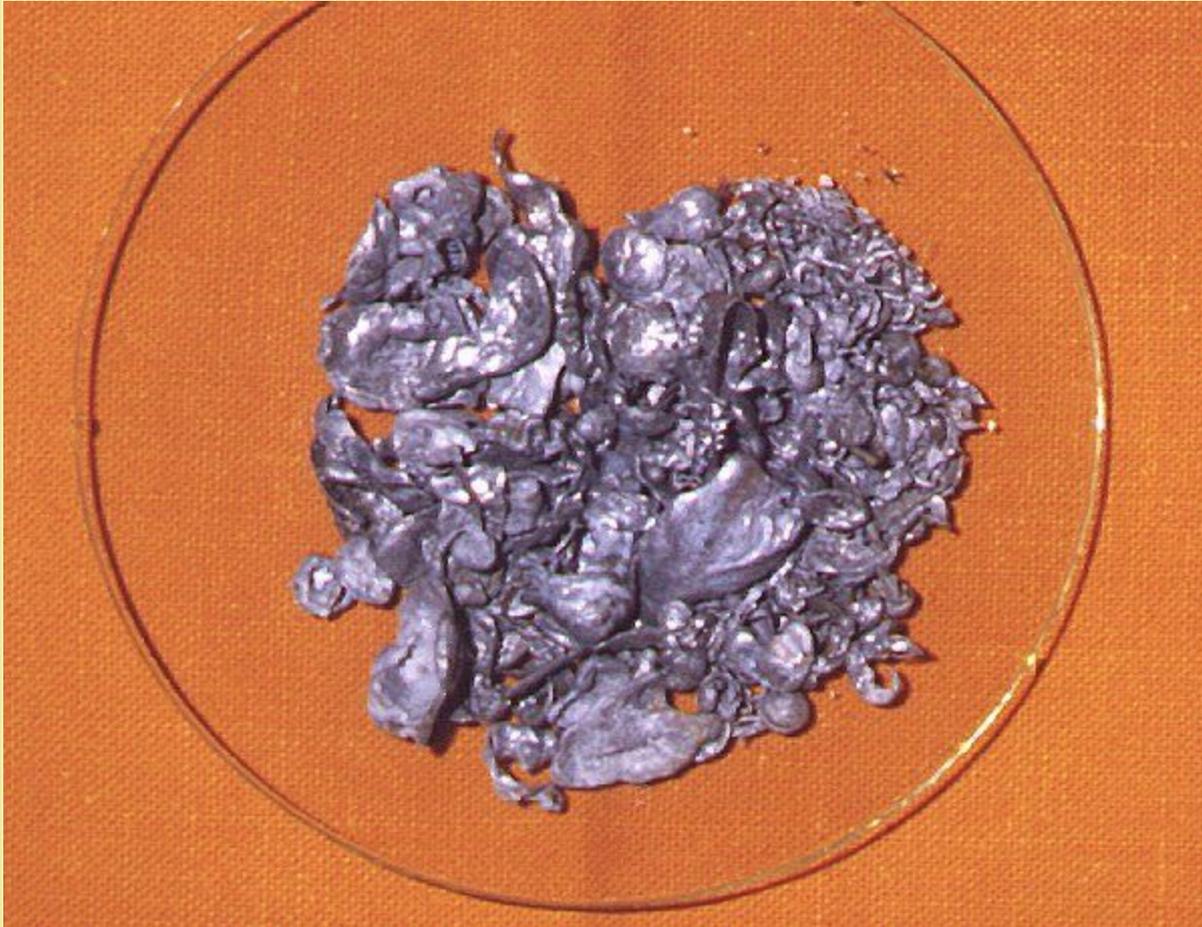


- Соли цинка в основном бесцветны. В качестве белой краски используется смесь $\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$ - литопон и цинковые белила - ZnO . В металлическом виде Zn используется в сплавах и в качестве защитного покрытия на сталях.

Биологическая роль цинка:

- необходим для продукции мужских гормонов.
- необходим для метаболизма витамина E, который является предшественником половых гормонов и включается в продукцию тестостерона.
- важен для нормальной деятельности простаты.
- участвует в синтезе разных анаболических гормонов в организме, включая инсулин, тестостерон и гормон роста.
- Среди продуктов, употребляемых в пищу человеком, наибольшее содержание цинка — в устрицах. Однако в тыквенных семечках содержится всего на 26 % меньше цинка, чем в устрицах. Например, съев 45 грамм устриц, человек получит столько же цинка, сколько содержится в 60 граммах тыквенных семечек.

КАДМИЙ



- Открыт немецким профессором Ф. Штроемeyerом в 1817 году. Провизоры Магдебурга при изучении оксида цинка ZnO заподозрили в нём примесь мышьяка. Штроемeyer выделил из ZnO коричнево-бурый оксид, восстановил его водородом и получил серебристо-белый металл, который получил название кадмий.
- Штроемeyer назвал кадмий по греческому названию руды, из которой в Германии добывали цинк, — $\kappa\alpha\delta\mu\epsilon\acute{\iota}\alpha$. В свою очередь, руда получила своё название в честь Кадма, героя древнегреческой мифологии.

РЕСУРСЫ КАДМИЯ

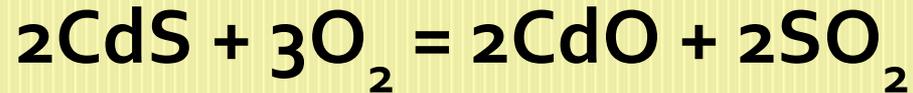
Собственных его минералов, как говорится, раз-два и обчелся. Достаточно полно изучен лишь один – редкий, не образующий скоплений гринокит CdS . Еще два минерала элемента №48 – отавит $CdCO_3$ и монтепонит CdO – совсем уж редки. Но не собственными минералами «жив» кадмий. Минералы цинка и полиметаллические руды – достаточно надежная сырьевая база для его производства.

ГРИНОКИТ



- **Получение кадмия:**

Кадмий получают из серосодержащих руд в две стадии. Сначала обжигом на воздухе переводят сульфид в оксид и затем восстанавливают оксид углем:



Пары металла увлекаются током CO и сгущаются в конденсаторах.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Металлический кадмий имеет серебристо-белый цвет синеватым отливом, он мягче цинка, но тверже олова, режется ножом, хорошо кусается, протягивается в проволоку и прокатывается в листы. Чистый кадмий аналогично олову, при изгибании издает характерный треск, утрачиваемый при наличии примесей.

Химические свойства

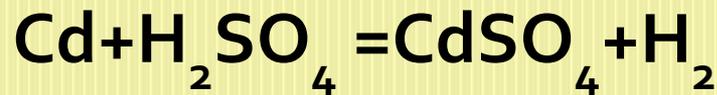
- По химическим свойствам кадмий близок к цинку. Он хорошо растворяется в азотной кислоте с выделением оксидов азота:



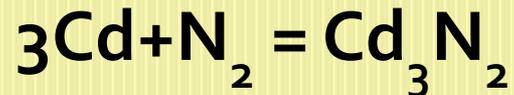
- Растворяется в водном растворе нитрата аммония с образованием метааммина:



- Значительно хуже растворяется он в серной и соляной кислотах, выделяя водород:



- Водород в кадмии не растворяется и гидридов не образует. Азот в кадмии также не растворяется, однако образует с ним химическое соединение Cd_3N_2 :



представляющий собой порошок черного цвета.

С углеродом кадмий не взаимодействует и карбидов не образует; с фосфором взаимодействует, образуя Cd_3P_2 :



- С мышьяком и сурьмой кадмий образует соединения Cd_3As_2 и $CdSb_2$:



- Кадмий активный металл, реагирует с галогенами, кислородом, серой, не взаимодействуют с азотом, водородом, углеродом.

- Растворяется в разбавленных кислотах:



- Оксид кадмия тугоплавкий белый порошок, плохо растворим в воде, получают термическим разложением гидроксида или карбоната:



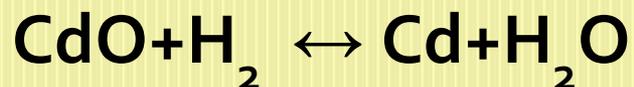
- Гидроокись хорошо растворяется в кислотах, аммиаке и в растворах цианидов щелочных металлов:



- Осаждение из растворов $\text{Cd}(\text{OH})_2$ начинается при $\text{pH}=8$. В присутствии NH_4Cl гидроокись не выпадает вследствие образования тетрааммина $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4$; винная и лимонная кислоты также препятствуют ее осаждению.
- Соли кадмия в основном бесцветны, кроме CdS - ярко-желтого цвета, которая используется в качестве краски:

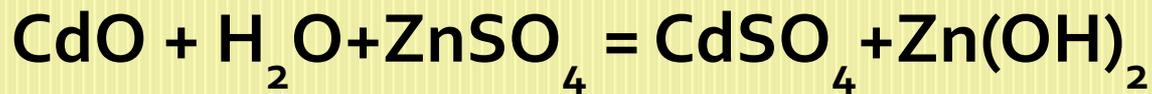


- Оксид кадмия восстанавливается водородом, углеродом и окисью углерода. Водород начинает восстанавливать CdO при 250-260° по обратимой реакции:

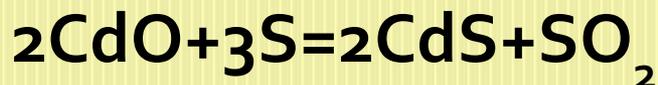


которая быстро заканчивается при 300°.

- Оксид кадмия хорошо растворяется в кислотах и в растворе сульфата цинка по обратимой реакции:



- Реакция



начинается при 283° и при 424° проходит с большой скоростью.

■ *Аккумулятор АКН и нормальный элемент Вестона*

- Среди применяемых в промышленности химических источников тока заметное место принадлежит кадмийникелевым аккумуляторам (АКН).

Отрицательные пластины таких аккумуляторов сделаны из железных сеток с губчатым кадмием в качестве активного агента. Положительные пластины покрыты окисью никеля. Электролитом служит раствор едкого кали. Кадмийникелевые щелочные аккумуляторы отличаются от свинцовых (кислотных) большей надежностью. На основе этой пары делают и очень компактные аккумуляторы для управляемых ракет. Только в этом случае в качестве основы устанавливают не железные, а никелевые сетки.

- **Основные электрохимические процессы Ni-Cd аккумулятора**
- Основной процесс, происходящий на положительном оксидно-никелевом электроде в цикле заряда-разряда аккумуляторов, описывается следующим образом:



- На отрицательном кадмиевом электроде аккумулятора проходит реакция:



- Общая реакция в Ni-Cd аккумуляторе имеет вид:



- При перезаряде никель-кадмиевых аккумуляторов на положительном электроде идет побочный процесс выделения кислорода:



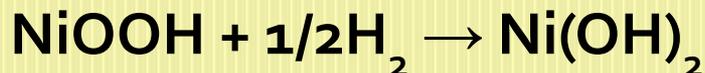
- Кислород сквозь пористый сепаратор достигает отрицательного электрода и восстанавливается на нем:



- Последняя реакция воплощает в жизнь замкнутый кислородный цикл и обеспечивает стабилизацию давления в герметичном никель-кадмиевом аккумуляторе при его перезаряде. Так же, при перезаряде отрицательного кадмиевого электрода может иметь место реакция выделения водорода:



- который окисляется на оксидно-никелевом электроде в соответствии с реакцией:



- Реакция образования водорода опасна для герметичного аккумулятора, так как она может привести к накоплению водорода из-за низкой скорости реакции его поглощения. Для того чтобы в стандартной ситуации, условий для протекания реакции выделения водорода не возникало, в герметичном аккумуляторе емкость отрицательного электрода объемно заметно превосходит емкость положительного.

РТУТЬ

- В природе встречается в виде минерала HgS - киноварь и в самородном состоянии. Получают обжигом сульфида:



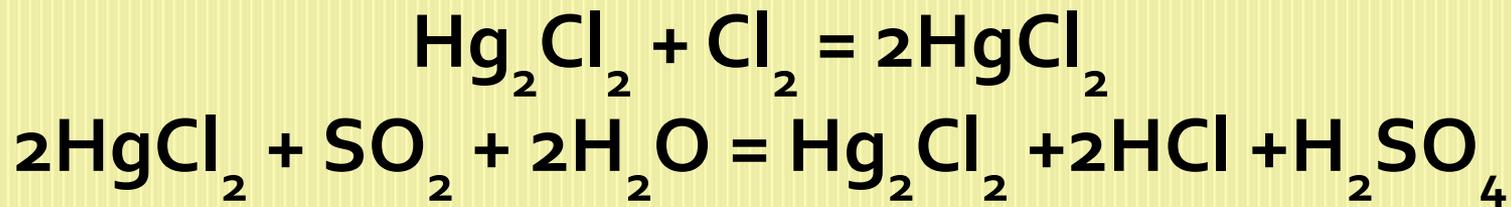
- Пары ртути очень ядовиты - их ПДК в воздухе 0,005 мг/м³.
- Ртуть — один из двух химических элементов (и единственный металл), простые вещества которых при нормальных условиях находятся в жидком агрегатном состоянии (второй элемент — бром).

КИНОВАРЬ



Химические свойства

- Малоактивный металл, вступает в реакции с серой и галогенами.
- Соединения Hg(II) ядовиты, например HgCl₂ - сулема, а соединения Hg(I) не ядовиты, например Hg₂Cl₂ - каломель (входит в состав желудочных таблеток).
- Соединения I и II валентной ртути легко переходят друг в друга с помощью окислительно-восстановительных реакций:



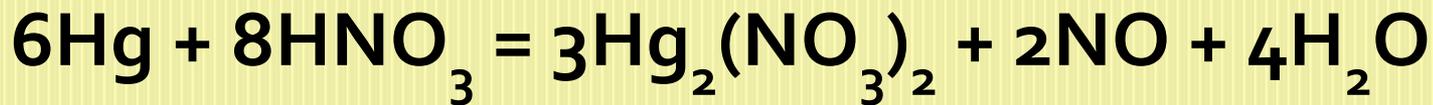
- Оксиды ртути можно получить только косвенным путем:



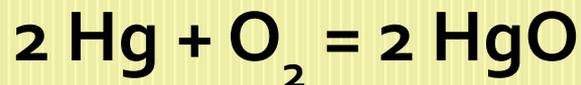
- Оксид ртути (II) неустойчив и разлагается:



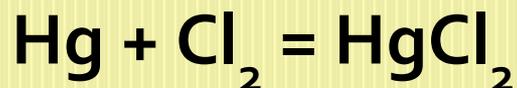
- Ртуть легко взаимодействует с азотной кислотой:



- Ртуть является малоактивным металлом. С кислородом она взаимодействует только при нагревании:



- С хлором ртуть взаимодействует на холоду, образуя хлорид ртути, или сулему:



- Легко взаимодействует ртуть с порошкообразной серой, образуя очень прочное соединение - сульфид ртути:

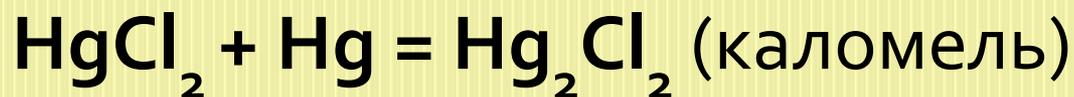


- Эту реакцию используют для связывания разлитой ртути: место, где предполагают наличие разлитой ртути, посыпают порошком серы. В воде и щелочах ртуть не растворяется. Она растворяется в кислотах - окислителях; в концентрированной серной кислоте при нагревании, а в азотной - на холоде.

- В зависимости от количества ртути образуются соли ртути в степени окисления +1 и +2:



- Ртуть (II) в хлориде HgCl_2 , восстанавливается металлической ртутью до ртути (I):



Одновалентной ртути нет!

- Это утверждение многим покажется неверным. Ведь еще в школе учат, что, подобно меди, ртуть может проявлять валентности 2+ и 1+. Широко известны такие соединения, как черная закись Hg_2O или каломель Hg_2Cl_2 . Но ртуть здесь лишь формально одновалентна². Как показали исследования, во всех подобных соединениях содержится группировка из двух атомов ртути: $-\text{Hg}_2-$ или $-\text{Hg}-\text{Hg}-$. Оба атома двухвалентны, но одна валентность каждого из них затрачена на образование цепочки, подобной углеродным цепям многих органических соединений. Ион Hg_2^{2+} неустоек, нестойки и соединения, в которые он входит, особенно гидроокись и карбонат закисной ртути. Последние быстро разлагаются на Hg и HgO и соответственно H_2O или CO_2 .