

Элементы II В группы лекция 7



План лекции

- Общая характеристика элементов II В группы
- Природные ресурсы
- Химические свойства металлов II В группы и их соединений
- Биологическая роль цинка
- Применение в медицине соединений металлов II В группы



PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

<http://www.ktf-split.hr/periodni/en/>

PERIOD	GROUP	1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII B	9 VIII B	10 VIII B	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1		1 1.0079 H HYDROGEN																	2 4.0026 He HELIUM
2		3 6.941 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BERYLLIUM											5 10.811 B BORON	6 12.011 C CARBON	7 14.007 N NITROGEN	8 15.999 O OXYGEN	9 18.998 F FLUORINE	10 20.180 Ne NEON
3		11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNESIUM											13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICON	15 30.974 P PHOSPHORUS	16 32.065 S SULPHUR	17 35.453 Cl CHLORINE	18 39.948 Ar ARGON
4		19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANIUM	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROMIUM	25 54.938 Mn MANGANESE	26 55.845 Fe IRON	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu COPPER	30 65.38 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Se SELENIUM	35 79.904 Br BROMINE	36 83.80 Kr KRYPTON
5		37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.94 Mo MOLYBDENUM	43 (98) Tc TECHNETIUM	44 101.07 Ru RUTHENIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag SILVER	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn TIN	51 121.76 Sb ANTIMONY	52 127.60 Te TELLURIUM	53 126.90 I IODINE	54 131.29 Xe XENON
6		55 132.91 Cs CAESIUM	56 137.33 Ba BARIUM	57-71 La-Lu Lanthanide	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALUM	74 183.84 W TUNGSTEN	75 186.21 Re RHENIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINUM	79 196.97 Au GOLD	80 200.59 Hg MERCURY	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb LEAD	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATINE	86 (222) Rn RADON
7		87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinide	104 (261) Rf RUTHERFORDIUM	105 (262) Db DUBNIUM	106 (266) Sg SEABORGIUM	107 (264) Bh BOHRIUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (268) Mt MEITNERIUM	110 (281) Uun UNUNNIUM	111 (272) Uuu UNUNUNIUM	112 (285) Uub UNUNBIUM	114 (289) Uuq UNUNQUADIUM					

RELATIVE ATOMIC MASS (1)
GROUP IUPAC
GROUP CAS
ATOMIC NUMBER
SYMBOL
ELEMENT NAME

■ Metal
■ Semimetal
■ Nonmetal
1 Alkali metal
2 Alkaline earth metal
3-10 Transition metals
11-17 Lanthanide
18 Actinide
16 Chalcogens element
17 Halogens element
18 Noble gas

STANDARD STATE (25 °C; 101 kPa)
■ Ne - gas
■ Ga - liquid
■ Fe - solid
■ Tc - synthetic

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)
 Relative atomic mass is shown with five significant figures. For elements having no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element.

However three such elements (Th, Pa, and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

Editor: Aditya Vardhan (advir@netlinx.com)

LANTHANIDE

57 138.91 La LANTHANUM	58 140.12 Ce CERIUM	59 140.91 Pr PRASEODYMIUM	60 144.24 Nd NEODYMIUM	61 (145) Pm PROMETHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.04 Yb YTTERIUM	71 174.97 Lu LUTETIUM
-------------------------------------	----------------------------------	--	-------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

ACTINIDE

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMERICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKELIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELEVIUM	102 (259) No NOBELIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

Copyright © 1998-2003 EniG. (eni@ktf-split.hr)

Периодическая система элементов

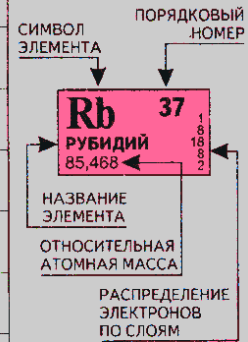
ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru



Д.И. Менделеев
1834–1907

Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																Энергетические уровни	
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			a
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a			
1	1	H водород 1,008																He гелий 4,003	2
2	2	Li литий 6,941	Be бериллий 9,0122	B бор 10,811	C углерод 12,011	N азот 14,007	O кислород 15,999	F фтор 18,998										Ne неон 20,179	10
3	3	Na натрий 22,99	Mg магний 24,312	Al алюминий 26,982	Si кремний 28,086	P фосфор 30,974	S сера 32,064	Cl хлор 35,453										Ar аргон 39,948	18
4	4	K калий 39,102	Ca кальций 40,078	Sc скандий 44,956	Ti титан 47,88	V ванадий 50,942	Cr хром 51,996	Mn марганец 54,938	Fe железо 55,847	Co кобальт 58,933	Ni никель 58,69								
	5	Cu медь 63,546	Zn цинк 65,39	Ga галлий 69,723	Ge германий 72,59	As мышьяк 74,922	Se селен 78,96	Br бром 79,904											Kr криптон 83,8
5	6	Rb рубидий 85,468	Sr стронций 87,62	Y иттрий 88,906	Zr цирконий 91,224	Nb ниобий 92,906	Mo молибден 95,94	Tc технеций [98]	Ru рутений 101,07	Rh родий 102,906	Pd палладий 106,4								
	7	Ag серебро 107,868	Cd кадмий 112,411	In индий 114,818	Sn олово 118,69	Sb сурьма 121,75	Te теллур 127,6	I йод 126,905											Xe ксенон 131,3
6	8	Cs цезий 132,905	Ba барий 137,327	La лантаноиды [138,905]	Hf гафний 178,49	Ta тантал 180,948	W вольфрам 183,85	Re рений 186,207	Os осмий 190,2	Ir ирридий 192,22	Pt платина 195,09								
	9	Au золото 196,967	Hg ртуть 200,59	Tl таллий 204,37	Pb свинец 208,19	Bi висмут 208,98	Po полоний [209]	At астат [210]	Rn радон [222]										
7	10	Fr франций [223]	Ra радий [226]	Ac актиноиды [227]	Rf резерфордий [261]	Db дубний [262]	Sg сигборгий [263]	Bh борий [264]	Hn ханей [265]	Mt мейтнерий [266]									
		ВЫСШИЕ ОКСИДЫ	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4									
		ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ			RH_4	RH_3	H_2R	HR											



- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

ЛАНТАНОИДЫ

57 La лантан 138,905	58 Ce церий 140,12	59 Pr празеодим 140,908	60 Nd неодим 144,24	61 Pm прометий [145]	62 Sm самарий 150,4	63 Eu европий 151,96	64 Gd гадолиний 157,25	65 Tb тербий 158,926	66 Dy диспрозий 162,5	67 Ho гольмий 164,93	68 Er эрбий 167,26	69 Tm тулий 168,934	70 Yb иттербий 173,04	71 Lu лютеций 174,97
-----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

АКТИНОИДЫ

89 Ac актиний [227]	90 Th торий 232,038	91 Pa протактиний [231]	92 U уран 238,029	93 Np нептуний [237]	94 Pu плутоний [244]	95 Am амерций [243]	96 Cm куриум [247]	97 Bk берклий [247]	98 Cf калфорний [251]	99 Es эйзенштейний [254]	100 Fm фермий [257]	101 Md менделеевий [258]	102 No нобелий [259]	103 Lr лоуренсий [260]
----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	---------------------------------------	----------------------------------	---------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

Элементы II В группы, подгруппы цинка

Общая характеристика

II В

$n = 4$ Zn ${}_{30}^{65}$ $ns^2(n - 1)d^{10}$; внешний уровень $2\bar{e}$
предвнешний $18\bar{e}$

$n = 5$ Cd ${}_{48}^{112}$ Неспаренных \bar{e} нет

$n = 6$ Hg ${}_{80}^{201}$

Zn и Cd проявляют только одну степень окисления (+2);
Hg проявляет две степени окисления (+2 и +1)



Некоторые физико-химические параметры

	по подгруппе сверху вниз		
II В:	Zn	Cd	Hg (ж)
1) плотность (г/см ³)	увеличивается		
2) Атомный радиус (орбитальный)	<	≈	
3) ОЭО	увеличивается		
4) Ме свойства	активность Ме убывает; уменьшаются, ослабевают		способствует димеризации атома ртути
5) восстановительные свойства	уменьшаются, ослабевают		

6) E ионизации 1
(кДж/моль)

\approx <
увеличивается

7) Стандартный потенциал, В;

$E^0(\text{Me}^{2+}/\text{Me}^0)$

- 0,76 < - 0,402 < +0,85 после водорода
увеличивается в РСЭП

8) $t_{\text{плавления}}$, $^{\circ}\text{C}$

уменьшаются

*Все металлы IIВ группы легкоплавкие, а ртуть –
единственный жидкий металл при обычных
условиях*

Природные ресурсы

ZnS вюрцит, сфалерит;



CdS гринокит;



HgS – киноварь;



$ZnCO_3$ галмей, смитсонит;



а также ртуть в самородном виде

Химические свойства простых веществ

1) При сжигании в воздухе образуют оксиды



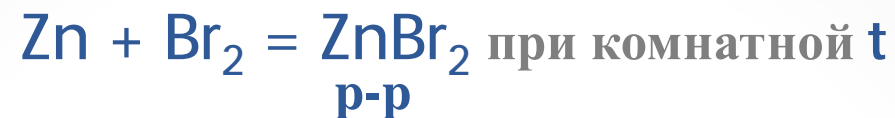
2) Окисляются серой, причем, ртуть при комнатной температуре:



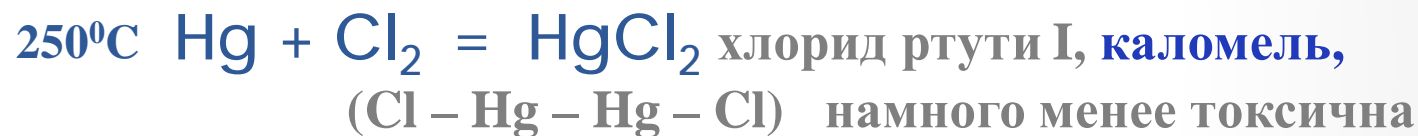
Эта реакция используется для связывания небольших количеств разлитой ртути.

Zn, Cd при **t** образуют соответствующие бинарные соединения с **S, Se, F₂, P, As**

3) В реакциях с галогенами (Cl_2 , Br_2 , I_2) образуют галогениды



Hg образует два типа галогенидов



4) На воздухе **Zn** и **Cd** медленно окисляются, покрываясь тонкой защитной пленкой



5) При обычных условиях **Zn** и **Cd** не реагируют с H_2O , но при повышении t образуют соответствующие оксиды.

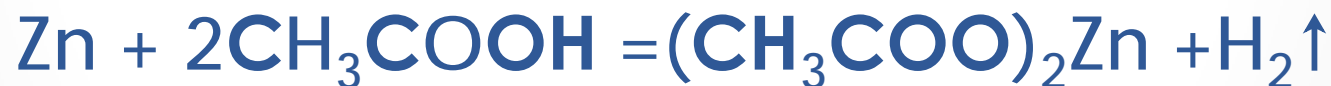


При очень
высокой t°



Hg с H_2O не реагирует.

6) **Zn** и **Cd** легко окисляются кислотами, в которых единственным окислителем является H^+ :



Hg с такими кислотами не реагирует

7) Окисляются H_2SO_4 конц, и HNO_3 .

В зависимости от активности металла и концентрации кислот в продуктах N и S восстанавливаются до различных продуктов



8) **Zn** легко растворяется в щелочах:



9) **Zn** единственный d-элемент, окисляющийся водным раствором аммиака в отсутствие кислорода:



Кислородсодержащие соединения элементов подгруппы ЦВ

	Сте- пень окис- ления СО	Оксиды		Гидроксиды		Соли	
		Фор- мула	характер	Формула	название	формула	Наз- вание
Zn	+2	ZnO белый	Амфо- терный	Zn(OH)₂	Гидрок- сид цинка	Zn²⁺	Соли цинка
				H₂ZnO₂	Цинковая кислота	ZnO²⁻₂ (t)	цин- каты
				H₂[Zn(OH)₄] Zn(OH)₂·2H₂O	Тетрагид- роксоцин- кат водорода	[Zn(OH)₄]²⁻ (p-p)	Тет- рагид- роксо- цин- каты

Cd	+2	CdO коричнево- бурый	Слабо- амфотерный	Cd(OH)₂ H₂CdO₂	Гидрок- сид кадмия Кадмие- вая кислота	Cd²⁺ CdO₂²⁻ (t) [Cd(OH)₆]⁴⁻ <i>в очень конц. p-ре щелочи</i>	Соли кадмия Кадма- ты гекса- гидрок- сокад- маты
Hg	+1	Hg₂O черный	основной	—	—	Hg₂²⁺	Соли ртути I
	+2	HgO желтый или красный	основной	—	—	Hg²⁺	Соли ртути II

Амфотерные свойства



Слабо амфотерные свойства



Либо в расплавах:



Термическая неустойчивость гидроксидов



без нагревания разлагается в момент осаждения.

Поэтому из растворов солей ртути I и II при добавлении щелочей осаждаются $\text{Hg}_2\text{O} \downarrow$ черно-бурый или $\text{HgO} \downarrow$ желтый



Оксиды ртути тоже термически неустойчивы:



**Гидроксиды цинка и кадмия слабые основания.
Поэтому их соли гидролизуются по катиону.
 $pH < 7$ в их водных растворах.**

**Амфотерный характер элементов IIВ группы
проявляется в том, что Zn^{2+} , Cd^{2+} могут находиться в
растворах в гидратированной *катионной форме*
 $[Me^{2+}(H_2O)_n]^{2+}$ и в *анионной форме* $[Me^{2+}(OH)_n]^{(n-2)-}$
где **координационное число = 4 или 6.****

Ион ртути образует неустойчивый аквакомплекс



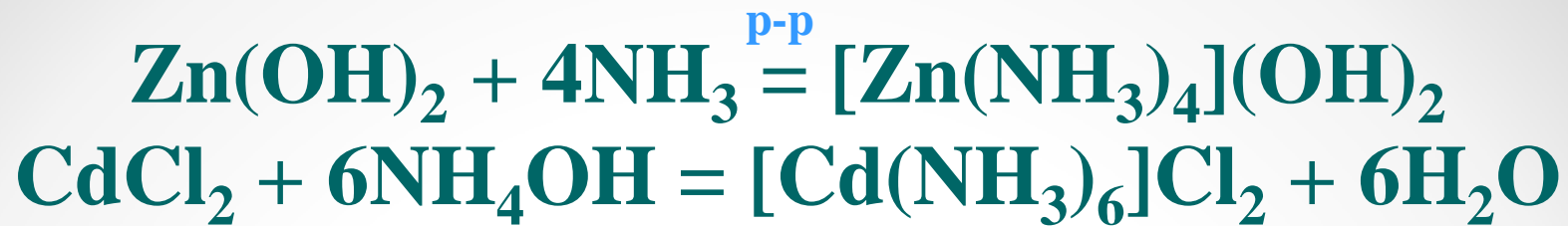
(+HNO₃ предотвращает гидролиз солей ртути в растворах)

Комплексообразование идет за счет свободных орбиталей ионов и за счет неподделенных пар d-электронов (n-1) слоя.

Цинк преимущественно образует комплексы тетраэдрической конфигурации (КЧ = 4).

Кадмий – октаэдрической конфигурации (КЧ = 6).

Для ртути характерны КЧ = 4,6.



**Устойчивость амминокомплексов
уменьшается от цинка к ртути.**

**Амминокомплексы ртути образуются
только в присутствии солей аммония.**

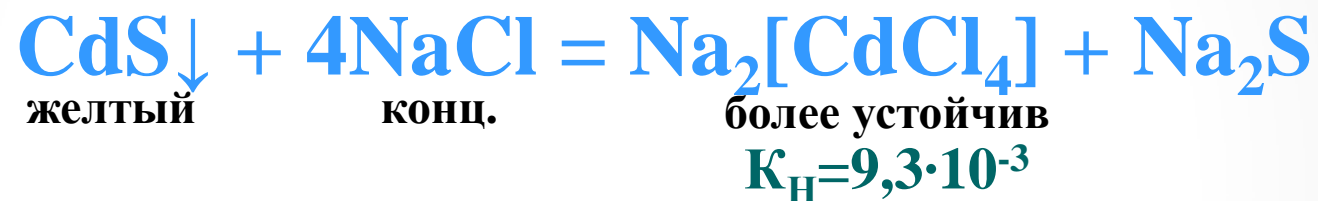
**В отсутствии солей аммония
образуются амидопроизводные ртути.**



**Обе реакции используются в химическом
анализе для обнаружения ионов Hg^{2+} и Hg_2^{2+}**

Устойчивость комплексов с галогенид-ионами возрастает от цинка к ртути и от хлора к иоду.

$K_2[ZnI_4]$ – малоустойчив в растворе, скорее это двойная соль $ZnI_2 \cdot 2KI$.



Особая устойчивость комплексного иона $[HgI_4]^{2-}$ ($K_H = 1,5 \cdot 10^{-30}$) определяет возможность растворения ртути в иодоводородной кислоте

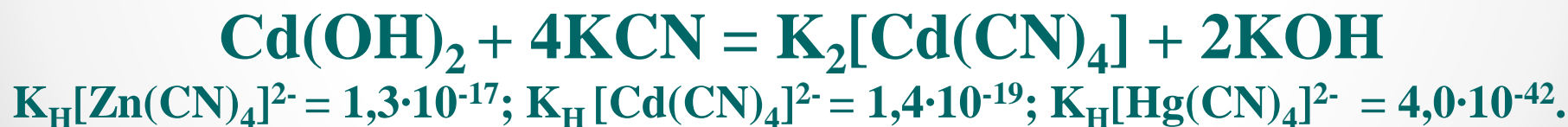




$\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ – это реактив Несслера на NH_3
 (образуется красно-коричневый осадок)

Хлориды, бромиды, иодиды *кадмия и ртути*
 образуют в растворах анионные *аутокомплексы*.
 $\text{Cd}[\text{CdI}_4]$; $\text{Cd}[\text{CdI}_3]_2$; $\text{Cd}[\text{CdCl}_4]$; $\text{Hg}[\text{HgCl}_4]$; $\text{Hg}[\text{HgI}_3]_2$ и т.д.
 $2\text{CdBr}_2 = \text{Cd}[\text{CdBr}_4]$; $3\text{HgI}_2 = \text{Hg}[\text{HgI}_3]_2$

Образуют устойчивые цианидные комплексы



Устойчивость цианидных комплексов увеличивается от
 цинка к ртути.

По физическим и химическим свойствам ртуть значительно отличается от **Zn** и **Cd**.

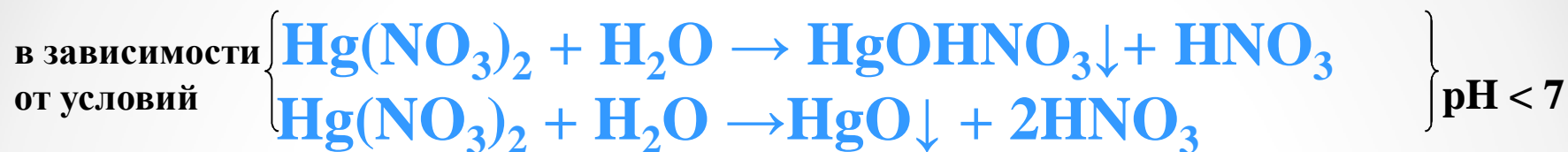
Ртуть растворяет многие металлы, образуя твердые и жидкие сплавы – амальгамы. Единственным металлом, не образующим амальгаму, является *железо*.

Поэтому ртуть перевозят в железной таре.

Галогениды и цианид ртути

(HgCl_2 , HgBr_2 , HgI_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$) являются *молекулярными*, а не ионными соединениями. Это линейные молекулы с sp -гибридизацией ртути и ковалентными связями (особо прочная **Hg – C**). Эти соединения *неэлектролиты* (их растворы не проводят электрический ток) и хорошо растворяются в неполярных растворителях.

Одной из немногих растворимых в воде солей *ртути II* является *нитрат ртути II* – $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. В водном растворе он полностью гидролизуется:



чтобы подавить гидролиз

1) + HNO_3 для $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

2) + Hg для $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

чтобы предотвратить

диспропорционирование

Соединения ртути I менее устойчивы, чем соединения ртути II и склонны к диспропорционированию:



Проявляют ОВ двойственность:



восстановитель



окислитель

Сулема (HgCl_2) растворяется в воде, спирте, эфире, сероуглероде



Получают:



сулема



каломель

Биологическая роль и медицинское значение

*Микроэлементы,
в организме
взрослого человека*

1,8-2,3 г Zn — абсолютно эссенциальный элемент → Суточная потребность 8-22 мг

50 мг Cd — условно эссенциальный, токсичный

13 мг Hg — примесный, высокотоксичный элемент

Zn – входит в состав активных центров всех классов ферментов.

Ион цинка входит в состав большого числа металлоферментов, которые обеспечивают протекание соответствующих биохимических реакций.

Одними из наиболее известных являются металлоферменты:

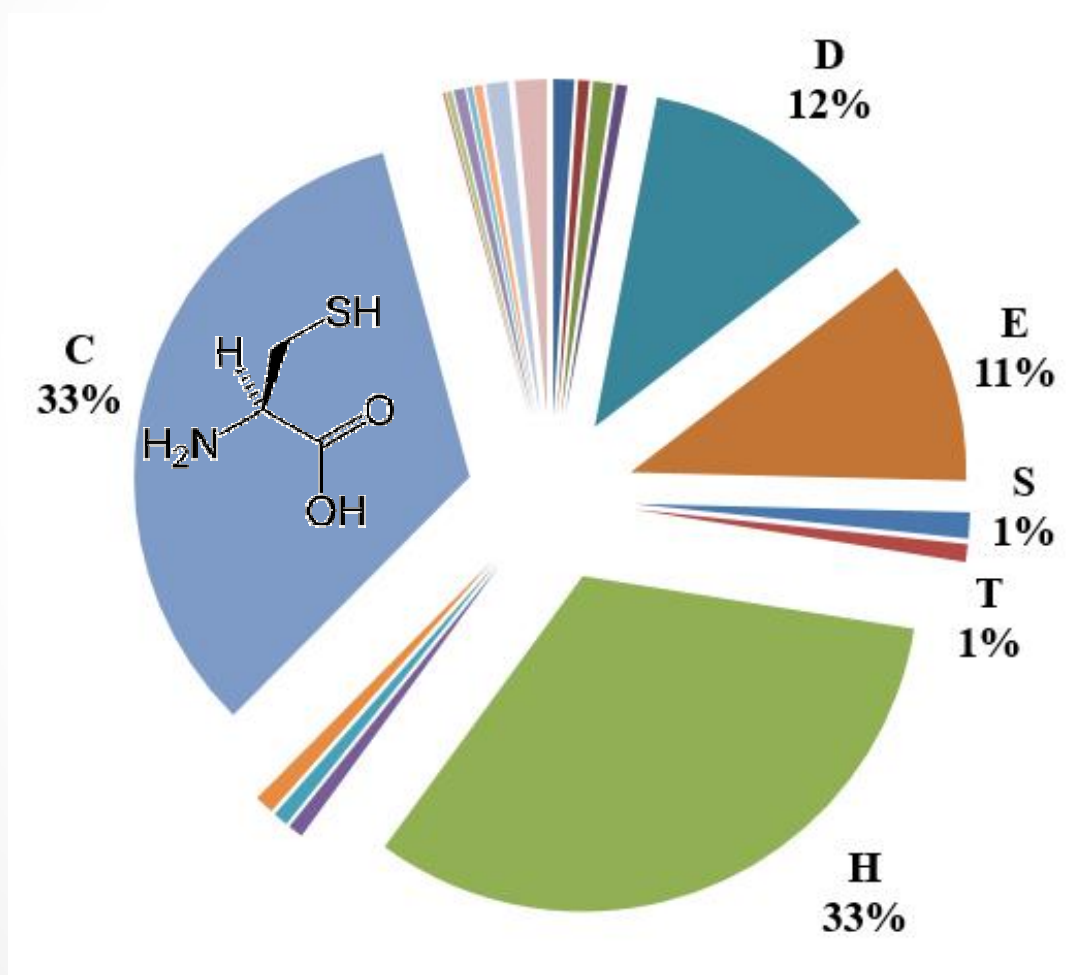


в отсутствие КА гидратация CO_2 замедлилась бы в 10^7 раз и нормальный газообмен (дыхание) нарушились.

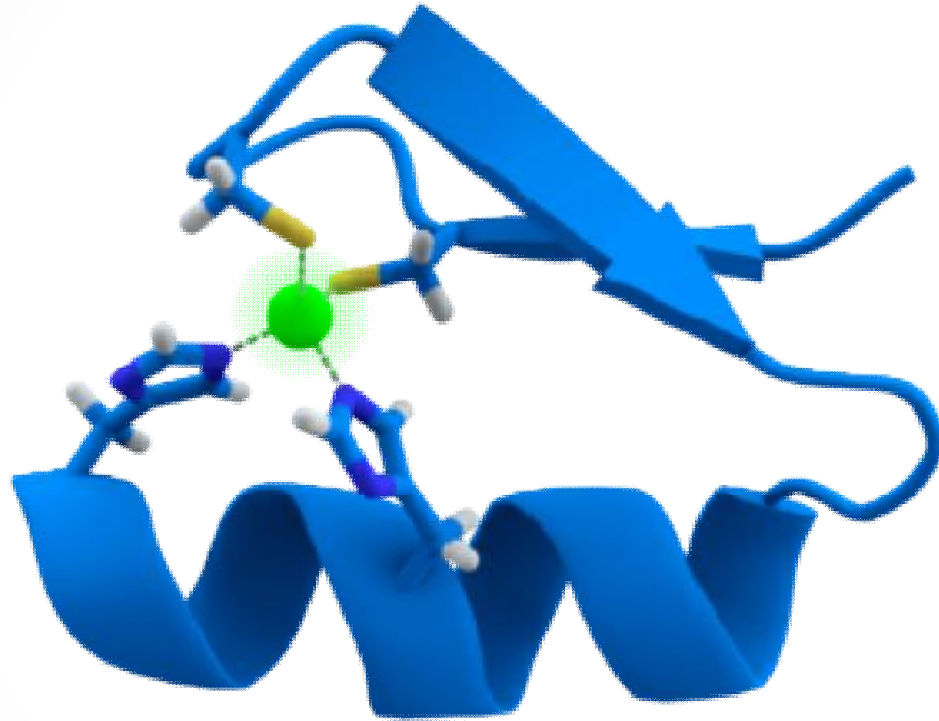
2) карбоксипептидаза КОП (Zn \approx 0,19%) – катализирует превращение карбонильной группы в карбоксильную группу.

3) алкогольдегидрагеназа – катализирует окисление спиртов.

Процентное содержание аминокислотных остатков в сайтах связывания Zn^{2+}

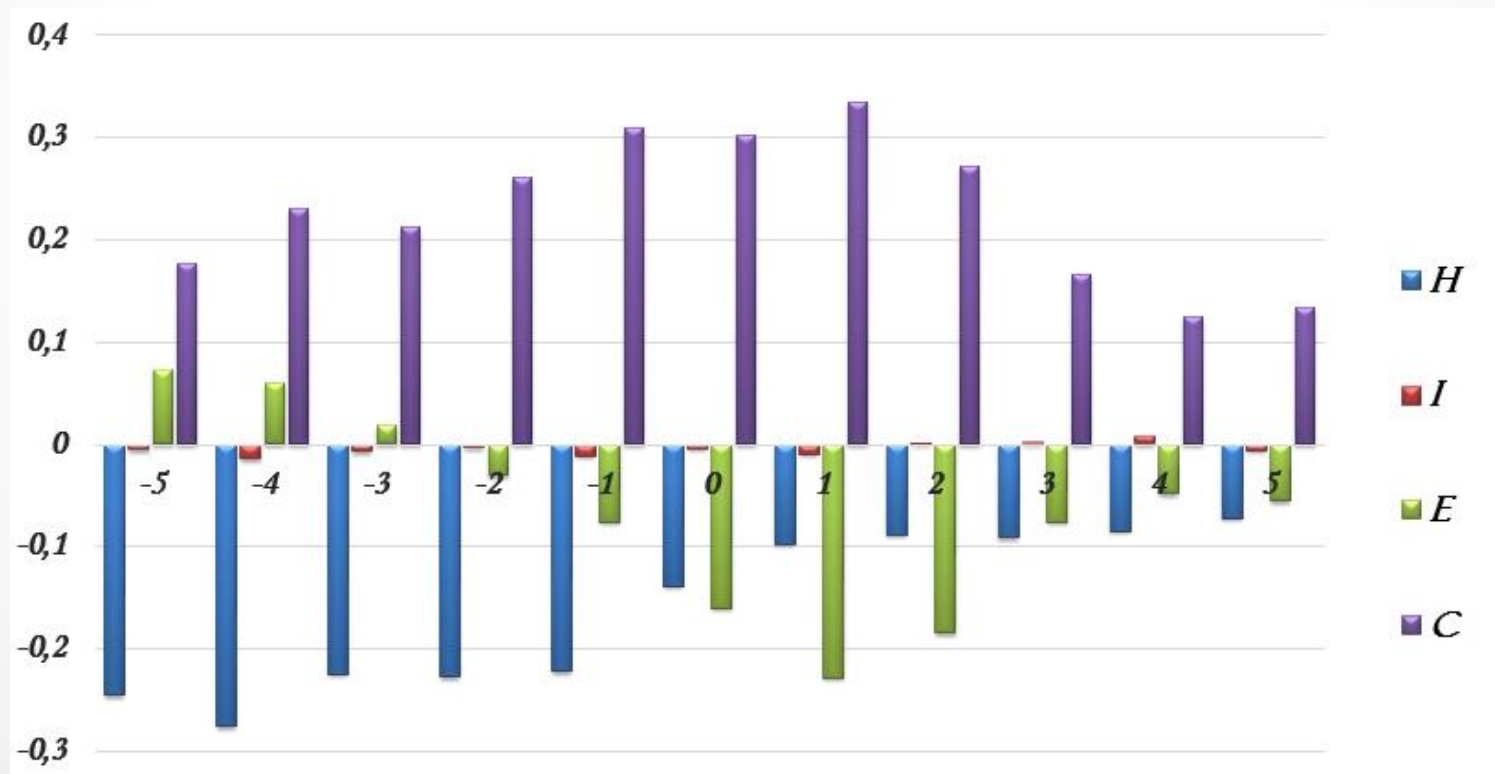


Zinc finger domain



X_2 -Cys- $X_{2,4}$ -Cys- X_{12} -His- $X_{3,4,5}$ -His

Только 35,51% исследованных координационных сфер для связывания цинка содержат остатки цистеина



- Еще: Zn^{2+}** — пролонгирует действие инсулина;
- защищает в организме меркаптогруппы ($-SH$) ферментов от окисления ионами Cu^{2+} и Fe^{3+} ;
 - участвует в кальцификации костей, способствует заживлению ран.
 - необходим для нормальных вкусовых ощущений (белок густин);
 - важная роль в работе генетического аппарата.

Цинк-дефицитные состояния могут проявляться множеством симптомов, т.к. очень разнообразны функции Zn^{2+}

- Например:**
- железодефицитная анемия;
 - болезнь **Прасада** – нарушение роста (карликовость);
 - половое недоразвитие (недоразвитые семенники и предстательная железа) и т.д.

Cd и Hg – ядовиты

Особая опасность связана со свойствами:

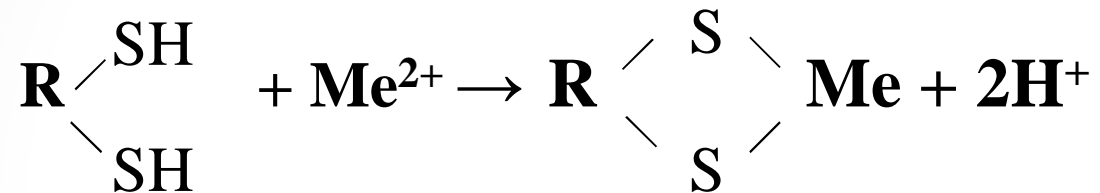
- 1) могут поступать в организм и через ЖКТ, и через органы дыхания;
- 2) являются кумулятивными токсикантами с длительным периодом полувыведения (например у $Cd \approx 25$ лет)

3) являются антиметаболитами цинка и кальция – выключают из работы множество ферментов;

4) накапливаются в «критических» органах: печень, почки, ЦНС. Имеют сродство к ДНК/РНК: влияют на генетический аппарат, на кровь;

5) проникают через плаценту, оказывая тератогенное действие.

Пример: блокируют – SH – группы белков



Отравление: Cd – кадмиоз; Hg – меркуриализм

Кадмиозы: – болезнь «итай-итай» - размягчение костей (остеомалация);
– кадмиевая нефропатия;
– нейротоксический синдром.

Меркуриализм: – «болезнь Минамата» – (CH₃HgCl) – в морском метилртуть

планктоне, моллюски, рыба – поражение ЦНС, нарушение зрения, слуха, речи (1956).

– HgCl_2 сулема легко проникает в жировую ткань.

«Сулемовая почка» – анурия; склеивание эритроцитов, осмотическая хрупкость.

Hg и пары ртути – «болезнь сумасшедшего шляпочника».

Применение в медицине

Zn – для лечения цинкдефицитных состояний:

~ **внутри:** сульфат
 глюконат
 аспартат } ЦИНКА

поливитаминны + микроэлементы

~ **местно:** антисептическое, вяжущее, подсушивающее, противовоспалительное действие

ZnO : мазь цинковая; паста Лассара (салицилово-цинковая); присыпка детская; свечи «нео-Анузол» и т.д.

0,25% водный раствор ZnSO_4 – глазные капли.

ZnCl_2 – для прижигания папиллом в стоматологии.

Cd – не используется, ранее использовался в ветеринарии как антигельминтное средство.

Hg – HgO желтая ртутная мазь
HgNH₂Cl белая ртутная мазь
амидохлорид (отбеливание кожи)

Для лечения
кожных
заболеваний

Антисептические средства { Hg(CN)₂·HgO оксицианид ртути (II) – кожные, венерические заболевания
HgCl₂ сулема – растворы 1:1000 для дезинфекции

Hg₂Cl₂ – слабительное еще в XX веке даже у детей, сейчас только в каломель ветеринарии.

Амальгамы – в стоматологии.

СПАСИБО ЗА
ВНИМАНИЕ!