

C2062 – Anorganická chemie II

Zinek, kadmium, rtuť a kopernicium

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

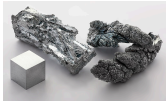
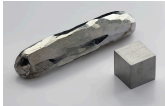

IUPAC Periodic Table of the Elements

Key: atomic number, Symbol, name, (element group name), (element block name)

1 H hydrogen (1, 00794, 1.0080)																	18 He helium 4.0026	
3 Li lithium (6.941, 6.941)	4 Be beryllium 9.0122															10 Ne neon 19.998, 20.180		
11 Na sodium (22.989, 22.990)	12 Mg magnesium (24.304, 24.305)															16 S sulfur (32.06, 32.07)	17 Cl chlorine (35.45, 35.45)	18 Ar argon 39.948
19 K potassium 39.098, 40.078(1)	20 Ca calcium 40.078	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.88	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996, 52.002	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693, 58.693(1)	29 Cu copper 63.546	30 Zn zinc 65.38	31 Ga gallium 69.723, 69.723(1)	32 Ge germanium 72.630, 72.630(1)	33 As arsenic 74.922, 74.922(1)	34 Se selenium 78.96, 78.971(8)	35 Br bromine 79.904, 79.904(1)	36 Kr krypton 83.798, 83.798(1)	
37 Rb rubidium 85.468, 87.62	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906, 92.906	42 Mo molybdenum 95.94	43 Tc technetium 98.906, 98.906	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.905, 102.905	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.865, 107.868	48 Cd cadmium 112.411, 112.411	49 In indium 114.818, 114.818	50 Sn tin 118.710, 118.710	51 Sb antimony 121.757, 121.757	52 Te tellurium 127.603, 127.603	53 I iodine 126.905, 126.905	54 Xe xenon 131.29, 131.29	
55 Cs caesium 132.905, 132.905	56 Ba barium 137.33, 137.33	57-71 La-Lu lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49	73 Ta tantalum 180.948, 180.948	74 W tungsten 183.84, 183.84	75 Re rhenium 186.207, 186.207	76 Os osmium 190.23, 190.23	77 Ir iridium 192.22, 192.22	78 Pt platinum 195.084, 195.084	79 Au gold 196.967, 196.967	80 Hg mercury 200.59, 200.59	81 Tl thallium 204.38, 204.38	82 Pb lead 207.2, 207.2	83 Bi bismuth 208.98, 208.98	84 Po polonium 209	85 At astatine 210	86 Rn radon 222	
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganeson	



57 La lanthanum 138.905, 138.905	58 Ce cerium 140.12, 140.12	59 Pr praseodymium 140.908, 140.908	60 Nd neodymium 144.24, 144.24	61 Pm promethium 144.912, 144.912	62 Sm samarium 150.36, 150.36	63 Eu europium 151.964, 151.964	64 Gd gadolinium 157.25, 157.25	65 Tb terbium 158.925, 158.925	66 Dy dysprosium 162.50, 162.50	67 Ho holmium 164.93, 164.93	68 Er erbium 167.26, 167.26	69 Tm thulium 168.93, 168.93	70 Yb ytterbium 173.05, 173.05	71 Lu lutetium 174.967, 174.967
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.04, 232.04	91 Pa protactinium 231.04, 231.04	92 U uranium 238.03, 238.03	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

	<i>Zinek</i>	<i>Kadmium</i>	<i>Rtuť</i>
El. konfigurace	$3d^{10} 4s^2$	$4d^{10} 5s^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2$
Teplota tání [°C]	420	321	−39
Teplota varu [°C]	907	767	357
Objeven	před 1000 př.n.l.	1817	před 1500 př.n.l.
Vzhled	Stříbrošedý ¹ 	stříbřitě modrošedý ² 	stříbrná kap. ³ 

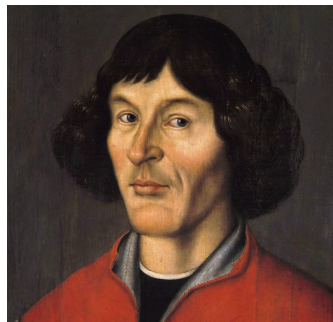
¹Zdroj: Alchemist-hp/Commons

²Zdroj: Alchemist-hp/Commons

³Zdroj: Bionerd/Commons

Kopernicium

- ▶ Umělý prvek, protonové číslo 112, Cn.
- ▶ Poprvé byl připraven v roce 1991 v Darmstadtu.⁴
- ▶ $^{208}_{82}\text{Pb} + ^{70}_{30}\text{Zn} \longrightarrow ^{278}_{112}\text{Cn}^* \longrightarrow ^{277}_{112}\text{Cn} + ^1_0\text{n}$
- ▶ Nejstabilnějším izotopem je $^{285}_{112}\text{Cn}$ s poločasem rozpadu 30 s.⁵
- ▶ $^{285}_{112}\text{Cn} \longrightarrow ^{281}_{110}\text{Ds} + \alpha$
- ▶ 19. února 2010 byl IUPACem schválen název Kopernicium, Cn, na počest polského astronoma a matematika Mikuláše Koperníka (1473–1543).⁶



Mikuláš Koperník.⁷

⁴The new element 112

⁵The NUBASE2020 evaluation of nuclear physics properties

⁶Chemical element 112 is officially named 'Copernicium'

⁷Zdroj: District Museum in Toruń/Commons

Chemické a fyzikální vlastnosti

Zinek

Zinek

- ▶ Diamagnetický kov, krystaluje v hexagonální soustavě.
- ▶ Dobrý vodič elektřiny.
- ▶ Má pět stabilních izotopů a 25 charakterizovaných radioizotopů.

64	49,2
66	27,7
67	4,0
68	18,5
70	0,6

- ▶ Preferuje oxidační číslo II, ale je známo i několik sloučenin v oxidačním čísle I.
- ▶ Je reaktivnější než měď.
- ▶ Na vlhkém vzduchu rychle ztrácí lesk.
- ▶ Reaguje s kyslíkem, sírou a fosforem. Při zahřívání s halogeny.
- ▶ Z minerálních kyselin uvolňuje vodík:
- ▶ $\text{Zn} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$
- ▶ Má redukční vlastnosti.

Chemické a fyzikální vlastnosti

Kadmium

Kadmium

- ▶ Měkký kov, odolný vůči korozi.
- ▶ Je toxické.
- ▶ Přírodní kadmium se skládá ze šesti stabilních izotopů a dvou radioizotopů s velmi dlouhým poločasem rozpadu. Dále známe 38 radioizotopů.

106	1,25	
108	0,89	
110	12,49	
111	12,80	
112	24,13	
113	12,22	$7,7 \times 10^{15}$ let
114	28,73	
116	7,49	$3,1 \times 10^{19}$ let

- ▶ Chemicky je podobné zinku, vytváří sloučeniny v oxidačním čísle II, velmi výjimečně i I.
- ▶ Na vzduchu hoří za vzniku amorfního CdO.
- ▶ $2\text{Cd} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CdO}$

Chemické a fyzikální vlastnosti

Kadmium

- ▶ Toxicita kadmia je dána tím, že kadmium vstupuje do metabolických drah zinku. Tím tyto dráhy narušuje.⁸
- ▶ Otravu je možné potlačit podáváním zinku.
- ▶ Při inhalaci dochází primárně k poškození plic.
- ▶ Kadmium může také do těla vstupovat kůží.
- ▶ Velkým problémem při otravě kadmiem je dlouhý poločas jeho eliminace, takže může docházet k postupné akumulaci kadmia v organismu i při expozici nižším dávkám.
- ▶ Při projevu symptomů jsou následky otravy nevratné a dochází k postupnému zhoršování stavu.
- ▶ Kadmium může také podpořit rozvoj rakoviny plic a prostaty. Na druhou stranu, u některých nádorů mohou může kadmium působit jako supresivní látka.

⁸Kontaminace kovy

Chemické a fyzikální vlastnosti

Rtuť

Rtuť

- ▶ Kapalný, toxický kov s vysokou hustotou.
- ▶ Dobrý vodič elektřiny, ale špatně vede teplo.
- ▶ Má nejnižší teplotu varu i tání ze všech stabilních kovů.
- ▶ Má sedm stabilních izotopů a 43 radioizotopů.

196	0,15
198	10,04
199	16,94
200	23,14
201	13,17
202	29,74
204	6,82

- ▶ Chemicky se mírně liší od zinku a kadmia.
- ▶ S kyselinami nereaguje, s výjimkou oxidujících – dusičnou a koncentrovanou kyselinu sírovou.
- ▶ Kovy rozpouští za vzniku *amalgámů*.

Chemické a fyzikální vlastnosti

Rtuť

- ▶ Rtuť je toxická ve všech formách, jako kov i jako anorganické a organokovové sloučeniny Hg^{2+} a Hg_2^{2+} .⁹
- ▶ K intoxikaci může dojít jak vlivem přírodních jevů (ze zemské kůry se uvolňují velká množství rtuti), tak vlivem průmyslové činnosti (těžba zlata, elektrolytické procesy, apod.).¹⁰
- ▶ Kvůli vysoké těkavosti jsou často vdechovány páry rtuti, která pak prostupuje z plic do dalších orgánů (ledvin, CNS, červených krvinek).
- ▶ Vysoká mobilita rtuti v organismu je dána její rozpustností v tucích, což umožňuje transport přes buněčné membrány.
- ▶ Při chronické expozici dochází k poškození CNS, které se projevuje třesavkou, emocionální nestabilitou a změnami chování. Dochází také k poškození ledvin a v případě těhotných žen i k poškození plodu.

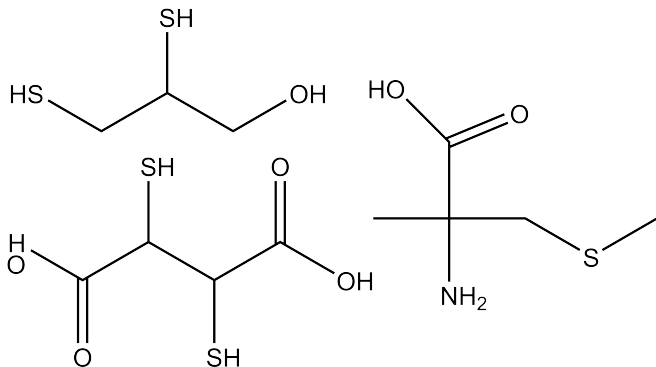
⁹Intoxikace rtutí a jejími sloučeninami

¹⁰Mercury Emissions: The Global Context

Chemické a fyzikální vlastnosti

Rtuť

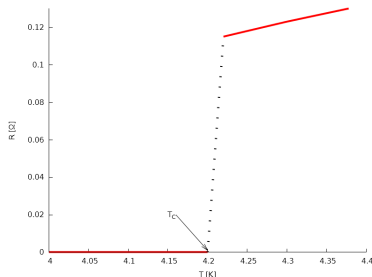
- ▶ Při otravě rtuť se využívají chelatační činidla, které umožní rychlé vyloučení rtuti močí. Jde např. o 2,3-disulfanylpropan-1-ol (dimerkaprol).
- ▶ Při nižší expozici se používá také dimethylcystein.
- ▶ Je také možné využít 2,3-disulfanyljantarovou kyselinu (DMSA).



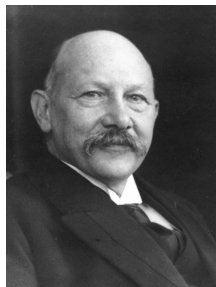
Chemické a fyzikální vlastnosti

Rtuť

- ▶ U rtuti byla poprvé pozorována supravodivost. Heike Kamerlingh-Onnes prováděl v roce 1911 měření odporu rtuti za nízkých teplot.¹¹
- ▶ Při teplotě 4,2 K pozoroval vymizení elektrického odporu.
- ▶ K chlazení rtuti využíval kapalné helium.



Závislost elektrického odporu rtuti na teplotě.



Heike Kammerling Onnes.¹²

¹¹Superconductivity

¹²Zdroj: Commons

Výskyt a získávání prvků

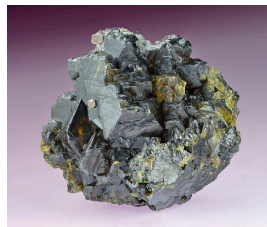
Zinek

- ▶ Koncentrace zinku v zemské kůře je 75 ppm, mořská voda obsahuje přibližně 30 ppb zinku.
- ▶ Zinek patří mezi *chalkofilní prvky*,¹³ tzn. že se ochotněji slučuje se sírou a těžšími chalkogeny než s kyslíkem.
- ▶ Hlavními minerály zinku jsou:
 - ▶ Sfalerit, $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$
 - ▶ Smithsonit, ZnCO_3
 - ▶ Hemimorfit, $\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 - ▶ Wurtzit, $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$
- ▶ Část zinku se získává i recyklací.

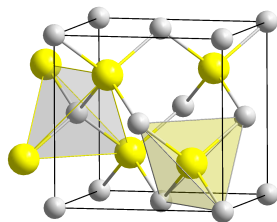
¹³Další chalkofilní prvky jsou Ag, As, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Pb, S, Sb, Se, Sn, Te, Tl a Zn

Sfalerit

- ▶ Kubický minerál, $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$, žluté až světle-hnědé barvy.¹⁴
- ▶ Důležitá ruda zinku.¹⁵
- ▶ Jeden z nejběžnějších sulfidických minerálů.
- ▶ Patří mezi základní strukturní typy, každý atom v mřížce má tetraedrickou konfiguraci.



Sfalerit, USA.¹⁶



Krystalová struktura sfaleritu.¹⁷

¹⁴Sfalerit

¹⁵Sphalerite

¹⁶Zdroj: Ivar Leidus/Commons

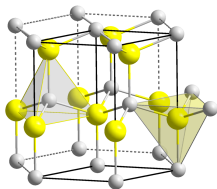
¹⁷Zdroj: Solid State/Commons

Wurtzit

- ▶ Hexagonální minerál, $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$, tmavě hnědé, oranžové nebo zelené barvy.¹⁸
- ▶ Polymorf sfaleritu.¹⁹
- ▶ Patří mezi základní strukturní typy, každý atom v mřížce má tetraedrickou konfiguraci a jsou uspořádány ve sledu ABABABAB.



Wurtzitu.²⁰



Krystalová struktura wurtzitu.²¹

¹⁸Wurtzit

¹⁹Wurtzite

²⁰Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

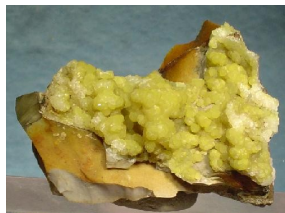
²¹Zdroj: Solid State/Commons

Smithsonit

- ▶ Trigonální minerál, ZnCO_3 , bílé, nažloutlé až zelené barvy.²²
- ▶ Pojmenován byl po anglickém chemikovi a mineralogovi Jamesi Smithsonovi.²³



Smithsonit, Nové Mexiko.²⁴



Smithsonit, Nové Mexiko.²⁵

²²Smithsonit

²³Smithsonite

²⁴Zdroj: Bureau of Mines/Commons

²⁵Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

Výskyt a získávání prvků

Zinek

Hemimorfit

- ▶ Orthorombický minerál, $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bezbarvé, zelené až modré barvy.²⁶
- ▶ Často bývá asociován se smithsonitem.²⁷



Hemimorfit, Čína.²⁸



Hemimorfit, Čína.²⁹

²⁶Hemimorfit

²⁷Hemimorphite

²⁸Zdroj: Kora27/Commons

²⁹Zdroj: Kluka/Commons

Výskyt a získávání prvků

Zinek

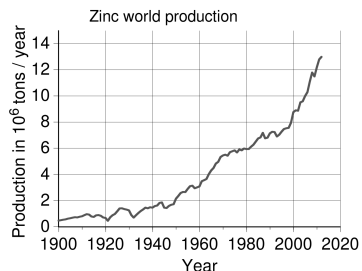
- ▶ Většina zinku se (mimo recyklace) získává ze sulfidických rud, které zpravidla obsahují příměsi mědi, olova a železa.³⁰
- ▶ Ruda je rozdrčena a separována flotací, čímž se získá koncentrát sulfidu zinečnatého. Ten je následně pražen na vzduchu:
- ▶ $2 \text{ZnS} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ZnO} + 2 \text{SO}_2$
- ▶ Oxid siřičitý je dále zpracován na kyselinu sírovou, která je důležitým vedlejším produktem výroby zinku.
- ▶ Kovový zinek se vyrábí buď pyrometallurgicky nebo elektrolyticky.
- ▶ Pyrometallurgická metoda je založena na redukci uhlíkem nebo oxidem uhelnatým:
- ▶ $2 \text{ZnO} + \text{C} \longrightarrow 2 \text{Zn} + \text{CO}_2$
- ▶ $\text{ZnO} + \text{CO} \longrightarrow \text{Zn} + \text{CO}_2$

³⁰Zinc Process Animation Video

Výskyt a získávání prvků

Zinek

- ▶ Elektrolytická metoda je založena na rozpuštění oxidu v kyselině sírové:
- ▶ $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Vzniklý roztok síranu je elektrolyzován:
- ▶ $2 \text{ZnSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$
- ▶ Kyselina sírová se tímto krokem regeneruje a vrací zpět na začátek procesu.
- ▶ Zinek se vylučuje na hliníkové fólii, z které je odloupen a roztaven v indukční peci.
- ▶ Z taveniny se odlévají ingoty, příp. se upravují vlastnosti kovu sléváním s jinými prvky.



Celosvětový objem výroby zinku.³¹

³¹Zdroj: Con-struct/Commons

Výskyt a získávání prvků

Zinek

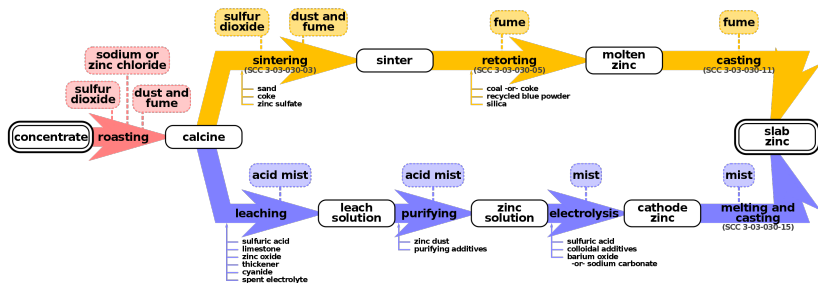


Schéma výroby zinku. Horní část popisuje pyrometallurgický proces a spodní elektrolýtický.³²

- ▶ Těžba a výroba zinku je ekologicky velmi problematická, do ovzduší se dostává velké množství oxidu siřičitého a kadmia.³³

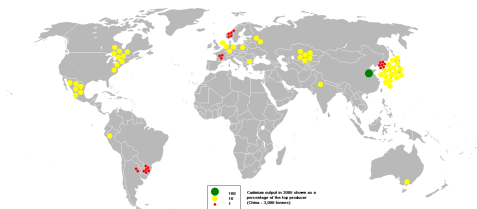
³²Zdroj: US Environmental Protection Agency/Commons

³³Primary minerals of Zn-Pb mining and metallurgical dumps and their environmental behavior at Plombières, Belgium

Výskyt a získávání prvků

Kadmium

- ▶ Kadmium je výrazně vzácnější než zinek, jeho koncentrace v zemské kůře je asi 0,1 ppm.
- ▶ Jediný významný minerál kadmia je greenockit, CdS.
- ▶ Kadmium se získává jako vedlejší produkt při výrobě zinku a také olova a mědi.
- ▶ Vakuově se oddestilovává ze zinku nebo se při elektrolytické výrobě sráží jako síran, CdSO_4 .
- ▶ Celosvětový objem roční výroby kadmia se blíží k 20 000 tunám.



Světová produkce kadmia v roce 2005.³⁴

³⁴Zdroj: Anwar saadat/Commons

Výskyt a získávání prvků

Kadmium

Greenockit

- ▶ Hexagonální minerál, CdS, žlutá, hnědá nebo načervenalá barva.³⁵
- ▶ Za nižší teplot je izostrukturní se sfaleritem, za vyšší s wurtzitem.³⁶
- ▶ Dříve se využíval jako žlutý pigment, kadmiová žluť.³⁷



Greenockit, Namíbie.³⁸



Greenockit, USA.³⁹

³⁵Greenockit

³⁶Greenockite

³⁷Colour story: cadmium yellow

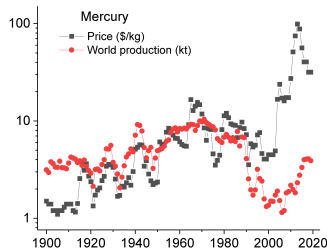
³⁸Zdroj: Christian Rewitzer/Commons

³⁹Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

Výskyt a získávání prvků

Rtuť

- ▶ Rtuť je poměrně vzácná, její koncentrace v zemské kůře je jen 0,08 ppm.
- ▶ Známe 88 minerálů obsahujících rtuť.⁴⁰
- ▶ Velmi vzácně se nachází v ryzím stavu, nejběžnější minerál je cinabarit, HgS.
- ▶ Celosvětová produkce rtuti v roce 2019 byla necelých 4 000 tun.⁴¹
- ▶ Hlavními producenty jsou Čína a Mexiko.



Vývoj ceny a objemu výroby rtuti.⁴²

⁴⁰The mineralogy of Mercury

⁴¹Mercury Statistics and Information

⁴²Zdroj: USGS/Commons

Cinabarit

- ▶ Trigonální minerál, HgS , červené barvy.⁴³
- ▶ Zdroj pro průmyslovou výrobu rtuti.⁴⁴
- ▶ Ve středověku se využíval jako červený pigment.



Cinabarit, USA.⁴⁵



Cinabarit, Čína.⁴⁶

⁴³Cinabarit

⁴⁴Cinnabar

⁴⁵Zdroj: James St. John/Commons

⁴⁶Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

Výskyt a získávání prvků

Rtuť



Čínské vázy barvené cinabaritem.⁴⁷

⁴⁷Zdroj: Danieliness

Kalomel

- ▶ Tetragonální minerál, Hg_2Cl_2 , červené barvy.⁴⁸
- ▶ Využívá se pro konstrukci kalomelových referenčních elektrod.
- ▶ Název kalomel je odvozen z řeckých slov *kalós* (krásný) a *mélas* (černý), pravděpodobně z důvodu černé barvy vznikající reakcí amoniaku s kalomelem.
- ▶ Čistý Hg_2Cl_2 je bílý.



Kalomel, Texas.⁴⁹



Kalomel a terlinguait ($\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$), Texas.⁵⁰

⁴⁸Calomel

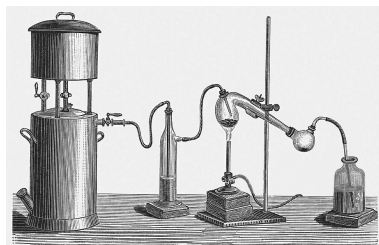
⁴⁹Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

⁵⁰Zdroj: Kelly Nash/Commons

Výskyt a získávání prvků

Rtuť

- ▶ Dříve se rtuť získávala zahříváním cinabarritu na vzduchu a kondenzací par.
- ▶ $\text{HgS} + \text{O}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{Hg} + \text{SO}_2$
- ▶ Výhodnější je provést redukci železem nebo páleným vápnem:
- ▶ $\text{HgS} + \text{Fe} \longrightarrow \text{Hg} + \text{FeS}$
- ▶ $4 \text{HgS} + 4 \text{CaO} \longrightarrow 4 \text{Hg} + 3 \text{CaS} + \text{CaSO}_4$
- ▶ Zbytky kovů lze odstranit oxidací vzduchem, kdy dochází ke vzniku oxidů, které přecházejí do strusky.
- ▶ Rtuť lze dále přečistit destilací.



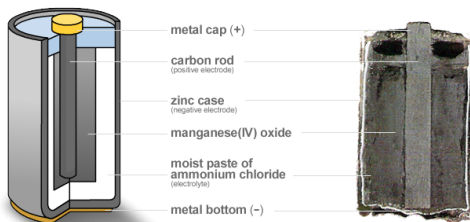
Destilace rtuti.⁵¹

⁵¹Zdroj: Commons

Využití prvků

Zinek

- ▶ Velká část zinku se využívá jako antikoroziční ochrana, protože je jeho reaktivita vyšší než reaktivita běžných ocelí.
- ▶ Jeho korozi vzniká povrchová vrstva o složení $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$.
- ▶ Zinek se na povrch kovů nanáší elektrochemicky nebo z taveniny.
- ▶ Díky zápornému elektrodovému potenciálu ($-0,76 \text{ V}$) se využívá jako anoda v bateriích.



Zinková baterie.⁵²

Využití prvků

Zinek

- ▶ *Mosaz* je slitina zinku a mědi.
- ▶ Používá se už od starověku.
- ▶ Vyrábí se sléváním mědi a zinku, tady je ale komplikací těkavost zinku.
- ▶ Mosazi se také legují, zpravidla Fe, Al, Mn, Ni a Sn.



Bronzový leopard.⁵³

⁵³Zdroj: ZSM/Commons

Využití prvků

Zinek



Střecha z pozinkovaného plechu.⁵⁴

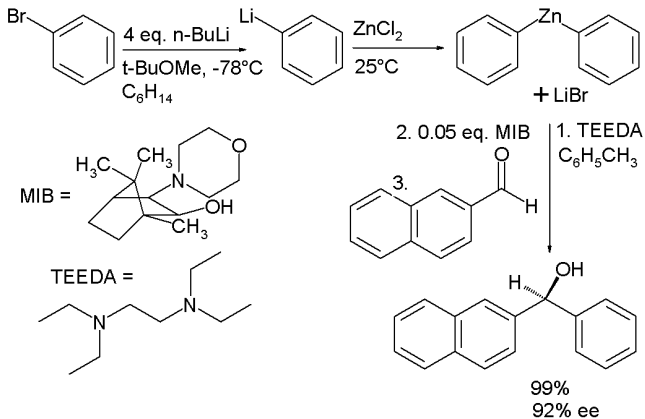
⁵⁴Zdroj: Pko/Commons

⁵⁵Zdroj: Fernando Nunes/Commons



Mosazné dveře.⁵⁵

- Organozinečnaté sloučeniny se využívají v organické katalýze.



Adice difenylzinku na karbonyl.⁵⁶

⁵⁶Zdroj: V8rik/Commons

Využití prvků

Kadmium

- ▶ Kadmium je součástí Ni–Cd akumulátorů.
- ▶ První baterie tohoto typu byla vyrobena už roku 1899.
- ▶ Kladná elektroda je tvořena NiO(OH) a záporná kovovým kadmíem.
- ▶ Vybíjení akumulátoru:
$$\text{Cd} + 2 \text{NiO(OH)} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cd(OH)}_2 + 2 \text{Ni(OH)}_2$$



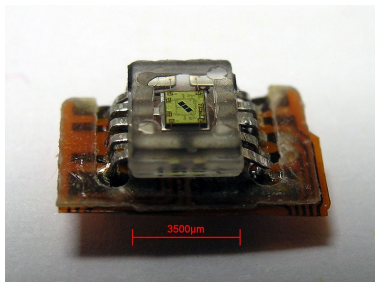
Ni–Cd akumulátory.⁵⁷

⁵⁷Zdroj: Tukka/Commons

Využití prvků

Kadmium

- ▶ Významnou sloučeninou je tellurid kademnatý (CdTe), má strukturu sfaleritu.
- ▶ Využívá se při konstrukci solárních článků, výhodou jsou malé náklady. Tenkovrstvé CdTe články patří mezi levnější a jsou velmi rozšířené.



CdTe fotodetektor z CD-ROM.⁵⁸

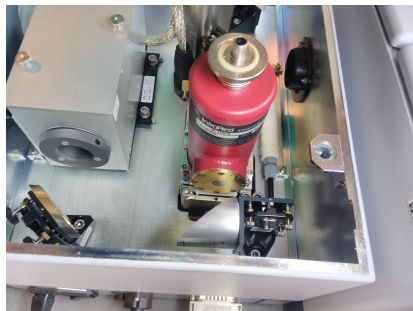
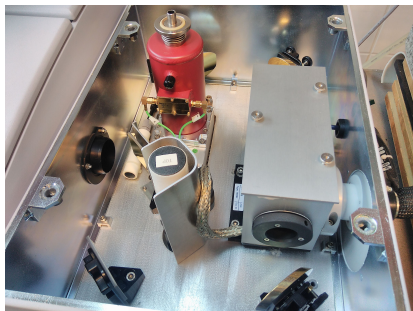
⁵⁸Zdroj: H0dges/Commons

⁵⁹Zdroj: NREL/Commons



Tenkovrstvé CdTe solární články.⁵⁹

- ▶ Slitina s rtuťí se využívá pro konstrukci MCT detektorů pro infračervenou spektroskopii.⁶⁰
- ▶ MCT – Mercury-Cadmium-Telluride



⁶⁰LN2 Cooled HgCdTe Detectors

Využití prvků

Rtuť

- ▶ Rtuť se využívá v medicíně, ale kvůli její toxicitě se poptávka po ní snižuje.
- ▶ V zubařství se využívají amalgámové plomby (Hg 50 %, Ag 22–32 %, Sn 14 % a Zn 8 %).⁶¹
- ▶ Amalgámy se připravují smísením rtuti s práškovými kovy.
- ▶ Vysoké teplotní roztažnosti se využívá v lékařských teploměrech.



Rtuťový teploměr.⁶²



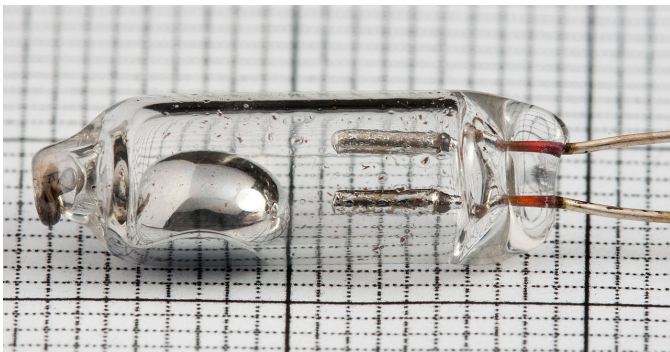
Amalgámová plomba.⁶³

⁶¹Amalgám

⁶²Zdroj: CambridgeBayWeather/Commons

⁶³Zdroj: Ulrich Birkhoff/Commons

- ▶ Elektrické vodivosti a tekutosti rtuti se využívá v různých modifikacích elektronických spínačů.⁶⁴
- ▶ Mohou sloužit i jako snímače polohy.



Rtuťový spínač.⁶⁵

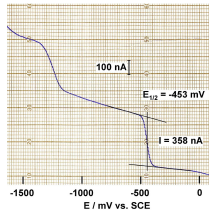
⁶⁴Rtuťové spínače

⁶⁵Zdroj: Medvedev/Commons

- ▶ Polarografie je elektrochemická metoda, kterou objevil Jaroslav Heyrovský. Za tento objev dostal v roce 1959 Nobelovu cenu za chemii.⁶⁶
- ▶ Jde o kvantitativní i kvalitativní metodu.
- ▶ Kvalitu určuje poloha vlny a kvantitu její výška.
- ▶ Analýza probíhá na rtuťové kapce.
- ▶ V roztoku nesmí být přítomen kyslík.



Jaroslav Heyrovský.⁶⁷



Polarogram.⁶⁸

⁶⁶The Nobel Prize in Chemistry 1959

⁶⁷Zdroj: archiv ÚFCH J.Heyrovského AV ČR, v.v.i./Commons

⁶⁸Zdroj: Bashir001/Commons

Využití prvků

Rtuť



Heyerovského polarograf.⁶⁹

⁶⁹Zdroj: Akademie věd České republiky/ Commons

- ▶ **Kalomelová elektroda** je srovnávací (referenční) elektrodou, je konstrukčně jednodušší než vodíková elektroda.
- ▶ Je tvořená rtuťí pokrytou vrstvou kalomelu v roztoku KCl.
- ▶ $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}$
- ▶ Na fázovém rozhraní se ustavuje rovnováha:
- ▶ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$
- ▶ Potenciál je dán koncentrací chloridových aniontů:
- ▶ $E = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) - 0,059 \log a(\text{Cl}^-)$
- ▶ $E = 0,268 - 0,059 \log a(\text{Cl}^-)$



Kalomelová elektroda.⁷⁰

⁷⁰Zdroj: Janakiraman janaki/Commons

- ▶ Merkurimetrie je metoda odměrné analýzy, konkrétně komplexometrické odměrné analýzy.
- ▶ Jako odměrný roztok se využívá vodný roztok $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.
- ▶ Využívá se ke stanovení koncentrace halogenidů a kyanidů.
- ▶ Jde o levnější alternativu argentometrie.
- ▶ Při titraci dochází ke vzniku koordinačních sloučenin:
- ▶ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}_2[\text{HgCl}_4] + 2 \text{NaNO}_3$
- ▶ Následně dochází k rozpadu komplexů:
- ▶ $[\text{HgCl}_4]^{2-} \longrightarrow [\text{HgCl}_3]^- \longrightarrow \text{HgCl}_2 \longrightarrow \text{HgCl}^+$
- ▶ Jako indikátor se využívá nitroprusid sodný ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) nebo difenylkarbazon.

Využití prvků

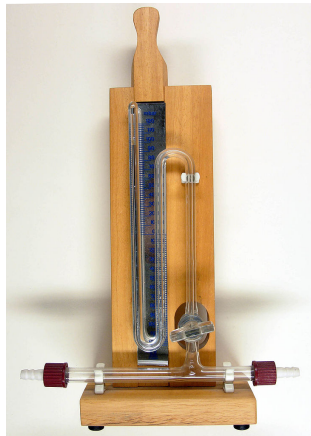
Rtuť

- ▶ Rtuť se využívá při elektrolýze NaCl, kdy se vznikající sodík váže do amalgámu a následně reaguje s vodou za vzniku NaOH, druhým produktem je chlor.
- ▶ Rtuť se také používá v rtuťových manometrech.
- ▶ Kapalná zrcadla do teleskopů.⁷¹
- ▶ Stopy rtuti se nacházejí v zářivkách.⁷²

⁷¹Liquid Mirror Telescopes

⁷²Video - Je rtuť opravdu tolik nebezpečná?

⁷³Zdroj: Hannes Grobe/Commons



Rtuťový manometr.⁷³

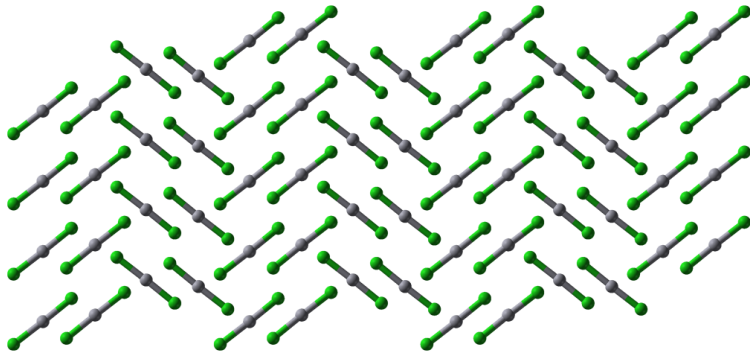
Sloučeniny

Halogenidy

Ve třetím řádku jsou T_t a T_v [°C]

Fluoridy	Chloridy	Bromidy	Jodidy
ZnF ₂ bílý 872, 1500	ZnCl ₂ bílý 275, 756	ZnBr ₂ bílý 394, 702	ZnI ₂ bílý 446, rozkl. >700
CdF ₂ bílý 1049, 1748	CdCl ₂ bílý 568, 980	CdBr ₂ světle žlutý 566, 863	CdI ₂ bílý 388, 787
HgF ₂ bílý rozkl. >645	HgCl ₂ bílý 280, 303	HgBr ₂ bílý 238, 318	HgI ₂ červený, žlutý 257, 351
Hg ₂ F ₂ žlutý rozkl. >570	Hg ₂ Cl ₂ bílý subl. 383	Hg ₂ Br ₂ bílý subl. 345	Hg ₂ I ₂ žlutý subl. 140

- ▶ Bezvodé fluoridy lze připravit reakcí HF se Zn nebo fluoru s Cd a Hg.
- ▶ Ostatní zinečnaté a kademnaté halogenidy jsou hygroskopické a dobře rozpustné ve vodě.
 - ▶ Halogenidy zinečnaté mají rozpustnost asi 400 g na 100 g vody.
 - ▶ Halogenidy kademnaté mají rozpustnost asi 100 g na 100 g vody.
- ▶ Vysoká rozpustnost je dána tvorbou komplexních iontů:
- ▶ $\text{ZnCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$
- ▶ U halogenidů rtuťnatých pozorujeme výraznější kovalentní charakter než u lehčích analog.
- ▶ Lze je snadno připravit z prvků.
- ▶ HgCl_2 se skládá z lineárních molekul $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$.



Krystalová struktura HgCl_2 ⁷⁴

Sloučeniny

Halogenidy

- ▶ HgI_2 vykazuje termochromismus.⁷⁵ Přechod nastává při teplotě 126 °C.
- ▶ Červená α -forma přechází na žlutou β -formu.
- ▶ Známe ještě třetí formu, ta je oranžová, vzniká rekrystalizací.
- ▶ Je také metastabilní a samovolně přechází na červenou formu.
- ▶ V přírodě se vyskytuje jako vzácný minerál coccinit.⁷⁶



Jodid rtuťnatý.⁷⁷

⁷⁵Změna barvy s teplotou

⁷⁶Coccinite

⁷⁷Zdroj: W. Oelen/Commons

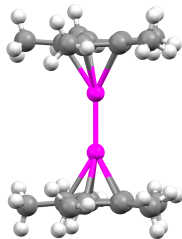
- ▶ Chlorid rtuťnatý je velmi málo rozpustný ve vodě (0,006 g/100 g), ale dobře se rozpouští v roztocích alkalických iodidů. Dochází totiž ke vzniku komplexních sloučenin:⁷⁸
- ▶ $\text{HgI}_2 + 2 \text{KI} \longrightarrow \text{K}_2[\text{HgI}_4]$
- ▶ Podobně se chová i chlorid rtuťnatý:
- ▶ $\text{HgCl}_2 + 4 \text{KI} \longrightarrow \text{K}_2[\text{HgI}_4] + 2 \text{KCl}$
- ▶ Vzniklý tetrajodidortuťnatán draselný se označuje jako *Nesslerovo činidlo* a používá se k důkazu přítomnosti amoniaku v bazickém prostředí:
- ▶ $\text{NH}_4\text{Cl} + 2 \text{K}_2[\text{HgI}_4] + 4 \text{KOH} \longrightarrow \text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{I} \downarrow + 7 \text{KI} + \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Vzniklý komplex se označuje jako *Millonova báze* a má žlutou nebo hnědou barvu.

⁷⁸Vznik Nesslerova činidla

Sloučeniny

Zinek

- ▶ Na vlhkém vzduchu rychle ztrácí lesk.
- ▶ Je reaktivnější než měď.
- ▶ Reaguje s kyslíkem, sírou a fosforem. Při zahřívání s halogeny.
- ▶ Z minerálních kyselin uvolňuje vodík.
- ▶ Má redukční vlastnosti.
- ▶ Preferuje oxidační číslo II, ale je známo i několik sloučenin v oxidačním čísle I.
- ▶ První připravenou sloučeninou Zn^I byl dekamethyldizinkonocen. Byl získán reakcí zinkonocenu s diethylzinkem. Obsahuje vazbu Zn–Zn.⁷⁹
- ▶ Později se povedlo tuto sloučeninu připravit i redukcí zinkonocenu pomocí KH.⁸⁰



Dekamethyldizinkonocen.⁸¹

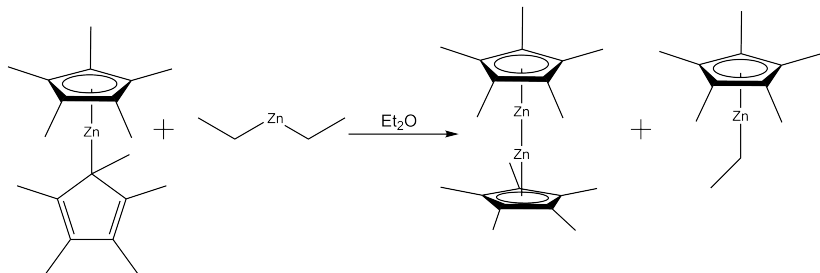
⁷⁹Decamethylzincocene, a Stable Compound of Zn(I) with a Zn-Zn Bond

⁸⁰Zinc-Zinc Bonded Zincocene Structures

⁸¹Zdroj: Rifleman 82/Commons

Sloučeniny

Zinek



Syntéza dekamethylzinconocenu.⁸²

⁸²Decamethylzincocene, a Stable Compound of Zn(I) with a Zn-Zn Bond

- ▶ Elektronová konfigurace iontu Zn^+ je $5d^{10} 4s^1$.
- ▶ Sloučeniny Zn^I disproportionují za vzniku zinečnaté soli a kovového zinku.
- ▶ $\text{Zn}_2^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Zn}$
- ▶ Zinečnaté soli jsou stabilní, v bazických roztocích se srážejí za vzniku amorfního Zn(OH)_2 . V silně bazických roztocích se rozpouští za vzniku $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$.
- ▶ $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Zn(OH)}_2 \downarrow \xrightarrow{\text{OH}^-} [\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$
- ▶ Známe všechny halogenidy i chalkogenidy zinečnaté. Chalkogenidy se využívají v elektronice a optice.
- ▶ Zinečnatý ion má elektronovou konfiguraci d^{10} , proto jsou sloučeniny bezbarvé a diamagnetické.

Sloučeniny

Zinek

- ▶ *Oxid zinečnatý*, ZnO, se označuje jako *zinková běloba*. Využívá se jako bílý pigment.
- ▶ Je amfoterní, rozpouští se v kyselinách i hydroxidech.
- ▶ Lze jej připravit termickým rozkladem hydroxidu, uhličitanu nebo dusičnanu zinečnatého:
 - ▶ $2 \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow 2 \text{ZnO} + 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$
 - ▶ Průmyslově se vyrábí spalováním kovového zinku:
 - ▶ $2 \text{Zn} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ZnO}$



Oxid zinečnatý.⁸³

⁸³Zdroj: Walkerma/Commons

Sloučeniny

Zinek

- ▶ Uhličitan zinečnatý, ZnCO_3 , je nerozpustná bílá látka. V přírodě se vyskytuje jako minerál *smithsonit*.
- ▶ Zahříváním se mění na bazický uhličitan zinečnatý, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$.
- ▶ Krystalová struktura je podobná uhličitanu vápenatému, zinečnaté ionty mají oktaedrickou konfiguraci a uhličitaný jsou vázány k šesti zinkům, atomy kyslíku mají koordinační číslo tři.
- ▶ Využívá se v dermatologii jako součást kalamínových mastí.⁸⁴



Uhličitan zinečnatý.⁸⁵

⁸⁴Zinc Carbonate

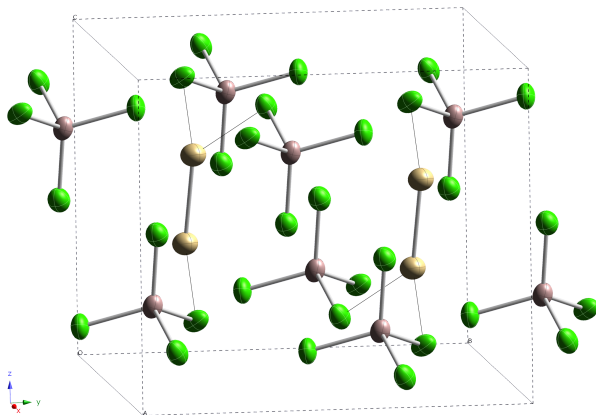
⁸⁵Zdroj: Ondřej Mangl/ Commons

- ▶ Chemicky je kadmium podobné zinku, vytváří sloučeniny v oxidačním čísle II, velmi výjimečně i I.
- ▶ Na vzduchu hoří za vzniku amorfního CdO.
- ▶ V minerálních kyselinách se rozpouští za vzniku kademnatých solí.
- ▶ Redukcí chloridu kademnatého v tavenině kadmia vzniká kation Cd_2^{2+} s vazbou Cd–Cd:
- ▶ $\text{CdCl}_2 + \text{Cd} \longrightarrow \text{Cd}_2\text{Cl}_2$
- ▶ Následnou reakcí s AlCl_3 vzniká $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$:⁸⁶
- ▶ $\text{Cd}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$
- ▶ Molekula obsahuje jednotky Cd_2Cl_6 a tetraedry AlCl_4 spojené vrcholy.

⁸⁶Stabilization of the Cadmium(I) Oxidation State.

Sloučeniny

Kadmium



Krystalová struktura $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$.⁸⁷

- ▶ Chemicky se mírně liší od zinku a kadmia.
- ▶ S kyselinami nereaguje, s výjimkou oxidujících – dusičnou a koncentrovanou kyselinu sírovou.
- ▶ Kovy rozpouští za vzniku *amalgámů*.⁸⁸
- ▶ Rtuť vytváří sloučeniny v oxidačních stavech I a II.
- ▶ V oxidačním stavu I vytváří dikation Hg_2^{2+} s vazbou Hg–Hg.
- ▶ Působením silných ligandů, jako jsou např. kyanidy, dochází k disproportionaci na Hg^{2+} a kovovou rtuť.
- ▶ Nejběžnějším oxidačním stavem je II.
- ▶ Halogenidy rtuťnaté jsou lineární. Vytvářejí tetrahalogenidové komplexy, které mají tetraedrickou symetrii:
- ▶ $\text{HgCl}_2 + 2 \text{KCl} \longrightarrow \text{K}_2[\text{HgCl}_4]$

⁸⁸Aluminum and Mercury

Polykationy rtuti

- ▶ Vazbu mezi atomy rtuti v kationtu Hg_2^{2+} můžeme popsat překryvem orbitalů 6s.⁸⁹
- ▶ Známe i větší polykationy rtuti, reakcí v tavenině můžeme získat lineární kation Hg_3^{2+} :
- ▶ $2 \text{Hg} + \text{HgCl}_2 + 2 \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{Hg}_3[\text{AlCl}_4]_2$
- ▶ Oxidací rtuti pomocí AsF_5 získáme kation Hg_4^{2+} .⁹⁰
- ▶ $4 \text{Hg} + 3 \text{AsF}_5 \xrightarrow{-196^\circ\text{C}, \text{SO}_2} \text{Hg}_4[\text{AsF}_6]_2 + \text{AsF}_3$

Kation	Délka vazby Hg–Hg [pm]
Hg_2^{2+}	249–256
Hg_3^{2+}	251–255
Hg_4^{2+}	259–267

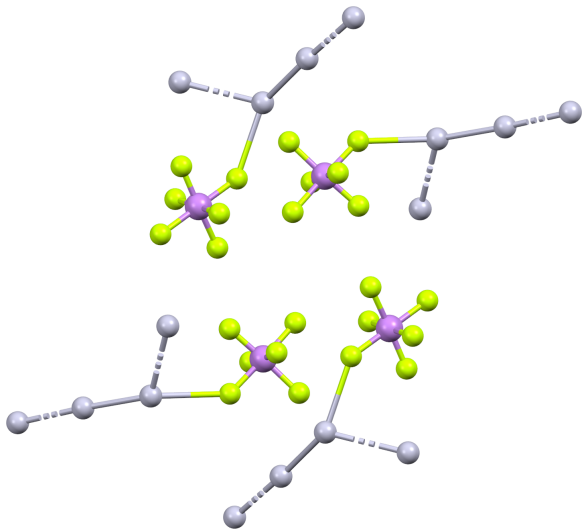
⁸⁹On formation of polyatomic mercury cations

⁹⁰Preparation and crystal structure of tetramercury bis(hexafluoroarsenate)

$\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$

Sloučeniny

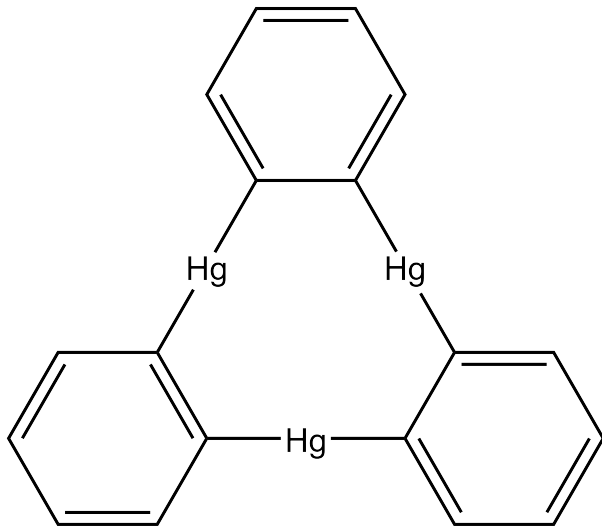
Rtuť



Struktura $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$

Organokovové sloučeniny rtuti

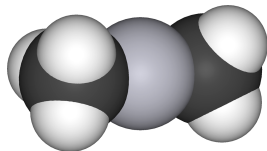
- ▶ Známe velké množství organokovových sloučenin rtuti.
- ▶ Většina má stechiometrii RHgX nebo R_2Hg , sloučeniny jsou zpravidla tepelně a fotochemicky nestabilní.
- ▶ Připravují se reakcí sodného amalgámu s organickými halogenidy:
- ▶ $2 \text{Hg} + 2 \text{RX} \longrightarrow \text{R}_2\text{Hg} + \text{HgX}_2$
- ▶ $\text{HgX}_2 + 2 \text{Na} \longrightarrow \text{Hg} + 2 \text{NaX}$
- ▶ Nebo reakcí Grignardova činidla s HgCl_2 :
- ▶ $\text{RMgX} + \text{HgCl}_2 \xrightarrow{\text{THF}} \text{RHgCl}^+ \text{MgXCl}^-$
- ▶ $\text{RMgX} + \text{RHgCl} \xrightarrow{\text{THF}} \text{R}_2\text{Hg} + \text{MgXCl}$
- ▶ RHgX jsou krystalické látky, R_2Hg jsou vysoce toxické kapaliny nebo nízkotající látky.
- ▶ Jsou tvořeny lineárními jednotkami R-Hg-R nebo R-Hg-X .
- ▶ Rtuť si v těchto sloučeninách zpravidla zachovává koordinační číslo 2.



Trimer *o*-fenylenhydrargyria

Dimethylrtuť

- ▶ Dimethylrtuť, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, je silně toxická, těžká kapalina.
- ▶ Vysoká toxicita je dána i schopností prostupovat kůží, smrtelná dávka pro člověka je 5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.⁹¹
- ▶ Molekula je lineární.
- ▶ Připravuje se reakcí sodného amalgámu s methyljodidem:
- ▶ $\text{Hg} + 2\text{Na} + 2\text{CH}_3\text{I} \longrightarrow \text{Hg}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{NaI}$
- ▶ Využívá se jako primární standard v ^{199}Hg a ^{201}Hg NMR.⁹²



Struktura dimethylrtuti.⁹³

⁹¹25 years after Karen Wetterhahn died of dimethylmercury poisoning, her influence persists

⁹²(Hg) Mercury NMR

⁹³Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

- ▶ Zinek patří mezi nejdůležitější kovy pro rostliny i živočichy.
- ▶ Lidské tělo obsahuje asi 2–4 g zinku, většinu ve formě enzymů.
- ▶ Zinek je Lewisovská kyselina, proto je z katalytického hlediska velice zajímavý.
- ▶ Také je velice flexibilní z hlediska koordinační geometrie, proto umožňuje rychlou změnu konformace enzymu.
- ▶ Nedostatek zinku se projevuje mnoha symptomy:⁹⁴
 - ▶ lámavostí vlasů a nehtů
 - ▶ suchou a popraskanou kůží
 - ▶ zpomalením růstu u dětí
 - ▶ šeroslepostí
 - ▶ nechutenstvím
- ▶ Na rozdíl od zinku jsou sloučeniny kadmia a rtuti velmi toxické.

Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

`hugo@chemi.muni.cz`

`https://is.muni.cz/www/moravec/`