

PRVKY 12. SKUPINY – ZINEK, KADMIUM, RTUŤ, KOPERNICIUM (Prvky skupiny zinku)

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

Obecná charakteristika:

- prvky 12. skupiny následují v PSP bezprostředně za přechodnými kovy, ale svými vlastnostmi se od nich výrazně liší
- elektronová konfigurace prvků skupiny zinku je $(n-1)d^{10} ns^2$
- 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
- 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

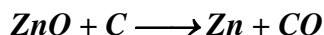
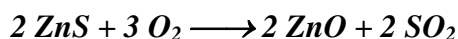
- Poprvé připraven ve 13. století v Indii, ale jeho slitina s mědí (mosaz) byla známa už dříve
- Obsah v zemské kůře asi 76 ppm

Výskyt:

- α -ZnS – sfalerit (blejno zinkové), β -ZnS - wurtzit
- ZnO - zinkit
- $ZnCO_3$ - smithsonit (kalamín)

Výroba:

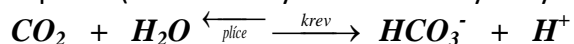
- Redukcí ZnO (připraveného ze ZnS nebo smithsonitu) koksem, případně elektrolyticky v kyselině sírové (Zinek se vyloučí na hliníkové elektrodě). Redukce se provádí za vysokých teplot.



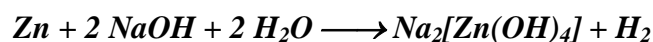
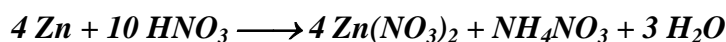
- Vzniklé zinkové páry jsou prudce ochlazovány kapalným olovem. Zinek se pak od olova odděluje jako kapalina a dočišťuje se destilací (při destilaci se odstraňuje kadmium - příměs v rudě)

Vlastnosti:

- modrobílý lesklý amfoterní neušlechtilý kov
- 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 (zejména při teplotách nad 200°C, kdy ho lze rozetřít na prášek)
- biogenní prvek (součást enzymu savčích erytrocytů), katalyzuje reakci:



- Snadno se rozpouští ve zředěných kyselinách, reaguje s halogeny, sírou i hydroxidy
- Reakce: $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$



Použití:

- Pokovování oceli (pozinkovaný plech), slitiny
- redukční činidlo
- výroba elektrod suchých článků, akumulátory

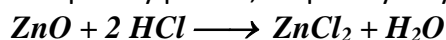
Sloučeniny:

ZnH₂- hydrid zinečnatý

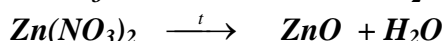
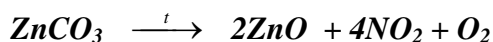
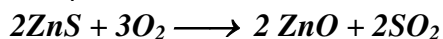
- získává se reakcí zinečnatého halogenidu s hydridem alkalického kovu

ZnO - oxid zinečnatý – nejvýznamnější průmyslově vyráběná sloučenina zinku

- bílý, ve vodě nerozpustný prášek, rozpustný v kyselinách i hydroxidech (amfoterní)



- Připravuje se spalováním kovu nebo rozkladem sloučenin:



- používá se při výrobě pryže, barev (zinková běloba), laků, tmelů, kosmetických pudrů, zásypů, mýdel a zinkových ferritů

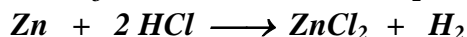
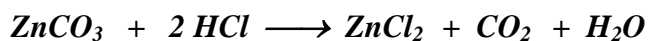
ZnS - sulfid zinečnatý

- krystalizuje jako kubický sfalerit nebo hexagonální wurtzit
- bílý prášek nerozpustný ve vodě
- slouží jako bílý pigment, zpravidla ve směsi se síranem barnatým - *litophon*

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

ZnCl₂.2 H₂O - dihydrát chloridu zinečnatého

- bezbarvá, hygroskopická, krystalická látka. Připravuje se rozpouštěním zinku v HCl



ZnCl₂ - chlorid zinečnatý (bezvodý)

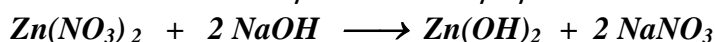
- příprava reakcí bezvodého HCl se zinkem

ZnBr₂, ZnI₂ - bromid a jodid zinečnatý

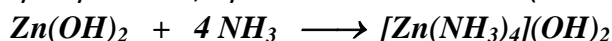
- příprava přímou syntézou daných prvků

Zn(OH)₂ – hydroxid zinečnatý

- bílá, ve vodě nepatrně rozpustná amfoterní látka.
- připravuje se srážením zinečnatých solí roztoky hydroxidů

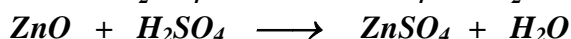
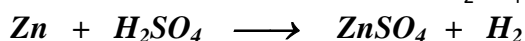


- je rozpustný s kyselinách, hydroxidech i amoniaku (na stabilní aminokomplexy)



ZnSO₄·7 H₂O - 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 H₂SO₄.



KADMIUM

- Poprvé izolováno v 19. stol. Stromeyerem z minerálu smithsonitu (dříve kadmeia)

Výskyt:

- **β-CdS** – greenockit

Výroba:

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

Vlastnosti:

- stříbrolesklý, měkký neušlechtilý kov, který se dá krájet nožem, velmi toxický, vodivý
- vlastnostmi se podobá zinku, s neoxidujícími kyselinami reaguje za vzniku vodíku, oxidující kyseliny redukuje. Na vzduchu se oxiduje na CdO
- reaguje s halogeny, sírou i dalšími nekovy

Sloučeniny:

- 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 – oxid kademnatý

- hnědý, nerozpustný prášek vznikající spalováním kadmia, má kubickou strukturu

Cd(OH)₂ - hydroxid kademnatý

- bílá látka, ve vodě téměř nerozpustná, nereaguje s hydroxidy, rozpustný v amoniaku

CdS – sulfid kademnatý (kadmiová žluť)

RTUŤ

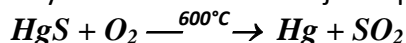
- izolována za rumělky před 2500 lety, používala se k extrakci kovů amalgací

Výskyt:

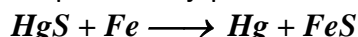
- **HgS** - cinabarit (rumělka)

Výroba:

- pražením rumělky a kondenzací vznikajících par (v důsledku termické nestálosti HgO)

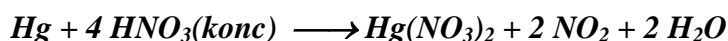
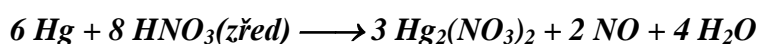
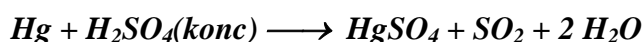


- rtuťnaté rudy se zpracovávají pražením železným šrotem nebo oxidem vápenatým



Vlastnosti:

- těžký ($\rho = 13,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) stříbrolesklý tekutý kov, tuhne při -39°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).
- 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.
- ušlechtilý kov. Rozpouští se pouze v kyselinách, které mají oxidační účinky.



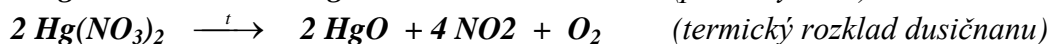
Použití:

- náplň teploměrů, manometrů, extrakce zlata a stříbra, do výbojek, třaskavá rtuť, slitiny, elektrody (polarografie), zrcadla, sloučeniny na zubní výplně

Sloučeniny Hg:

HgO - oxid rtuťnatý

- jediný oxid rtuti se vyskytuje ve dvou modifikacích dělených podle způsobu výroby:
- kromě přímé syntézy jej lze připravit srážením rozpustných rtuťných a rtuťnatých solí hydroxidů alkalických kovů (žlutá modifikace) nebo termickým rozkladem dusičnanu rtuťnatého (červená modifikace)



HgS - sulfid rtuťnatý

- nejedovatý, v přírodě se vyskytuje ve dvou modifikacích, rozpustný v lučavce královské

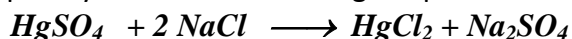
a) černá modifikace – silně nerozpustná, získává se srážením roztoků rtuťnatých solí sulfanem.



b) červená modifikace (v přírodě jako minerál rumělka) vzniká sublimací černé formy HgS)

HgCl₂ - chlorid rtuťnatý (žíravý sublimát)

- lze jej připravit sublimací ze směsi síranu rtuťnatého a chloridu sodného nebo reakcí oxidu rtuťného s HCl. Rozpustný ve vodě i mnoha org. rozpouštědlech (etanol)



- používá se 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 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Směs $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ a NaOH tvoří tzv. *Nesslerovo činidlo* používané v analytické chemii k důkazu amonných iontů a NH_3 - při reakci vzniká žlutohnědá sraženina.)

Hg_2Cl_2 - chlorid rtuťný (kalomel)

- bílý prášek nerozpustný ve vodě a ve zředěných kyselinách. Dříve užíván v lékařství jako projímadlo. Dnes se používá k výrobě kalomelových elektrod (elektrochemie)

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ - dusičnan rtuťný

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ - dusičnan rtuťnatý je

- velmi jedovatý, je to bezbarvá krystalická látka používaná v analytické chemii jako tzv. Millonovo činidlo (k důkazu bílkovin a fenolů).

KOPERNICIUM

- uměle získaný prvek, v přírodě se nevyskytuje
- pojmenován podle Mikuláše Koperníka
- poprvé syntetizováno skupinou vědců okolo S. Hofmanna v roce 1996 v Německu
- bylo připraveno (izotop ^{277}Cn) srážkami atomů olova ^{208}Pb a zinku ^{70}Zn