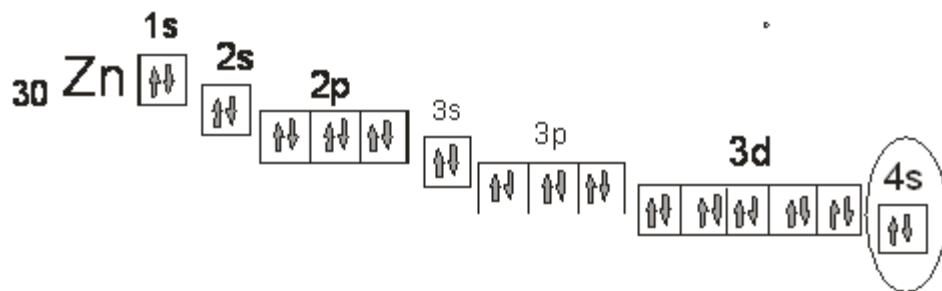


Елементи ІІВ групи Періодичної системи

- ❑ Елементи підгрупи Цинку виявляють у сполуках ступінь окиснення не вищий, ніж +2.
- ❑ Активність елементів підгрупи Цинку зростає знизу вгору:
Цинк витісняє кадмій і ртуть з розчинів їх солей, а кадмій витісняє ртуть.
- ❑ Амфотерність оксидів та гідроксидів цих елементів зменшується від цинку до ртуті: гідроксид цинку добре розчиняється у лугах, гідроксид кадмію – значно важче, а гідроксид ртуті у лугах не розчиняється взагалі.
- ❑ У вільному стані Цинк, як активний метал, у природі не існує.
- ❑ Найчастіше трапляється мінерал *цинкова обманка* ZnS , рідше – *галмей* $ZnCO_3$, *силікатноцинкова руда* $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$, *цинкова шпінель* $ZnO \cdot Al_2O_3$, а також *червона цинкова руда* або *цинкіт* ZnO .



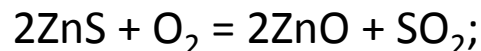
Деякі властивості елементів та простих речовин ІІВ групи

	Будова зовнішнього і передостаннього електронних шарів атома	Радіус атома, нм	Енергія йонізації $E \rightarrow E^+ \text{ eV}$	Густина, г/см^3	Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$	Темпе- ратура кипіння, $^{\circ}\text{C}$	Стандартний електродний потенціал процесу $E^{2+} \rightarrow E, \text{ В}$
Zn	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	0,139	9.36	7.13	419.5		-0.763
Cd	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$	0.156	8.99	8.65	321.0		-0.403
Hg	$5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$	0.160	10.44	13.55	-38.89	356.7	+0.850

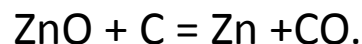
Наявністю d^{10} -підрівня на передостанньому енергетичному рівні атомів елементів підгрупи Цинку спричинена аномальна зміна радіусів їхніх атомів. Особлива стійкість $6s^2$ -електронної конфігурації зумовлює дуже високий потенціал іонізації Меркурію, він вищий, ніж у всіх решти d -елементів. Цією особливістю Меркурію і пояснюється його істотна відмінність від Цинку і Кадмію.

Добування цинку.

Для добування цинку збагачений концентрат руди ZnS або ZnCO₃ випалюють:



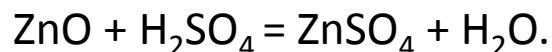
Оксид цинку, що утворився, відновлюють вуглецем:



Отриманий як побічний продукт оксид сульфуру (IV) використовують у виробництві сульфатної кислоти.

Якщо цинкові руди містять невелику кількість Zn, то його переважно добувають ***гідрометалургійним способом.***

Руду, що містить ZnO, спочатку випалюють, а потім розчиняють у розведеному розчині сульфатної кислоти:

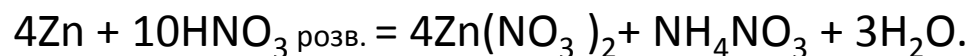
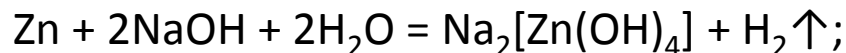
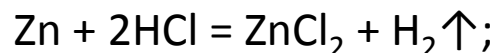


Домішки відділяють, а отриманий розчин ZnSO₄ піддають електролізу.

Завдяки низькій температурі кипіння (906 °C) цинк можна очищати перегонкою.

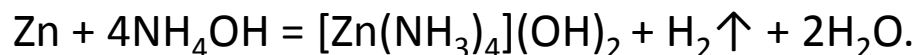
Хімічні властивості.

Цинк – хімічно активний метал, в ряду електрохімічних потенціалів розміщений до водню, він легко розчиняється у кислотах і лугах з виділенням водню, а розведену нітратну кислоту відновлює до солей амонію:

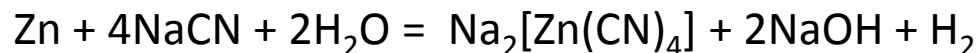


Вода майже не діє на цинк, що зумовлено нерозчинністю гідроксиду цинку, який утворюється на поверхні металу.

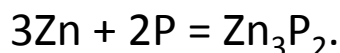
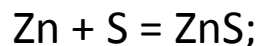
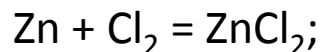
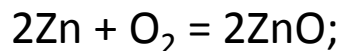
На відміну від алюмінію, цинк добре розчиняється у водному розчині аміаку, оскільки утворює добре розчинний комплексний аміакат:



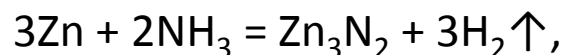
також відомі ціанідні комплекси цинку



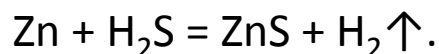
Цинк легко взаємодіє з киснем, галогенами, сіркою і фосфором:



При нагріванні цинк взаємодіє з аміаком, утворюючи нітрид цинку:



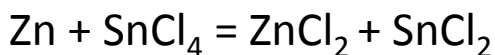
а також із сірководнем:



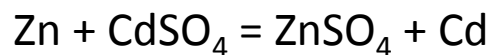
Утворений на поверхні цинку нерозчинний сульфід запобігає подальшій взаємодії із сірководнем.

У вигляді порошку цинк здатен відновлювати або навіть витіснити з солей менш активні метали:

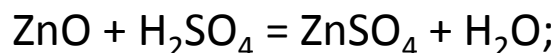
t °C



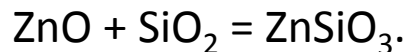
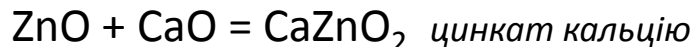
t °C



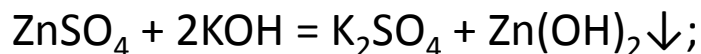
Оксид цинку має амфотерні властивості, легко розчиняється в кислотах і лугах, утворюючи солі цинку і цинкати:



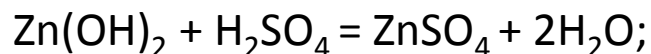
При сплавлянні ZnO взаємодіє з основними і кислотними оксидами:



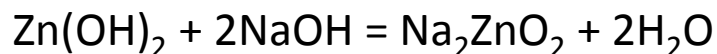
Гідроксид цинку $\text{Zn}(\text{OH})_2$, нерозчинний у воді, тому його можна отримати при дії лугу (але не аміаку) на розчин солі цинку або подіявши кислотою на цинкат:



Гідроксид цинку, як і оксид, також виявляє амфотерні властивості, легко розчиняється у кислотах і лугах:



Якщо цинк гідроксид Zn(OH)_2 реагує з лугом, то він поводить себе як кислота H_2ZnO_2 . Так, під час сплавляння з типовим лугом цинк гідроксид виявляє кислотні властивості, утворюючи сіль і воду:



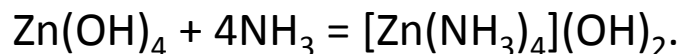
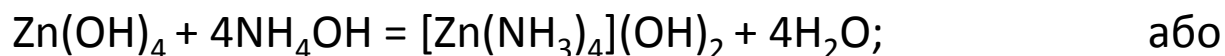
Натрій цинкат

У розчинах процес зв'язаний не тільки із заміщенням атомів Гідрогену в Zn(OH)_2 на метал, а переважно з приєднанням гідроксид-іонів до молекул гідроксиду. Тому утворюються гідроксоцинкати (гідроксосолі слабких кислот):



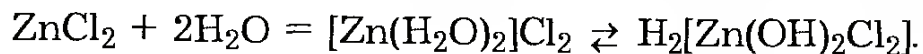
Натрій тетрагідроксоцинкат

Так само легко гідроксид цинку розчиняється у водному розчині аміаку з утворенням комплексного аміакату:



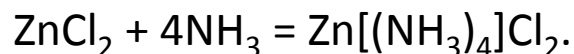
Отримана в цій реакції комплексна основа за ступенем дисоціації наближається до лугів.

Хлорид цинку на повітрі приєднує дві молекули води, і набуває властивостей кислоти:



Концентрований розчин хлориду цинку (“травлена” хлоридна кислота) використовується для очищення поверхні металів під час паяння.

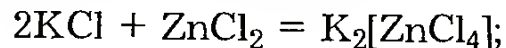
Під дією аміаку на галогеніди цинку утворюються амінокомплекси:



Завдяки акцепторній здатності іонів Zn^{2+} Цинк утворює ряд **комплексних сполук**. Для комплексних сполук Цинку характерне координаційне число 4 і тетраедричне розміщення лігандів.

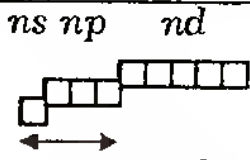
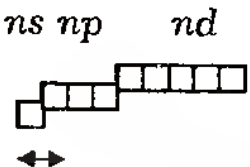
Так, з аміаком і водою іони Zn^{2+} утворюють комплексні катіони

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ нейтральні комплекси $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3]$,
комплексні аніони $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$

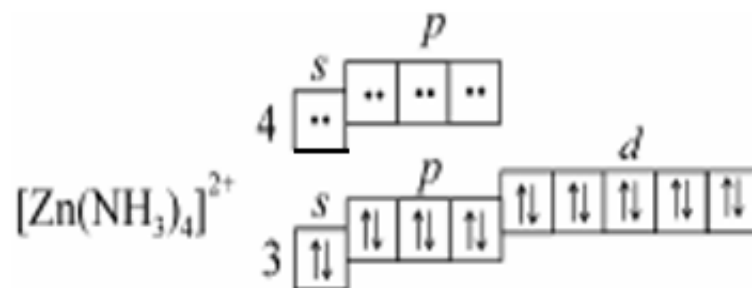


Можуть також утворюватися комплексні сполуки Цинку з КЧ 6.

Слід зазначити, що здатність Цинку до комплексоутворення нижча, ніж його аналогів – Кадмію і Меркурію.

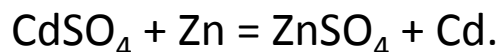
Тип гібридизації	Орбіталі іона Me^{2+} , що утворюють σ -зв'язки	Координаційне число	Приклади сполук
sp^3		4	$K_2[Zn(OH)_4]$, $[Zn(H_2O)_4]SO_4$, $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$, ZnO , ZnS , CdS , HgS
sp^3d^2		6	$[Cd(NH_3)_6](NO_3)_2$, $[Cd(NH_3)_2]Cl_2$
sp		2	$[Hg(NH_3)_2]Cl_2$, $HgNH_2Cl$, $Hg(CN)_2$

Електронна конфігурація атома цинку $3d^{10}4s^2$, іон Zn^{2+} має конфігурацію $3d^{10}4s^0$. У комплексі $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ іон цинку надає для електронних пар лігандів одну $4s$ і три $4p$ орбіталі, тобто відбувається sp^3 гібридизація, що відповідає розташуванню лігандів у вершинах тетраедра.



Кадмій.

У промисловості Кадмій добувають з відходів цинкового виробництва. Для цього їх обробляють сульфатною кислотою, а потім з сульфату витісняють металічний кадмій цинком:



Металічний кадмій очищають від цинку, переплавляючи його під шаром розплавленого лугу, який з цинком утворює цинкат.

Кадмій високого ступеня чистоти добувають вакуумною дистиляцією.

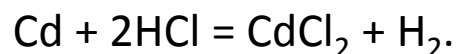
Фізичні властивості і застосування.

Кадмій – сріблясто-білий метал, ковкий, в'язкий, плавиться за температури 321°C, кипить при 767°C. Кадмій стійкий до дії повітря завдяки наявності оксидної плівки, що утворюється на поверхні металу.

Кадмій застосовується для нанесення захисних покриттів на поверхні залізних і сталевих виробів. На відміну від цинку, кадмій стійкий до дії лугів. Близько 10% кадмію іде на виготовлення сплавів.

Хімічні властивості.

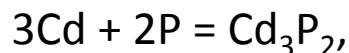
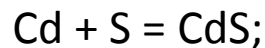
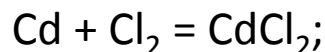
- ☐ Кадмій досить активний метал, проте його активність нижча, ніж цинку.
- ☐ У сполуках Кадмій виявляє ступінь окиснення тільки +2.
- ☐ Кадмій у лугах практично не розчиняється, а в кислотах розчиняється менш енергійно, ніж цинк.
- ☐ У розведених розчинах HCl і H₂SO₄ кадмій розчиняється досить повільно з виділенням водню:



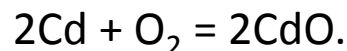
а у розведеному розчині нітратної кислоти – значно швидше:



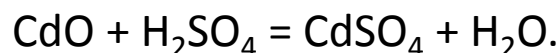
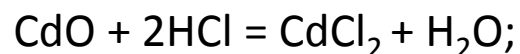
Під час нагрівання кадмій інтенсивно взаємодіє з активними неметалами (галогенами, сіркою, фосфором):



в атмосфері кисню горить з утворенням оксиду CdO коричневого кольору:



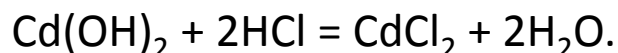
Оксид кадмію виявляє основні властивості, у воді не розчиняється, але добре розчиняється у кислотах з утворенням солей Кадмію:



Нерозчинний у воді гідроксид кадмію, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, можна добути при дії лугів на розчинні солі Кадмію:



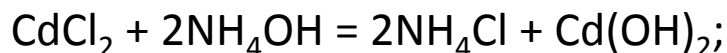
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ виявляє основні властивості – добре розчиняється у кислотах, у лугах практично нерозчинний



але під час нагрівання $\text{Cd}(\text{OH})_2$ з концентрованими розчинами лугів утворюються гідроксокадмати



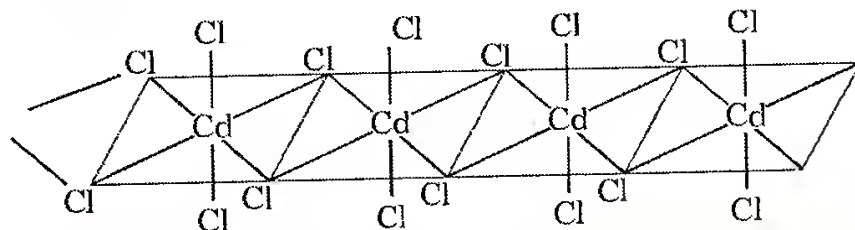
При дії на солі Кадмію водного розчину аміаку спочатку утворюється осад гідроксиду кадмію, який здатний розчинятися у надлишку аміаку з утворенням стійкого комплексного іона $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Здатність Кадмію до комплексоутворення вища, ніж Цинку.

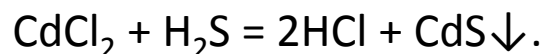
Для комплексних сполук Кадмію найхарактернішим є координаційне число 4 і тетраедричне розміщення лігандів.

Іони Cd^{2+} здатні утворювати аквакомплекси складу $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ однак стійкішими є аміакати, галогеніди і псевдогалогеніди, наприклад $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ тощо.



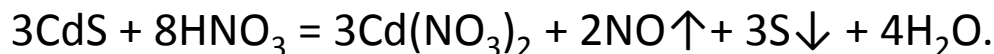
Проте Кадмій може також утворювати комплекси з КЧ 6.

При взаємодії простих речовин кадмію і сірки або при дії на розчини солей Кадмію сірководневої кислоти H_2S утворюється жовтий сульфід кадмію:



Сульфід кадмію нерозчинний у воді та у розведених розчинах кислот.

CdS розчиняється у гарячих хлоридній та сульфатній кислотах, найлегше розчиняється у нітратній кислоті під час нагрівання:



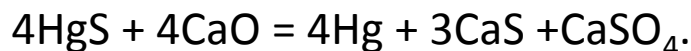
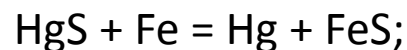
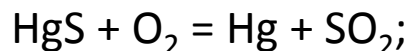
Сульфід кадмію вважається найкращою жовтою фарбою.

Добування ртуті і властивості сполук Меркурію

Самородна ртуть зрідка трапляється у вигляді крапель у породу. Мінерал Меркурію – це сульфід Меркурію червоного кольору HgS , який має назву кіноварь.

Добування.

Ртуть добувають випалюванням кіноварі на повітрі або нагріванням кіноварі із залізом або оксидом кальцію:



Металічна ртуть утворюється відразу ж, оскільки оксид HgO – сполука нестійка. Ртуть очищають від домішок промиванням 20 %-вим розчином HNO_3 ; домішки (крім Au і Ag) переходять у розчин.

Ртуть високого ступеня чистоти отримують вакуумною дистиляцією або електролізом.

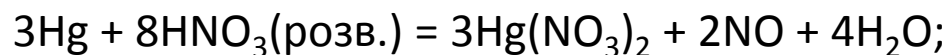
Фізичні властивості і застосування.

Ртуть – сріблясто-білий рідкий метал, що твердне при $-38,8\text{ }^\circ\text{C}$, а кипить при $356,7\text{ }^\circ\text{C}$, досить важкий (густина ртуті становить $13,55\text{ г/см}^3$). Ртуть дуже летка. У твердому стані ртуть ковка.

У ртуті розчиняється багато металів з утворенням рідких або твердих сплавів – амальгам. В амальгамах метали поведуть себе, як і у вільному стані, але стають менш активними (утворення амальгами знижує активність аналогічно до розведення).

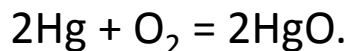
Хімічні властивості.

- ❑ За властивостями ртуть сильно відрізняється від цинку і кадмію. З металів підгрупи цинку ртуть найменш хімічно активна.
- ❑ Меркурій – єдиний елемент, що утворює кластерний (багатоядерний) катіон Hg_2^{2+} стійкий у водних розчинах.
- ❑ Меркурій у сполуках, на відміну від Цинку і Кадмію, виявляє ступені окиснення +1 і +2. Сполуки із ступенем окиснення +1 містять катіон Hg_2^{2+} .
- ❑ Ртуть у ряду електрохімічних потенціалів розміщена після водню, отже здатна розчинятися лише у кислотах-окисниках – нітратній (на холоді) і у гарячій сульфатній кислоті:



У воді та лугах ртуть не розчиняється.

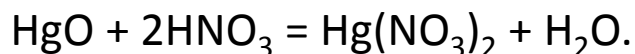
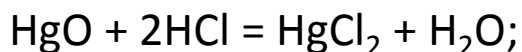
З киснем взаємодіє лише при нагріванні, утворюючи оксид меркурію (II), що має червоне забарвлення:



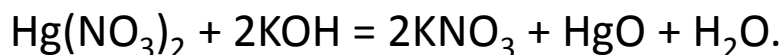
При нагріванні до температури вищої за 300 °C HgO розкладається на вільну ртуть і кисень.

HgO – основний оксид, однак його основні властивості виражені слабо. Більшість солей меркурію (II) гідролізують у водних розчинах.

Оксид меркурію (II) розчиняється у кислотах, з якими меркурій утворює розчинні солі:



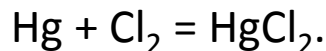
Однією з особливостей Меркурію є те, що для нього невідомі гідроксиди: при дії лугів на солі меркурію (II) утворюється осад HgO. Тобто гідроксид меркурію (II) уже в момент утворення розкладається на оксид і воду:



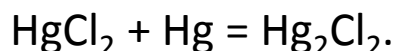
- ❑ При дії лугів на розчини солей ртуті (I) випадають в осад металічна ртуть і оксид ртуті (II), оскільки оксид Hg_2O нестійкий:



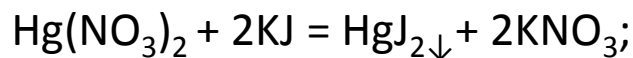
- ❑ З хлором ртуть реагує на холоді, утворюючи хлорид ртуті (II):



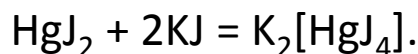
- ❑ Так само легко ртуть взаємодіє з іншими галогенами з утворенням галогенідів $\text{Hg}\Gamma_2$ або $\text{Hg}_2\Gamma_2$.
- ❑ Хлорид ртуті (II) або сулема – це безбарвна речовина, яка порівняно мало розчинна у холодній воді (6,6 г на 100 г води при 20 °C) і добре розчинна у гарячій воді (58 г на 100 г киплячої води).
- ❑ HgCl_2 є слабким електролітом, водні розчини сулеми погано проводять електричний струм. Слабкими електролітами також є інші розчинні сполуки ртуті (II).
- ❑ Хлорид ртуті (I) або каломель, Hg_2Cl_2 , у воді не розчиняється. Його добувають у вигляді білого порошку при нагріванні суміші HgCl_2 з ртуттю:



- ❑ При дії йодиду калію на солі ртуті (II) утворюється оранжево-червоний осад йодиду ртуті (II), який розчиняється у надлишку йодиду калію з утворенням безбарвної комплексної солі $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$:



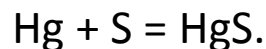
оранжево-червоний



Ртуть(II) може утворювати тетрааміачні комплекси тільки у розчинах, які містять великий надлишок аміаку і солей амонію, наприклад:



- ❑ Галогенідні та псевдогалогенідні комплексні сполуки меркурію (II) надзвичайно міцні. Порівняно з Цинком та Кадмієм, Меркурій виявляє найвищу здатність до комплексоутворення з галогенід- та псевдогалогенід-іонами.
- ❑ Особливо активно взаємодіє ртуть з порошкоподібною сіркою, утворюючи дуже міцну сполуку – сульфід меркурію (II):



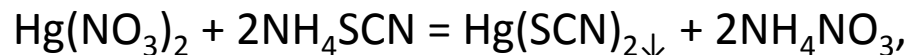
Цю реакцію використовують для зв'язування розливої ртуті: місце, де передбачають наявність розливої ртуті, засипають порошком сірки (*сірчаным цвітом*).

- ❑ Сульфід меркурію (II) – досить стійка сполука. Вона не розчиняється у хлоридній кислоті, розчиняється тільки у царській горілці або у хлоридній кислоті за наявності окисника.

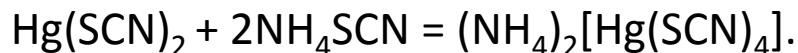
Розчинення сульфиду меркурію (II) відбувається внаслідок утворення стійкого комплексу $[\text{HgCl}_4]^{2-}$:



- ❑ Роданід (тіоціанат) амонію утворює із солями меркурію (II) білий осад роданіду (тіоціанату) меркурію (II):



який розчиняється у надлишку роданіду амонію з утворенням комплексної сполуки $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$:

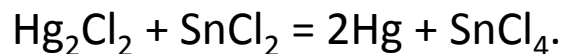
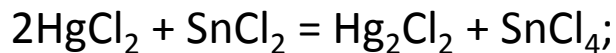


- ❑ Під час нагрівання роданіду меркурію (II) можна спостерігати перебіг цікавої реакції під назвою “*фараонові змії*”:

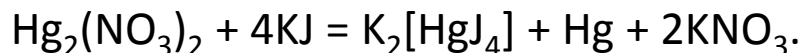


Якщо запалити сіль $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, починає утворюватися і горіти сірковуглець, а теплота, що виділяється при цьому, викликає розкладання решти солі. HgS , що має чорний колір, і C_3N_4 , забарвлений у жовтий колір, виділяються у вигляді дуже об’ємної пухкої маси незвичайної форми (“фараонові змії”).

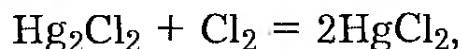
- ❑ Сполуки меркурію (II) легко відновлюються. Під час відновлення Hg^{2+} спочатку утворюється Hg_2^{2+} а потім Hg^0 :



- ❑ Деякі сполуки ртуті (I) нестійкі і в момент утворення відразу ж переходять у суміш сполук ртуті (II) і високодисперсної ртуті. Наприклад:



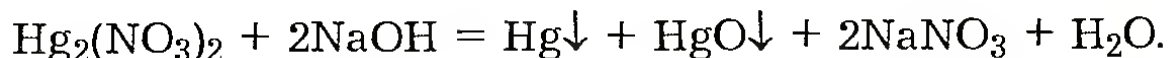
- ❑ Здатність до комплексоутворення у сполук ртуті (II) значно вища, ніж у сполук ртуті (I). Тому сполуки, що містять катіони Hg_2^{2+} менш стійкі ніж сполуки Hg^{2+}
- ❑ При дії окисників сполуки ртуті (I) легко переходять в сполуки ртуті (II),



а при нагріванні або під дією надлишку активних лігандів вступають у реакцію диспропорціонування.

При додаванні реагентів, які зв'язують іони Hg^{2+} у нерозчинні або комплексні сполуки, процес диспропорціонування відбувається практично повністю.

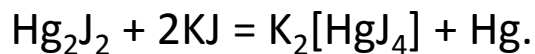
При дії лугів на розчин $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ йде реакція



Так, оксид ртуті (I) частково розкладається вже за кімнатної температури:



При дії надлишку йодиду калію на осад Hg_2J_2 відбувається реакція:



- ❑ Солі ртуті (I) найкраще зберігаються у сухому вигляді. У розчині їх можна зберегти лише разом з металічною ртуттю.