

**MASARYKOVA UNIVERZITA**

**PEDAGOGICKÁ FAKULTA**

**Katedra chemie**



**Prvky 12. skupiny (skupiny zinku)**

**zinek, kadmium, rtuť, kopernicium**

Seminární práce

Brno 2015

Autor práce:

Tomáš Beníček, 380441

## Úvod

Jedná se o kovové prvky umístěné v periodickém systému prvků ve 12. skupině. Jmenovitě to jsou zinek, kadmium, rtuť a kopernicium. Zinek je významným biogenním prvkem, kadmium a rtuť jsou naopak velmi toxické. Všechny tři jsou v přírodě k nalezení ve formě různých minerálů, rtuť se vyskytuje i volně. Pouze kopernicium je uměle syntetizovaný prvek.

Kopernicium bylo do PSP zavedeno teprve nedávno, proto se většina informací bude týkat spíše prvních tří prvků.

Prvek	Značka	Protonové číslo	Elektronegativita	El. konfigurace
ZINEK	Zn	30	1,7	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
KADMIUM	Cd	48	1,5	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
RTUŤ	Hg	80	1,4	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
KOPERNICIUM	Cn	112	-	[Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>

## Obecná charakteristika

Prvky 12. skupiny následují v PSP bezprostředně za přechodnými kovy, ale svými vlastnostmi se od nich výrazně liší. Byly objeveny nebo syntetizovány v dlouhém časovém úseku. Rtuť byla známa už před 2500 lety, zinek byl připraven ve středověku, kadmium až v 19. století a kopernicium až na konci 20. století. Elektronová konfigurace prvků skupiny zinku je (n-1)d<sup>10</sup> ns<sup>2</sup>. Zinek a kadmium patří mezi neušlechtilé kovy rtuť je kov ušlechtilý. Jelikož 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. Důsledkem energetické nevýhodnosti vazebného využití (n-1)d orbitalů je výrazně snížená variabilita vazebných možností prvků 12. skupiny oproti přechodným kovům. Dochází tedy k odtrhování elektronů z s orbitalu. Dominuje u nich oxidační stupeň +II, pouze u rtuti je možná i hodnota +I, pouze však ve skupině Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Jedná se o dimerní iont (neobsahuje jednomocné kationy Hg<sup>+</sup>, ale dvojmocné dvouatomové ionty Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> )

Vzhledem k neúplnému zaplnění d orbitalů elektrony jsou sloučeniny prvků skupiny zinku diamagnetické a většinou bezbarvé. Všechny tři kovy mají poměrně nízké body tání, které s rostoucím protonovým číslem klesají (rtuť je za běžné teploty jediným kapalným kovem)

Mají podstatně větší poměr náboje jádra k poloměru atomu oproti kovům alkalických zemin, což je příčinou vyšší ionizační energie a tím menší možnosti tvořit iontové vazby.

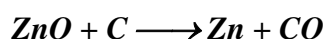
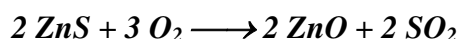
S vodou nereagují ani za tepla, ochotně reagují se sírou za vzniku nerozpustných sulfidů. Jejich hydroxidy jeví slabě zásaditý charakter a jsou nerozpustné ve vodě. Uhličitan se snadno rozkládají teplem na oxidy a  $\text{CO}_2$  ( $\text{HgCO}_3$  až na  $\text{Hg}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ). Mají schopnost tvořit komplexní sloučeniny.

## ZINEK

Zinek byl poprvé připraven ve 13. století v Indii redukcí oxidu zinečnatého dřevěným uhlím při vysoké teplotě a následné kondenzaci par za nepřístupu vzduchu. Jeho slitina s mědí neboli mosaz byla známa už před 3500 lety, její příprava totiž nevyžaduje izolaci kovového zinku. Obsah zinku v zemské kůře asi 76 ppm. V přírodě se vyskytuje ve formě sloučenin, jako například minerály  $\alpha\text{-ZnS}$  – sfalerit (blejno zinkové),  $\beta\text{-ZnS}$  – wurtzit,  $\text{ZnO}$  – zinkit a  $\text{ZnCO}_3$  - smithsonit (kalamín).

### Výroba

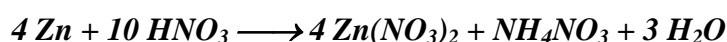
Zinek se připravuje redukcí  $\text{ZnO}$  (připraveného ze  $\text{ZnS}$  nebo smithsonitu) koksem, případně elektrolyticky v kyselině sírové (Zinek se vyloučí na hliníkové elektrodě). Redukce se provádí za vysokých teplot.

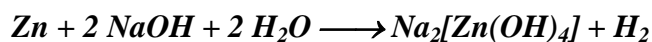


Vzniklé zinkové páry jsou prudce ochlazovány kapalným olovem. Zinek se pak od olova odděluje jako kapalina a dočišťuje se destilací. Při destilaci se odstraňuje i kadmium - příměs v rudě.

### Vlastnosti a použití:

Zinek je modrobílý lesklý amfoterní neušlechtilý kov, který vlivem vlhkého vzduchu oxiduje a tím ztrácí lesk. Dobře vede teplo a elektrický proud. Je kujný a tažný pouze v rozmezí teplot 100 až 150°C, mimo toto rozmezí je značně křehký. Zinek se řadí mezi biogenní prvky, je součástí enzymu savčích erytrocytů. Snadno se rozpouští ve zředěných kyselinách, reaguje s halogeny, sírou i hydroxidy. Reakce zinku:



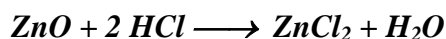


Zinek se průmyslově používá k povrchové úpravě železa, k výrobě plechů a zejména řady slitin, např. pozinkovaný plech. Jako legující přísada podstatným způsobem zvyšuje pevnost slitin hliníku, ale má negativní vliv na jejich korozivzdornost. Kovový zinek nalézá uplatnění také při laboratorní přípravě vodíku, práškový zinek je v laboratorní praxi osvědčeným prostředkem k likvidaci rozlité rtuti. Používá se také pro výrobu elektrod suchých článků akumulátorů.

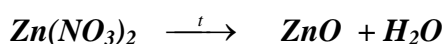
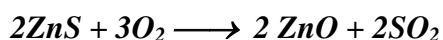
## Sloučeniny

**ZnH<sub>2</sub> - hydrid zinečnatý** se získává reakcí zinečnatého halogenidu s hydridem alkalického kovu. Jedná se o relativně stabilní pevnou bílou nerozpustnou látku. Acetylidy a nitridy zinku jsou nestabilní.

**ZnO - oxid zinečnatý** je nejvýznamnější průmyslově vyráběná sloučenina zinku. Jedná se o bílý, ve vodě nerozpustný prášek, rozpustný v kyselinách i hydroxidech (amfoterní), je málo rozpustný ve vodě a lze jej sublimovat. Při zahřívání žlutne.



Oxid zinečnatý se připravuje spalováním kovu nebo rozkladem sloučenin:



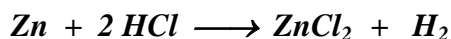
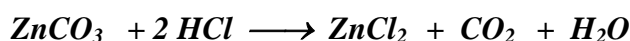
Používá se při výrobě pryže, barev (zinková běloba), laků, tmelů, kosmetických pudrů, zásypů, mýdel, zinkových ferritů a při výrobě glazur jako bílý netoxický pigment (zinková běloba).

**ZnS - sulfid zinečnatý** krystalizuje jako kubický sfalerit nebo hexagonální wurtzit (vysokoteplotní modifikace). ZnS je bílý prášek nerozpustný ve vodě a podobě jako oxid zinečnatý slouží jako bílý pigment, zpravidla ve směsi se síranem barnatým – *litophon*. Je-li znečištěn stopami mědi nebo manganu, fosforeskuje (dříve využívalo při výrobě televizních obrazovek). Čerstvý produkt se snadno rozpouští v kyselinách za vzniku sulfanu. Jeho reaktivita se snižuje žíháním.

**Halogenidy** - ve většině sloučenin převažuje kovalentní vazba a jsou dobře rozpustné ve vodě. Z roztoků pak krystalizují jako hydráty. Pouze iontové fluoridy jsou ve vodě málo rozpustné. Bezvodé chloridy, bromidy a jodidy mají vrstevnaté struktury a nejlépe se získávají působením halogenovodíků nebo elementárních halogenů na zahřátý kov.

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

Připravuje se rozpouštěním zinku v HCl:

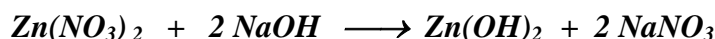


**ZnCl<sub>2</sub>** - chlorid zinečnatý se připravuje reakcí bezvodého HCl se zinkem. Používá se v metalurgii jako součást tavidel. Dobře rozpouští kovové oxidy a v koncentrovaném vodném roztoku rozpouští škrob, celulózu a hedvábí.

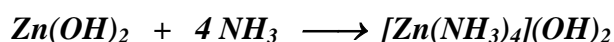
**ZnBr<sub>2</sub>, ZnI<sub>2</sub>** - bromid a jodid zinečnatý se připravují přímou syntézou prvků.

**Zn(OH)<sub>2</sub>** – hydroxid zinečnatý je bílá, ve vodě nepatrně rozpustná amfoterní látka.

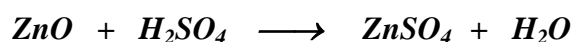
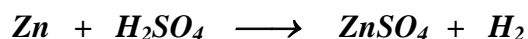
Připravuje se srážením zinečnatých solí roztoky hydroxidů:



Hydroxid zinečnatý je rozpustný v kyselinách, nadbytku alkalického hydroxidu za tvorby tetrahydroxozinečtanů i v amoniaku na stabilní amminkomplexy:



**ZnSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O** - heptahydrát síranu zinečnatého neboli bílá skalice je 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>:



## KADMIUM

Poprvé bylo izolováno v 19. stol. Stromeyerem z minerálu smithsonitu (dříve kadmeia). Jeho obsah v zemské kůře je 0,16 ppm. Spolu se rtuť jsou velmi toxickými prvky a spolu se zinkem patří mezi neušlechtilé kovy. V přírodě se vyskytuje v minerálu β-CdS – greenockitu.

### Výroba:

Kadmium vzniká při výrobě zinku, převedením smithsonitu na oxid a jeho následnou redukcí a destilací, při níž se odděluje kadmium (viz výroba zinku)

## Vlastnosti a použití:

Kadmium se vlastnostmi silně podobá zinku. Je to stříbrolesklý, měkký neušlechtilý kov, který se dá krájet nožem, je velmi toxický, a vodivý. Za laboratorní teploty je křehké, při vyšších teplotách tvárné. Snadno se rozpouští ve zředěných kyselinách a koncentrovaných oxidujících kyselinách (které redukuje):



S neoxidujícími kyselinami reaguje za vzniku vodíku. Na vzduchu se oxiduje na CdO, reaguje s halogeny, sírou i dalšími nekovy.

Kadmium se používá k povrchovému pokovování jiných kovů proti korozi, k výrobě lehkotavitelných slitin, ložiskových kovů s velmi nízkým koeficientem tření a pájek. Slitina kadmia se zlatem se využívá ve šperkařství pod názvem zelené zlato.

## Sloučeniny

Kademnaté sloučeniny 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.

**CdH<sub>2</sub>** – **hydrid kademnatý** je poměrně málo stálá sloučenina. Acetylidy a nitridy jsou zcela nestabilní.

**CdO** – **oxid kademnatý** je zpravidla (v závislosti na přípravě) hnědý, nerozpustný prášek vznikající spalováním kadmia, má kubickou strukturu. Je málo rozpustný a lze jej sublimovat.

**CdS** – **sulfid kademnatý** (kadmiová žluť). Má typicky žlutou barvu.

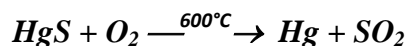
**Cd(OH)<sub>2</sub>** - **hydroxid kademnatý** je bílá látka, ve vodě téměř nerozpustná, nereaguje s hydroxidy. Je rozpustný v amoniaku.

## RTUŤ

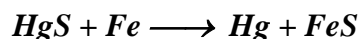
Rtuť byla poprvé izolována za rumělky (HgS) před 2500 lety, používala se k extrakci kovů amalgací. Symbol pro rtuť Hg je odvozen od latinského pojmu hydrargyrum neboli kapalné stříbro. Její obsah v přírodě je 0,08 ppm. V přírodě se vyskytuje ve formě **HgS** - cinabarit (rumělka) nebo i volně. Je toxická a patří mezi ušlechtilé kovy.

## Výroba

V důsledku termické nestálosti HgO se rtuť získává přímo pražením rumělky a kondenzací vznikajících par:



Rtuťnaté rudy se zpracovávají pražením železným šrotem nebo oxidem vápenatým:

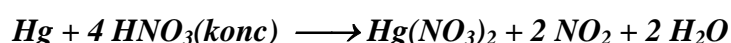
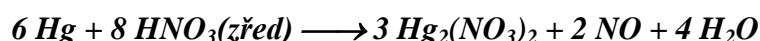
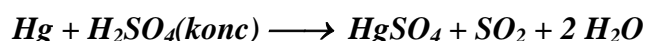


## Vlastnosti a použití

Rtuť je ušlechtilý, těžký ( $\rho = 13,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), stříbrolesklý tekutý kov. Má ze všech kovů nižší teplotu tání a varu, tuhne při  $-39^\circ\text{C}$ . Vede elektrický proud, má poměrně vysoký měrný elektrický odpor. Má konstantní objemovou roztažnost. Jeho jednoatomové páry jsou prudce jedovaté.

Má schopnost rozpouštět některé kovy (K, Na, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb) přičemž tvoří tekuté nebo tuhé slitiny tzv. *amalgámy*. (Mn, Fe, Co, Ni amalgamy netvoří). Jedná se o intermetalické sloučeniny, z nichž jsou amalgámy sodíku a zinku důležitými redukčními činidly. Amalgámy se používají pro tvorbu trvalých zubních výplní.

Rtuť 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. Rozpouští se pouze v kyselinách, které mají oxidační účinky.



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

## Sloučeniny

Rtuť se jako jediná z prvků skupin zinku vyskytuje v oxidačním stupni +I (kromě +II).

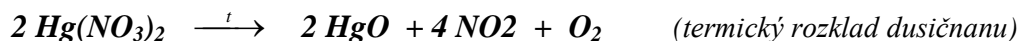
Můžeme tedy vyčlenit rtuťnaté a rtuťné sloučeniny. Rtuťnaté se obvykle připravují

rozpuštěním HgO v příslušných kyselinách. Rtuťné sloučeniny obsahují dimerní iont  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

Ve vodě jsou většinou nerozpustné (kromě dusičnanu, chlorečnanu a chloristanu), mají silné redukční účinky.

**HgH<sub>2</sub>** – hydrid rtuťnatý je málo stálý.

**HgO - oxid rtuťnatý** je jediný oxidem rtuti, vyskytuje ve dvou modifikacích dělených podle způsobu výroby. Kromě přímé syntézy jej lze připravit srážením rozpustných rtuťných a rtuťnatých solí hydroxidy alkalických kovů (žlutá modifikace) nebo termickým rozkladem dusičnanu rtuťnatého (červená modifikace):



Barva HgO souvisí pouze se zrnitostí preparátů, obě modifikace jsou tvořeny řetězci složených z téměř lineárních jednotek O-Hg-O. Ve vodě se nerozpouští. Jeho reakcí s vodným roztokem amoniaku se tvoří tzv. Millonova zásada s vlastnostmi měniče aniontů.

**HgS - sulfid rtuťnatý** je nejedovatý, v přírodě se vyskytuje ve dvou modifikacích, je rozpustný v lučavce královské.

Černá modifikace je silně nerozpustná, získává se srážením roztoků rtuťnatých solí sulfanem.

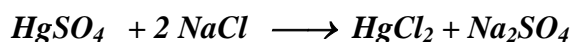


Červená modifikace (v přírodě jako minerál rumělka) vzniká sublimací černé formy HgS.

### Halogenidy

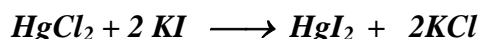
Rozpustnost rtuťnatých halogenidů klesá s rostoucí hmotností halogenu.

**HgCl<sub>2</sub> - chlorid rtuťnatý** (žiravý sublimát). Lze jej připravit sublimací ze směsi síranu rtuťnatého a chloridu sodného nebo reakcí oxidu rtuťného s HCl. Je rozpustný ve vodě i mnoha organických rozpouštědlech, například v etanolu.



Chlorid rtuťnatý se používá k hubení škůdců a moření obilí, v lékařství proti infekčním chorobám.

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



V přebytku roztoku KI se rozpouští na světle žlutý K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>]. Směs K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>] a NaOH tvoří tzv. *Nesslerovo činidlo* používané v analytické chemii k důkazu amonných iontů a NH<sub>3</sub> - při reakci vzniká žlutohnědá sraženina.

**Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub> – fluorid rtuťný** vzniká působením kyseliny fluorovodíkové na uhličitán rtuťný a ve vodě se rozpouští za současné hydrolyzy na tzv. černý oxid neboli směs HgO a Hg.



Rtuťné halogenidy chloru, bromu a jodu vznikají reakcemi rtuti s rtuťnatými halogenidy. Jejich rozpustnost klesá od chloridu k jodidu a ve stejném směru se při osvětlení nebo varu s vodou zvyšuje sklon k disproportionaci na Hg a HgX<sub>2</sub>.

**Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - chlorid rtuťný** (kalomel) je bílý prášek nerozpustný ve vodě a ve zředěných kyselinách. Dříve užíván v lékařství jako projímadlo, byl to však nebezpečný lék kvůli možné kontaminaci rozpustnějším a toxickým oxidem rtuťnatým. Dnes se používá k výrobě kalomelových elektrod v elektrochemii.

**Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - dusičnan rtuťný** je dobře rozpustný, krystalizuje okyselením roztoků jako dihydrát.

**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).

## KOPERNICIUM

Kopernicium je silně radioaktivní kovový prvek s velmi krátkým poločasem rozpadu. Chemické a fyzikální vlastnosti kopernicia ani jeho sloučenin nebyly doposud spolehlivě určeny. Podle polohy prvku v periodické tabulce by se mělo mít podobné vlastnosti se rtuťí. V přírodě se kopernicium nenalézá, připravuje se uměle jadernými reakcemi. Bylo připraveno v urychlovači částic srážkami atomů olova <sup>208</sup>Pb a zinku <sup>70</sup>Zn skupinou vědců okolo S. Hofmanna v roce 1996 v Německu. Praktické využití kopernicium ani jeho sloučeniny, kromě vědeckého výzkumu, nemají.