

Skupina Zinku

Prvek	Značka	A	Konfigurace	X
Zinek	Zn	30	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰	1,65
Kadmium	Cd	48	[Kr] 5 s ² 4 d ¹⁰	1,69
Rtuť	Hg	80	[Xe] 6 s ² 4 f ¹⁴ 5 d ¹⁰	2,00

Zinek

Obecná charakteristika

Název	Zinek, lat. Zincum
Skupina, perioda	12. skupina, 4. perioda
Chemická skupina	Přechodné kovy
Vzhled	Modrobílý kovový prvek se silným leskem
Oxidační stavy	0, I, II

Výskyt

Přírodní zinek je směsí pěti stabilních izotopů, nejvyšší podíl v přírodě (48,6 %) zaujímá izotop ⁶⁴Zn. Uměle bylo připraveno 35 radioaktivních izotopů zinku s nukleovými čísly 57 až 83.

V přírodě se zinek nalézá ryzí a v rudách:

smithsonit	ZnCO₃
sfalerit	ZnS
hemimorfit (willemit)	Zn₂SiO₄·H₂O
zinkit	ZnO
franklinit	ZnFe₂O₄

Minerály:

ashoverit	Zn(OH)₂
danbait	CuZn₂
kalinit	ZnCr₂S₄
leiteit	ZnAs₂O₄
zinkochromit	ZnCr₂O₄

A přibližně 300 dalších minerálů zinku. Nejvyšší obsah zinku (73,25 % Zn) má zinkit. Pro průmyslovou výrobu zinku má dnes rozhodující význam smithsonit.

Vlastnosti a reakce

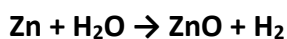
Jako čistý chemický prvek je **zinek** modrobílý lesklý kov, při vyšších teplotách velmi tažný. Na vzduchu se pokrývá vrstvou oxidu.

Při teplotě 60 °C se zinek přímo slučuje s halogeny, při 130 °C reaguje se sírou.

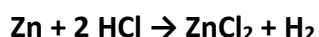
Od teploty 400 °C reaguje s fosforem a arsenem.

S dusíkem přímo nereaguje, ale s amoniakem tvoří při teplotě 600 °C nitrid **Zn₃N₂**.

Se selenem a tellurem se slučuje až při teplotě 900°C. Při teplotě 700 °C reaguje s vodní párou:



Zinek se dobře rozpouští v neoxidujících kyselinách za vývoje vodíku:



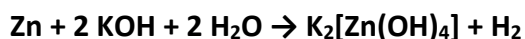
Reakce zinku s koncentrovanými oxidujícími kyselinami probíhají bez vývoje vodíku:



Reakce zinku s velmi zředěnou kyselinou dusičnou probíhá za vzniku dusičnanu amonného:



Zinek patří mezi amfoterní kovy, reakcí zinku s alkalickými hydroxidy vznikají alkalické tetrahydroxozinečnatany:



Výroba a použití

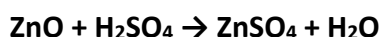
Suchý způsob skrze redukci oxidu zinečnatého uhlíkem v plynné fázi. Byly využívány muflové pece různých konstrukcí (*slezská pec, belgická pec, porýnská pec*).

Surovina pro muflové pece se připravovala tzv. "*převalováním*".

Při převalování se chudé křemičitanové a uhličitanové zinkové rudy pražily v rotační peci s koksem a oxidem vápenatým. Vzniklý oxid zinečnatý sloužil jako vsázka pro muflové pece.

Surový hutní zinek se rafinuje frakční destilací v destilační koloně vyložené karbidem křemíku. Při destilační rafinaci zinku se jako cenný vedlejší produkt získává germanium, kadmium a indium.

Dnes je obvyklejší elektrolytický způsob výroby zinku, který poskytuje kov vysoké čistoty bez nutnosti další rafinace. Suroviny pro elektrolýzu se připravují pražením zinkových rud s chloridem sodným s následným vyluhováním vodou nebo častěji přímým vyluhováním pražené zinkové rudy kyselinou sírovou. Jako loužící činidlo se používá vratný elektrolyt s obsahem kyseliny sírové:



Po kyselém loužení následuje elektrolýza síranu zinečnatého, která probíhá v dřevěných nebo betonových elektrolyzérech s olověnou anodou a hliníkovou katodou. Pracuje se při

teplotě 30-35 °C s napětím 3,5V. Vzniklý elektrolyt s obsahem kyseliny sírové se opět používá k loužení praženého rudného koncentráту. Odpadní anodové kaly z elektrolytické výroby zinku jsou zdrojem dalších cenných prvků, zejména platiny a palladia.

Využití

Povrchové úpravy železa, výroba plechů a řady slitin.

Jako legující přísada zvyšuje pevnost slitin hliníku, ale snižuje jejich korozivzdornost.

Kovový zinek nalézá uplatnění také při laboratorní přípravě vodíku, práškový zinek je v laboratorní praxi osvědčeným prostředkem k likvidaci rozlité rtuti.

Ze sloučenin zinku je asi nejdůležitější oxid zinečnatý **ZnO**, používaný jako katalyzátor vulkanizace v gumárenství, či jako bílý pigment zinková běloba a je hlavní součástí dentálního cementu.

Hexagonální modifikace sulfidu zinečnatého **α -ZnS** (tzv. *Sidotovo blejno*) vykazuje vlivem radioaktivního záření výraznou modrou luminiscenci a používá se ke konstrukci stínítek indikačních přístrojů (*scintilátory*) a pro světélkující stupnice přístrojů.

Fosfid zinečnatý **ZnP₂** je perspektivním materiálem pro výrobu pokročilých fotovoltaických článků.

Chlorid zinečnatý **ZnCl₂** se používá jako tavidlo při pájení kovů.

Bromid zinečnatý **ZnBr₂** se používá jako laboratorní činidlo v organické chemii, slouží jako elektrolyt v zinko-bromidových bateriích a používá se k přípravě velmi hustých roztoků k výplachům ropných vrtů.

Jodid zinečnatý **ZnI₂** se používá jako stínící prostředek v průmyslové radiografii.

Peroxid zinku **ZnO₂** se v minulosti používal jako desinfekční prostředek, v současnosti se využívá v pyrotechnice.

Molybdenan zinečnatý **ZnMoO₄**, chroman zinečnatý **ZnCrO₄** a fosforečnan zinečnatý **Zn₃(PO₄)₂** jsou jako inhibitory koroze součástí antikorozních přípravků.

Kyanid zinečnatý **Zn(CN)₂** je součástí lázní pro galvanické pozinkování.

Hydroxid zinečnatý **Zn(OH)₂** slouží k přípravě chirurgických obvazů.

Dusičnan zinečnatý **Zn(NO₃)₂** se používá jako mořidlo při barvení tkanin.

Chlorečnan zinečnatý **Zn(ClO₃)₂** se jako silné oxidační činidlo používá v pyrotechnice.

Antimonidy zinku **ZnSb**, **Zn₃Sb₂** a **Zn₄Sb₃** mají polovodivé vlastnosti a používají se v infračervených detektorech a termokamerách.

Stearan zinečnatý **C₃₆H₇₀O₄Zn** slouží jako lubrikant a separační přípravek při lisování plastů.

Dimethylzinek (**(CH₃)₂Zn**) je první známá organokovová sloučenina, připravená již v roce 1849 anglickým chemikem sirem Edwardem Franklandem. Dimethylzinek sehrál důležitou úlohu při přípravě řady dalších organokovových sloučenin a dodnes se využívá při výrobě polovodičů.

Též se nesmí opomenout důležitost zinku pro lidský organismus.

Sloučeniny

Zinek tvoří celou řadu sloučenin, ve kterých je znám pouze v oxidačním stupni II. Vodné roztoky solí zinku jsou bezbarvé s výjimkou lehce nažloutlého jodidu zinečnatého ZnI_2 , nerozpustné sloučeniny zinku jsou bílé látky, mezi barevné výjimky patří nerozpustný světle-žlutý chroman zinečnatý $ZnCrO_4$. Zinek vytváří četné komplexní sloučeniny, ve kterých se obvykle vyskytuje ve formě komplexního kationtu, tvorba komplexních aniontů zinku je méně obvyklá.

Analytické stanovení zinku se provádí komplexometrickou titrací, indikátorem bývá 1% roztok dimethylnaftidinu v kyselině octové. Bod ekvivalence se v mírně kyselém prostředí ($pH=5$) projeví odbarvením původně fialového roztoku indikátoru.

Kadmium

Obecná charakteristika

Název	Kadmium, lat. Cadmium
Skupina, perioda	12. skupina, 5. perioda
Chemická skupina	Přechodné kovy
Vzhled	Stříbřitě lesklý kov
Oxidační stavy	+II, +I
Objeven	1817, F. Stromeyer

Výskyt

V přírodě se kadmium nachází nejčastěji jako příměs v zinkových a olověných rudách. V oxidační zóně ložisek rud zinku vznikají také samostatné minerály kadmia:

kadmoselit	CdSe
monteponit	CdO
otavit	CdCO ₃
hawleyit	CdS

Přírodní kadmium je směs 8 izotopů, nejvyšší podíl v přírodním kadmiu mají izotopy ^{114}Cd (28,72 %) a ^{112}Cd (24,13 %). Uměle bylo připraveno dalších 26 nestabilních izotopů kadmia s nukleonovými čísly 97 až 130.

Kadmium se vzácně nachází jako ryzí kov, i když to jeho poloha v Beketově řadě teoreticky vylučuje. Z minerálů má nejvyšší obsah kadmia (87,54 % Cd) monteponit.

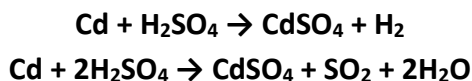
Vlastnosti a reakce

Jako čistý chemický prvek je **kadmium** bílý, lesklý, měkký a velmi tažný kov.

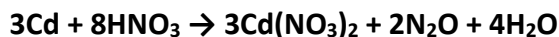
Na vzduchu se kadmium pokrývá vrstvou oxidu, za vyšších teplot reaguje s halogeny.

Je-li zapáleno v atmosféře kyslíku shoří jasným červeným plamenem za vzniku hnědého oxidu kademnatého **CdO**. Za normálních podmínek se neslučuje ani s dusíkem ani s vodíkem.

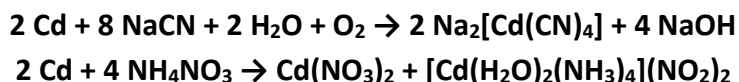
Snadno se rozpouští v kyselinách, reakce kadmia se zředěnou kyselinou sírovou probíhá za vývoje vodíku, v koncentrované kyselině sírové se rozpouští za vývoje oxidu siřičitého:



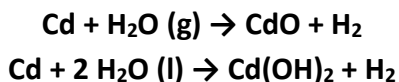
Se zředěnou kyselinou dusičnou reaguje za vývoje oxidu dusného:



V přítomnosti vzdušného kyslíku je dobře rozpustné v roztocích alkalických kyanidů a reaguje s vodným roztokem dusičnanu amonného:



Kovové kadmium reaguje s vodní párou za vzniku oxidu kademnatého, práškové kadmium reaguje s vodou za vzniku hydroxidu kademnatého:



Výroba a použití

Základní surovinou pro výrobu kadmia jsou odpadní produkty po rafinaci zinku, ze kterých se kadmium získává dvěma základními postupy.

Mokrý postup: využívá se loužení kyselinou sírovou, kadmium přejde do roztoku jako rozpustný síran kademnatý. Hlavní znečišťující příměsi, olovo a měď, zůstávají v nerozpustném zbytku. Z roztoku je poté kadmium vyredukováno práškovým zinkem ve formě kadmiové houby. Kadmiová houba se po promytí opět rozpouští v kyselině sírové, z roztoku se vylučuje kadmium elektrolyticky. Elektrolytické kadmium se vyrábí o čistotě až 99,95 %.

Frakční destilace: Destilace se provádí v litinových retortách za teplot 600-800 °C, získaný kondenzát s obsahem kadmia se v redukčním prostředí ještě jednou destiluje. Produktem destilace je surové hutní kadmium, rafinace na čistotu 99,5 % se provádí přetavováním pod vrstvou hydroxidu sodného.

Využití

Povrchové pokovování jiných kovů proti korozi

Výroba lehkotavitelných slitin, ložiskových kovů s velmi nízkým koeficientem tření a pájek. Slitina kadmia se zlatem se využívá ve šperkařství pod názvem zelené zlato.

Sloučeniny kadmia se používají k výrobě modrých a zelených luminoforů do CRT obrazovek.

Sulfid kademnatý **CdS** (*kadmiová žluť*) se používá jako žlutý pigment.

Sulfoselenid kademnatý **CdSse** slouží jako oranžový pigment.

Fluorid kademnatý **CdF₂** slouží jako bezkyslíkatý zdroj kadmia ve slitinách a používá se jako činidlo v organické chemii.

Chlorid kademnatý **CdCl₂** je výchozí látkou pro přípravu organokovových sloučenin kadmia.

Oxid kademnatý **CdO** je jako červený pigment součástí keramických glazur.

Hydroxid kademnatý $\text{Cd}(\text{OH})_2$ je elektrolytem v **Ni-Cd** článkách.

Kyanid kademnatý $\text{Cd}(\text{CN})_2$ je složkou lázni pro galvanické pokadmiování.

Dusičnan kademnatý $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ se používal jako pyrotechnický osvětlovací zdroj.

Síran kademnatý CdSO_4 se používal k výrobě luminoforů v zářivkách a je součástí elektrolytu Westonova normálového článku.

Chroman kademnatý CdCrO_4 se používá jako inhibitor koroze.

Wolframan kademnatý CdWO_4 slouží k výrobě detektorů gama záření.

Tellurid kademnatý CdTe slouží k výrobě solárních článků.

Arsenid kademnatý CdAs se používá jako detektor infračerveného záření.

Sloučeniny

Kadmium tvoří řadu binárních i komplexních sloučenin, ve kterých se vždy vyskytuje v oxidačním stupni II.

Jednomocné kadmium se vyskytuje vzácně pouze v několika sloučeninách, jako první byl teprve v roce 1961 připraven tetrachlorohlinitan kademný $\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]_2$.

Kvalitativní důkaz kadmia v roztoku je možné provádět sulfidem amonným $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, přítomnost kademnatých iontů se projeví vznikem sytě žluté sraženiny sulfidu kademnatého CdS , což je jedna z mála barevných sloučenin kadmia.

Lehce nažloutlý je ještě bromid kademnatý CdBr_2 , většina ostatních rozpustných i nerozpustných sloučenin kadmia je bílá či bezbarvá, dokonce i rozpustný chroman kademnatý CdCrO_4 je bezbarvý s nepatrným nažloutlým nádechem a jedná se tak o jeden z mála známých prakticky bezbarvých chromanů.

Zajímavé je chování kadmia v roztocích sloučenin zlata, jako jediný neušlechtilý kov totiž kadmium neredukuje zlato v elementární formě, ale ve formě intermetalické sloučeniny Cd_3Au . Většina rozpustných sloučenin kadmia je silně jedovatá.

Rtuť

Obecná charakteristika

Název	Rtuť, lat. Hydrargyrum
Skupina, perioda	12. skupina, 6. perioda
Chemická skupina	Přechodné kovy
Vzhled	stříbrný kapalný kov
Oxidační stavy	IV, II, I

Výskyt

Minerály

cinabarit (<i>rumělka</i>)	HgS
livingstonit	HgSb₄S₈
laffittit	AgHgAsS₃
coloradoit	HgTe
montroydit	HgO
tiemanit	HgSe
grumiplucit	HgBi₂S₄

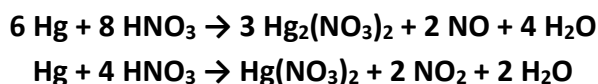
Vzácně se nalézá rtuť ryzí (*jako sekundární produkt oxidace v ložiscích cinabaritu*), z minerálů má nejvyšší obsah rtuti (92,75 % Hg) vzácný nerost hanawaltit **Hg₇[Cl,(OH)]₂O₃**. Celkem je známo přibližně 95 nerostů s obsahem rtuti.

Přírodní rtuť je směsí 8 stabilních izotopů, nejvyšší podíl 26,65 a 23,1 % mají izotopy ²⁰²Hg a ²⁰⁰Hg, uměle bylo připraveno dalších 26 nestabilních izotopů rtuti.

Vlastnosti a reakce

Jako čistý chemický prvek **rtuť** je stříbrobílý, velice lesklý a za normální teploty kapalný kov, v tuhém stavu krystaluje v trigonální nebo hexagonální soustavě. Za normální teploty dobře reaguje s chlorem, s řadou kovů (sodík, draslík, měď, zinek, stříbro, kadmium, cín, zlato, olovo) tvoří slitiny známé jako amalgámy.

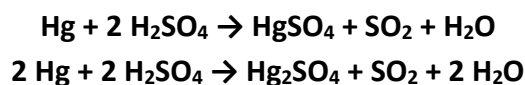
Dobře se rozpouští ve zředěné kyselině dusičné za vzniku dusičnanu rtuťného, s koncentrovanou kyselinou reaguje za vzniku dusičnanu rtuťnatého:



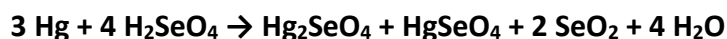
Reakce rtuti s lučavkou královskou poskytuje chlorid rtuťnatý:



Rtuť reaguje také s chladnou i horkou koncentrovanou kyselinou sírovou:



Reakce rtuti s koncentrovanou kyselinou selenovou probíhá za vzniku selenanu rtuťného i rtuťnatého:



Reakce rtuti s koncentrovanou kyselinou jodovodíkovou probíhá za vzniku komplexní kyseliny tetrajodortuťnaté:



Se sírou se přímo slučuje již při teplotě 130 °C, se selenem a tellurem reaguje při teplotě 600 °C, s poloniem reaguje od teploty 325 °C.

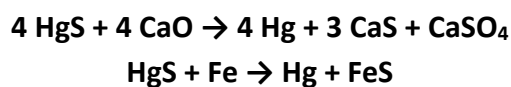
Na suchém vzduchu je rtuť stálá, vlivem vlhkosti se rychle oxiduje na **HgO**. Páry rtuti jsou i v malých dávkách prudce jedovaté.

Rtuť je doposud jediným známým prvkem, který tvoří sloučeniny helia, známé jako helidy.

Výroba a použití

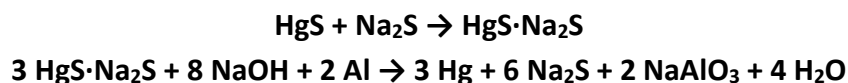
Výroba rtuti se v minulosti nejčastěji prováděla oxidačním pražením cinabaritu v různých typech šachtových, stříškových nebo rotačních pecí, kdy při teplotách nad 450 °C dochází k tepelnému rozkladu **HgS** na rtuť a SO_2 s následnou kondenzací kovové rtuti. V současnosti jsou tyto pece nahrazovány fluidními pecemi.

Bohaté rudy se mohou pražit také bez přístupu vzduchu v retortách, rtuť se z cinabaritu vyredukuje pomocí přísadky železa nebo vápna podle rovnic:



Rtuť vyrobená ve všech typech pecí obsahuje malý podíl olova a zinku a musí se rafinovat promýváním zředěnou kyselinou dusičnou nebo opakovanou destilací.

V menší míře se provádí výroba rtuti mokrou cestou, která spočívá v rozpouštění jemně mletého cinabaritu v roztoku siřníku sodného, rtuť se poté v alkalickém prostředí z roztoku vysráží hliníkem:



Významným zdrojem rtuti jsou také pražné plyny vznikající při pražení ocelku během výroby železa.

Kovová rtuť se používá jako náplň do řady měřících a laboratorních přístrojů a pro výrobu výbojek a spínačů. Technicky významné je využití rtuti ve formě amalgámů. Rtuť se používá jako katoda v řadě elektrolytických výrob, např. výroba hydroxidu sodného z roztoku NaCl.

Sloučeniny

Ve sloučeninách vystupuje rtuť formálně pouze jako dvoumocná. V některých sloučeninách jsou však dva atomy rtuti vzájemně vázány, takové sloučeniny se navenek elektrochemicky jeví jako sloučeniny jednomocné rtuti. Elektrochemicky jednomocná rtuť obvykle tvoří málo rozpustné sloučeniny a má malý sklon k tvorbě komplexních sloučenin. Dvoumocná rtuť naopak tvoří sloučeniny většinou dobře rozpustné a má silný sklon k tvorbě komplexních sloučenin.

Kvalitativní analytické stanovení rtuti se provádí komplexometrickou titrací na 0,5% roztok xylenolové oranži ve vodě. Bod ekvivalence se v mírně kyselém prostředí ($pH=6$) projeví změnou barvy indikátoru z červené na žlutou.