

## PRVKY SKUPINY ZINKU - KOVY 12. SKUPINY

(zinek, kadmium, rtuť)

### Charakteristika:

- elektronová konfigurace prvků skupiny zinku je  $(n-1)d^{10} ns^2$
- protože mají zcela zaplněné d orbitaly, nevyhovují definici přechodných kovů (historicky se k nim ale řadí)
- zcela zaplněné d orbitaly jsou velmi stabilní elektronovou konfigurací, a proto se elektrony z d orbitalů nepodílejí na chemických vazbách
- nejstabilnější konfigurace nastává po odtržení elektronů z orbitalů s, za vzniku stabilních iontů  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$  = dimerní iont (neobsahuje jednomocné kationy  $Hg^+$ , ale dvojmocné dvouatomové ionty  $Hg_2^{2+}$  stabilizované vazbou kov - kov)
- rtuťnaté a rtuťné soli silných kyselin jsou bezbarvé
- všechny tři kovy mají poměrně nízké body tání, které s rostoucím protonovým číslem klesají (rtuť je za běžné teploty jediným kapalným kovem)
- větší náboj jádra - menší poloměr, (vyšší hustota zejména u rtuti 13,6)
- s vodou nereagují ani za tepla, ochotně reagují se sírou za vzniku nerozpustných sulfidů, hydroxidy jeví slabě zásaditý charakter a jsou nerozpustné ve vodě
- uhličitany se snadno rozkládají teplem na oxidy a  $CO_2$  ( $HgCO_3$  až na  $Hg$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ )
- zinek a kadmium patří mezi neušlechtilé kovy rtuť je kov ušlechtilý
- schopnost tvořit komplexní sloučeniny

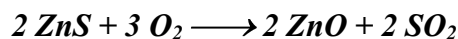
## ZINEK

### Výskyt:

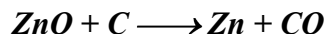
- $\alpha$ - $ZnS$  - sfalerit
- $\beta$ - $ZnS$  - wurtzit
- $ZnCO_3$  - smithsonit

### Výroba:

Pražením z rud  $ZnS$  a  $ZnCO_3$  a jeho redukcí kolem  $1000^\circ C$



Redukce  $ZnO$  se misí provádět za varu. Při nižších teplotách se provést nedá (zpětná oxidace  $Zn$ )



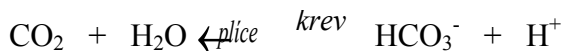
Vyrobený zinkové páry jsou prudce ochlazovány kapalným olovem. Zinek se pak od olova odděluje jako kapalina a dočišťuje se destilací (při destilaci se odstraňuje stopové kadmium - příměs v rudě)

*Elektrolyticky* - při této výrobě se rozpustí  $ZnO$  ve zředěné kyselině sírové. Vzniklý roztok  $ZnSO_4$  se elektrolyzuje. Výsledkem je velmi čistý zinek, který se vylučuje na hliníkové katodě.

### Vlastnosti Zn:

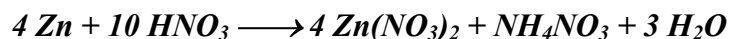
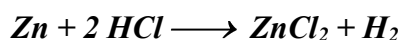
Zinek je modrobílý lesklý amfoterní neušlechtilý kov. Vlivem vlhkého vzduchu se povléká vrstvičkou oxidu a tím ztrácí svůj lesk. Dobře vede teplo a elektrický proud. Je kujný a tažný (dá se

válcovat na plech a vytahovat v drát) pouze v rozmezí teplot 100 až 150°C. Při teplotách mimo toto rozmezí je značně křehký (zejména při teplotách nad 200°C, kdy ho lze rozetřít na prášek). Patří mezi biogenní prvky, je součástí enzymu, který je v červených krvinkách savců a jehož úkolem je katalyzovat rovnovážnou reakci:



Na vzduchu se oxidují na ZnO. Reaguje halogeny, se sírou, s kyselinami i s hydroxidy.

Příklady reakcí:



*Pozn.: Reakcí zinku s koncentrovanou kyselinou sírovou vzniká síran zinečnatý, oxid siřičitý a voda.*

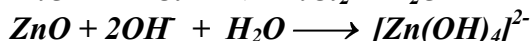
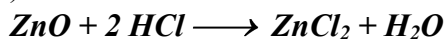


### Použití zinku:

Pokovování oceli (pozinkovaný plech), slitiny, redukční činidlo, výroba elektrod suchých článků akumulátory, sloučeniny zinku.

### Sloučeniny zinku:

**ZnO** - oxid zinečnatý - bílý prášek, nerozpustný ve vodě, rozpustný v kyselinách i hydroxidech (má amfoterní povahu)



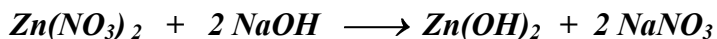
Připravuje se spalováním par Zn, nebo rozkladem ZnCO<sub>3</sub> i Zn(OH)<sub>2</sub>



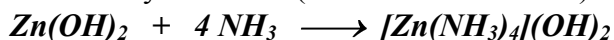
použití při výrobě pryže, barev (zinková běloba), laků, tmelů, kosmetických pudrů, zásypů

*Pozn.: zinková běloba - bílý pigment, který má výhodu v tom, že působením H<sub>2</sub>S vzniká bílý ZnS, takže nedochází k barevným změnám*

**Zn(OH)<sub>2</sub>** - je bílá, ve vodě nerozpustná gelovitá amfoterní látka. Vzniká srážením zinečnatých solí roztoky hydroxidů

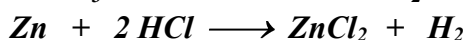
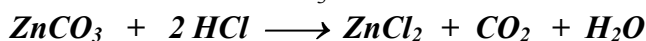


Je rozpustný s kyselinách i hydroxidech (i v roztoku amoniaku)



**ZnCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O** - dihydrát chloridu zinečnatého je bezbarvá, hygroskopická, krystalická látka.

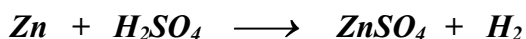
Připravuje se rozpouštěním Zn nebo ZnCO<sub>3</sub> v HCl



**ZnF<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>** - bezvodé - příprava reakcí bezvodého HF, HCl se Zn

**ZnBr<sub>2</sub>, ZnI<sub>2</sub>** - bezvodé - příprava přímou syntézou daných prvků

**ZnSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O** - heptahydrát síranu zinečnatého (bílá skalice) - bezbarvá sklovitě lesklá krystalická látka, která při prudkém zahřívání taje ve své krystalové vodě. Připravuje se reakcí zinku ZnO se zředěnou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Použití: k pozinkování, impregnaci dřeva, v barvířství k potiskování tkanin, elektrolyt při výrobě zinku elektrolytickou rafinací.

$Zn(NO_3)_2$  - dusičnan zinečnatý tvoří bílé krystaly. Přípravuje se rozpouštěním zinku v  $HNO_3$

$ZnS$  - sulfid zinečnatý je bílý prášek nerozpustný ve vodě. Slouží jako bílý pigment, zpravidla ve směsi se síranem barnatým - *litopon*

$ZnCO_3$  - vznik:  $ZnO + 2 H_2CO_3 \longrightarrow ZnCO_3 + CO_2 + 2 H_2O$

## KADMIUM

Kadmium - je bílý, lesklý, měkký neušlechtilý kov, který se dá krájet nožem. Je tažné a kujné. Vede tepelo a elektrický proud. Svými vlastnostmi se podobá zinku, s neoxidujícími kyselinami reaguje za vzniku vodíku, oxidující kyseliny redukuje. Není amfoterní, tj. nereaguje s roztoky hydroxidů. Na vzduchu se oxiduje na  $CdO$ . Reaguje s halogeny, sírou i dalšími nekovy.

Sloučeniny kademnaté jsou mimořádně toxické (kadmium je schopné nahradit zinek vázaný v enzymech a tím negativně zasáhne do příslušných metabolických reakcí). Dlouhodobý příjem  $Cd$  vede k selhání ledvin.

$CdO$  - hnědý, nerozpustný prášek vznikající spalováním kadmia

$Cd(OH)_2$  - hydroxid kademnatý bílá látka, nereaguje s hydroxidy

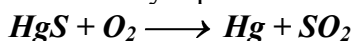
$CdS$  - kadmiová žlut' (pigment)  $Cd^{2+} + H_2S \longrightarrow Cd + 2H^+$

## RTUŤ

### Výskyt:

$HgS$  - cinabarit - rumělka

Výroba: - pražením rumělky v proudu vzduchu a kondenzací vznikajících par



Čistí se destilací za sníženého tlaku či prokapáváním přes 3%  $HNO_3$

### Vlastnosti:

Rtuť je těžký ( $\rho = 13,6 \text{ g.cm}^{-3}$ ) stříbrolesklý tekutý kov, tuhne při  $-39^\circ\text{C}$ , vede elektrický proud, má konstantní objemovou roztažnost, jeho jednoatomové páry jsou prudce jedovaté. S některými kovy (K, Na, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb) tvoří tekuté nebo tuhé slitiny tzv. *amalgámy*. (Mn, Fe, Co, Ni amalgamy netvoří). Mezi významné amalgámy patří amalgam sodíkový  $NaHg_x$ , používaný jako silné redukční činidlo, a rychle tuhnoucí amalgam kadmiový, používaný v zubním lékařství. Již za chladu reaguje s halogeny a sírou. Při běžných teplotách nereaguje se vzdušným kyslíkem, za vyšší teploty se oxiduje na červený  $HgO$ . Nereaguje s roztoky alkalických hydroxidů. Rtuť je ušlechtilý kov. Rozpouští se pouze v kyselinách, které mají oxidační účinky.

konc.  $H_2SO_4$ :  $Hg + H_2SO_4 \longrightarrow HgSO_4 + SO_2 + 2 H_2O$

zředěná  $HNO_3$ :  $6 Hg + 8 HNO_3 \longrightarrow 3 Hg_2(NO_3)_2 + 2 NO + 4 H_2O$

koncentrovaná  $HNO_3$ :  $Hg + 4 HNO_3 \longrightarrow Hg(NO_3)_2 + 2 NO_2 + 2 H_2O$

*Pozn. Zda dojde ke vzniku solí rtuťných nebo rtuťnatých, závisí na oxidačních schopnostech použité kyseliny, její koncentraci a také na tom, zda je při reakci v nadbytku rtuť, nebo kyselina.*

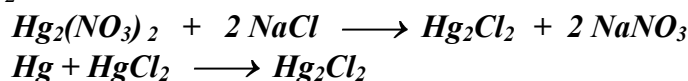
### Použití rtuti:

Náplň teploměrů, manometrů, extrakce zlata a stříbra, do výbojek, třaskavá rtuť, slitiny, elektrody (polarografie), zrcadla

### Sloučeniny Hg:

1. **RTUŤNÉ** - Obsahují dimerní iont  $Hg_2^{2+}$ . Je pro něj typická stabilizace vazbou kov - kov (Hg - Hg) $^{2+}$ . Ve vodě jsou většinou nerozpustné (kromě dusičnanu, chlorečnanu a chloristanu), mají silné redukční účinky.

$Hg_2Cl_2$  - chlorid rtuťný - kalomel. Přípravuje se srážením  $Hg_2^{2+}$  solí chloridy, nebo zahříváním směsi Hg a  $HgCl_2$ .



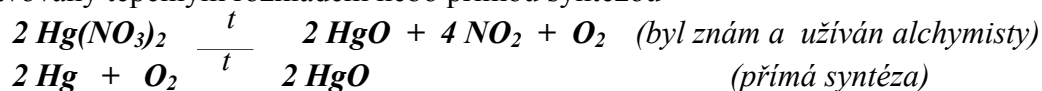
Bílý prášek nerozpustný ve vodě a ve zředěných kyselinách. Reakcí s hydroxidy poskytuje černý oxid rtuťný  $Hg_2O$ . Používá se k výrobě kalomelových elektrod, měřící technika (elektrochemie), dříve v lékařství jako projímadlo.

$Hg_2(NO_3)_2$  - dusičnan rtuťný. Vzniká rozpouštěním Hg ve 25%  $HNO_3$

2. **RTUŤNATÉ** -  $Hg^{2+}$  se obvykle připravují rozpouštěním  $HgO$  v příslušných kyselinách.

**HgO** - oxid rtuťnatý se vyskytuje ve dvou modifikacích (formách) podle způsobu výroby:

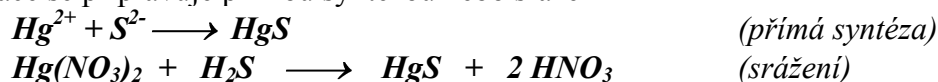
a) červený připravovaný tepelným rozkladem nebo přímou syntézou



b) žlutý  $HgCl_2 + 2 NaOH \longrightarrow HgO + 2 NaCl + H_2O$  (srážení)

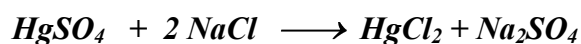
**HgS** - sulfid rtuťnatý je nejedovatý, v přírodě se vyskytuje ve dvou modifikacích rozpustných pouze v lučavce královské. V laboratoři lze připravit obě modifikace.

a) černá modifikace se připravuje přímou syntézou nebo srážením



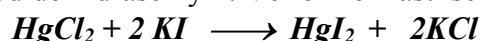
b) červená modifikace (rumělka, čínská červen) vzniká sublimací černé formy **HgS**

**HgCl<sub>2</sub>** - chlorid rtuťnatý zvaný sublimát proto, že se připravoval sublimací ze směsi síranu rtuťnatého a chloridu sodného.



Je to bílý, krystalický, prudce jedovatý prášek rozpustný ve vodě a ethanolu. Používá se k hubení škůdců a moření obilí, v lékařství proti infekčním chorobám.

**HgI** - jodid rtuťnatý je červený krystalický prášek nerozpustný ve vodě. Přípravuje se srážením rtuťnatých solí jodidem draselným. Ve formě masti se používá k léčbě kožních chorob.



V přebytku roztoku KI se rozpouští na světle žlutý  $K_2[HgI_4]$ . Směs  $K_2[HgI_4]$  a NaOH tvoří tzv.

**Nesslerovo činidlo** používané v analytické chemii k důkazu  $NH_4^+$  iontů a  $NH_3$  - při reakci vzniká žlutohnědá sraženina.

**Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** - dusičnan rtuťnatý je velmi jedovatý, je to bezbarvá krystalická látka používaná v analytické chemii jako tzv. Millonovo činidlo (k důkazu bílkovin a fenolů).