

Kapitel 12 Die 12. Gruppe: Zink, Cadmium, Quecksilber

Zn (30) Cd (48) Hg (80)

12.1 Historisches

Quecksilber ist seit mehreren tausend Jahren bekannt als Farbe (Zinnober) und vor allem im Mittelalter für die Metallurgie. Es galt als der Schlüssel zur Golddarstellung(!)

Zink ist ebenfalls seit dem Mittelalter bekannt, am längsten wohl in Asien

1605 East India Comp. exportiert große Mengen von Zn aus China nach Europa
1817 F. Strohmeyer Cd aus einem Zinkerz (Name: *Kadmia* griech. für Zinkerz)

12.2 Häufigkeit /Vorkommen

Häufigkeit (in der Erdkruste):

Zn	Cd	Hg
76 ppm (vgl. Cu 68 ppm)	0.16 ppm	0.08 ppm

Vorkommen:

Sphalerit ZnS	(wird auch als Zinkblende bezeichnet, was aber irreführend ist.
Wurtzit ZnS	Blende ist allgemein der Ausdruck für die Sulfide, darunter fällt aber auch der Wurtzit (Strukturen siehe später)
Kalamin ZnCO ₃	Das ist auch die Quelle für Cadmium (Kadmische Erde)
Franklinit (Fe,Zn)O.Fe ₂ O ₃ (Zinkeisenstein)	
Cadmiumblende CdS	(Gewinnung erfolgt jedoch aus Zinkerzen)
Zinnober HgS	Tritt vor allem in Vulkanen auf.

12.3 Darstellung und Verwendung

12.3.1 Zink: Rösten: $\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnO}$
dann Reduktion: $\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}$ (vgl. Cu)

Verwendung: Korrosionsschutz, Trockenbatterien (Zink-Kohle-Batterien)

12.3.2 Cadmium:

Cadmium fällt bei der Zink-Darstellung an. Verwendung wegen hoher Giftigkeit sehr beschränkt.

12.3.3 Quecksilber:

Historische Gewinnung: $\text{HgS} + \text{C}$ (Reisigfeuer) $\rightarrow \text{Hg}$ (Asche dient als Kondensator für das flüchtige Hg)

Heute: $\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$ (bei 600°C; sorgfältig Kondensieren des Hg)
oder $\text{HgS} + \text{Fe}$ (Alteisen) $\rightarrow \text{Hg} + \text{FeS}$
oder $4 \text{HgS} + 4 \text{CaO} \rightarrow 4 \text{Hg} + 3 \text{CaS} + \text{CaSO}_4$

Verwendung:

- 1) Elektrodenmaterial (teilweise hohe Überspannung), z.B. Chloralkalielektrolyse
- 2) Amalgam-Metallurgie:

- a) Darstellung von Legierungen $M^1 + M^2 + Hg \rightarrow \text{Amalgam } -(\Delta) \rightarrow M^1M^2\text{-Legierung} + Hg$
 b) $P_4(\text{weiss}) \rightarrow P_\infty(\text{violett})$ (Darstellung von violetter oder Hittorfschem Phosphor)
 c) Zintl-Phasen z.B. $Ca + Si \rightarrow CaSi$
 Struktur $Ca^{2+} + Si^{2-} \equiv S$: Si^{2-} bildet unendliche Ketten (wie S, Se, oder Te)
 oder $Ca + 2 Si \rightarrow CaSi_2$
 Struktur $Ca^{2+} + Si_2^{2-} \equiv Si \equiv P$; Si bildet eine Netzstruktur wie schwarzer Phosphor.
 3) Quecksilberdampf-Lampen

12.4 Eigenschaften der Elemente

- Zn und Cd weisen im Prinzip eine hcp-Struktur auf. Allerdings ist diese deformiert: 6 nahe Nachbarn in der Packungsebene + 2x3 weitere Nachbarn (oben und unten) (+10%) statt 12 gleiche Nachbarn
- Hg hat im Prinzip auch eine hcp-Struktur. Allerdings ist diese deformiert: 2+3 nahe Nachbarn (oben und unten) + 6 weitere Nachbarn in der Packungsebene (16% weiter) = rhomboedrisch verzerrt
- Hg hat einen hohen spez. Widerstand \rightarrow Definition der Einheit Ohm
- Hg ist flüssig bei Normalbedingungen und als Gas monoatomar (außer bei den Edelgasen einmalig)
- Bei sehr tiefen Temperaturen $> 4.2 \text{ K}$ wird Hg supraleitend. 1913 Nobelpreis für Physik an Heike Kamerlingh Onnes (Leiden).
- Zn und Cd sind recht reaktive Metalle vergleichbar mit Magnesium (dieselbe e^- -Konfiguration). Hg etwas weniger reaktiv, reagiert im Prinzip aber mit X_2, O_2, S_8, P_4 .
 Wenig Affinität zu O_2 : $Hg + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow HgO$ (350°C notwendig)
 aber: $HgO \rightarrow Hg + \frac{1}{2} O_2$ bereits bei 400°C .

12.5 Elektronenkonfiguration /Oxidationsstufen /Atom-, Ionenradien/Elektrochem. Pot.

	Zn	Cd	Hg
Konfiguration	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Oxidationsstufen	II	II	I, II
Metallradius	134 pm	151 pm	151 pm
Ionenradius M(II)	74 pm (vgl. Mg(II) 72 pm)	95	102 (vgl. Ca(II) 100 pm)
$E^0 M(II)M(0)$ in V	-0.762	-0.403	+0.8545

Verbindungen mit Oxidationsstufe II und Koordinationszahlen siehe Tabelle 12.1

12.6 Verbindungen und Reaktionen

12.6.1 Halogenide

a) alle binären Halogenide bekannt:

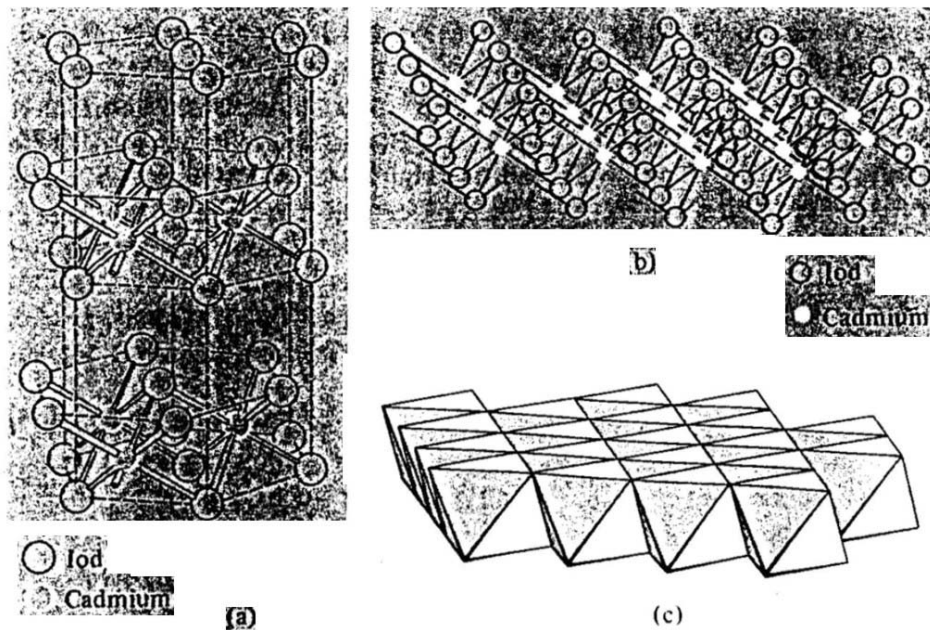
ZnF₂ (Rutil-Struktur)	ZnCl₂	ZnBr₂	ZnI₂
CdF₂	CdCl₂ (Schichtstruktur)	CdBr₂	CdI₂ (Schichtstruktur)
HgF₂ (Fluorit-Struktur)	HgCl₂ (Molekül-Gitter)	HgBr₂	HgI₂ (Struktur: Hg[HgI ₄])

ZnF₂ hat Rutilstruktur wie MgF₂, $r_{Zn(II)} = r_{Mg(II)} \rightarrow$ gleiche Struktur
 HgF₂ hat Fluorit-Struktur (CaF₂), $r_{Hg(II)} = r_{Ca(II)} \rightarrow$ gleiche Struktur

HgCl_2 ist das sog. Sublimat – ätzend (früher Verwendung gegen Hautkrankheiten)

HgI_2 zeigt Polymorphie: α -Form ist rot, β -Form ist gelb. In Wasser schlecht löslich als lineares [I-Hg-I]

- b) **CdCl_2 -Struktur:** ccp von Cl^- und $\frac{1}{2}$ der Oh-Lücken durch Cd^{2+} besetzt. Besetzung in jeder zweiten möglichen Schicht vollständig in der nächsten Schicht keine \rightarrow Schichtstruktur
- c) **CdI_2 -Struktur:** hcp von Cl^- und $\frac{1}{2}$ Oh-Lücken mit Cd^{2+} . Schichtung wie bei CdCl_2 .



Die Schichtstruktur von kristallinem CdI_2 : (a) die hdkp-Anordnung der I-Atome mit den Cd-Atomen in alternierenden Schichten oktaedrischer Hohlräume, von zwei Seiten bedeckt durch Schichten aus I-Atomen. Im CdCl_2 sind die einzelnen Schichten mit denjenigen von CdI_2 identisch, doch sind sie so angeordnet, daß die Cl-Atome eine kdkp-Anordnung bilden. (b) Teilansicht einer einzelnen Schicht aus CdI_6 -Oktaedern (auch CdCl_6). (c) Gleiche Teilansicht und Blickrichtung wie in (b), wobei allerdings die CdI_2 -Einheiten (bzw. CdCl_2) durch kantenverbundene Oktaeder dargestellt sind

Abb. 12.1 CdI_2 - und CdCl_2 -Struktur

- d) gelbe Quecksilber(I)-Halogenide: (Hg_2^{2+}) (es gibt keine Verbindungen mit Hg^+ -Ionen)
 Hg_2F_2 Hg_2Cl_2 Hg_2Br_2 Hg_2I_2

12.6.2 HgCl_2 (Sublimat)

HgCl_2 lässt sich als weißer Fk sublimieren. Heizmedium ist dabei H_2SO_4 (keine Reaktion: es entsteht kein HCl oder HgSO_4)

12.6.3 Quecksilbernitrat $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und Stabilität von HgCl_2

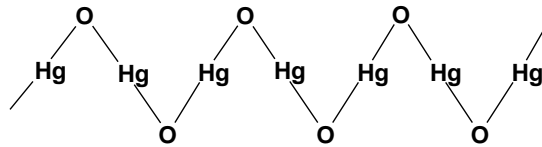
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ entsteht beim Auflösen von Hg in HNO_3 .

$2 \text{AgCl} \downarrow + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{HgCl}_2 + 2 \text{AgNO}_3$ (Bindungsenergie von Hg-Cl überwindet Löslichkeitsprodukt von AgCl !!!)

12.6.4 Chalkogenide

- a) HgO zeigt scheinbare Polymorphie: gelbe und rote Form. Struktur: Zickzack-Ketten von linearen O-Hg-O-Einheiten (sehr häufige Strukturvariante bei Hg-Verbindungen)

Schema 12.1 Struktur von HgO



Die Polymorphie besteht lediglich in der Korngröße der betrachteten Kristalle (Kristallite)

HgO ist schwerlöslich in Wasser

In Gegenwart von NaCl löst es sich \rightarrow HgCl₂ + NaOH (Nachweis mit Phenolphthalein)

b) Strukturen von Zinksulfiden (ZnS)

Sphalerit-Struktur: ccp von S²⁻ Ionen ½ der Tetraederlücken mit Zn²⁺ besetzt (jede zweite Lücke). Wird auch bisweilen als Zinkblende-Struktur bezeichnet.

Wurtzit-Struktur: hcp von S²⁻ Ionen ½ der Tetraederlücken mit Zn²⁺ besetzt (jede zweite Lücke)

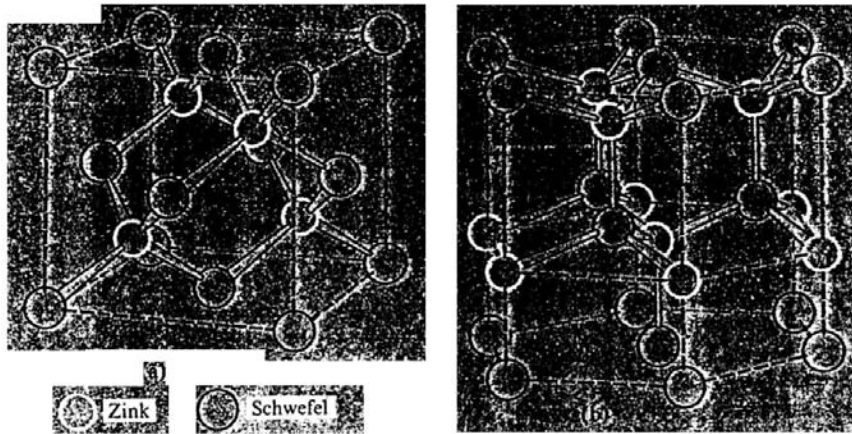
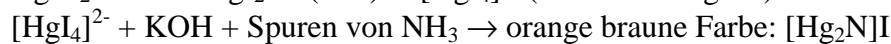
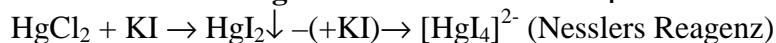


Abb. 12.2 Strukturen von ZnS: Sphalerit (links) und Wurtzit (rechts)

Anmerkung: Die Betrachtung von ZnS als Zn²⁺ und S²⁻ ist sehr **formal**. Tatsächlich handelt es sich um sehr kovalente Bindungen zwischen Zn und S, genauso wie übrigens bei SiO₂ und Al₂O₃ und ähnlichen Verbindungen mit formalen Chalkogenid²⁻-Ionen O²⁻ und S²⁻.

12.6.5 Nessler's Reagenz – Nachweis auf NH₄⁺

[Hg₂N]I ist das Iodid der Millonschen Base [Hg₂N]OH genauer [Hg₂N(OH)(H₂O)₂]. Struktur im Festkörper: Gerüst aus [Hg₂N]⁺-Einheiten mit T_d-Umgebung der N (formal N³⁺) durch Hg (Hg²⁺) und linearen N-Hg-N-Einheiten. OH⁻ sitzt auf Zwischenplätzen und ist fast beliebig austauschbar, ebenso H₂O.

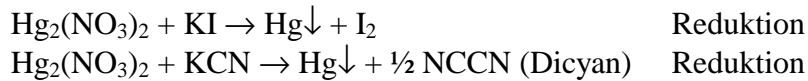
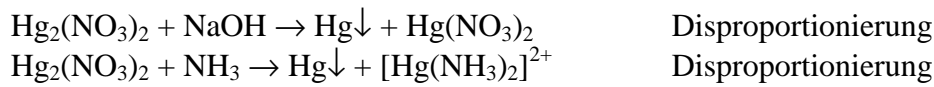
12.6.6 Quecksilber(I)

„HgNO₃“ = Hg₂(NO₃)₂·2H₂O löslich und in saurer Lösung stabil. [Hg-Hg]²⁺-Einheiten bei pH ~7: \rightarrow [Hg₂(OH)(NO₃)]⁺↓

Beweise für die Anwesenheit von [Hg-Hg]²⁺-Einheiten und Abwesenheit von Hg⁺-Ionen:

- Verbindungen sind nicht paramagnetisch
- Raman-Frequenz von 171.7 cm⁻¹ (HgNO₃) = Hg-Hg-Streckschwingung
- Kristallstruktur [Hg-Hg]²⁺ 2NO₃⁻

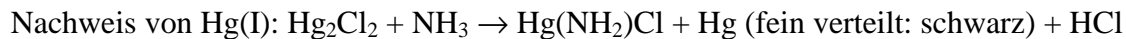
- d) EMK: aus $E^0 = 2.303 (RT/nF)\log([a_1]/[a_2])$ kann festgestellt werden, dass $n = 2$ entsprechend dem Redoxpaar: $2 \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 e^-$ (Kalomelelektrode)
Das Redoxpaar $\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^+ + e^-$ wird nicht gefunden.



12.6.7 Quecksilber(I)



(Name Kalomel von arab. *schönes Schwarz*, muss auf Spuren von Hg zurückgehen, die Hg_2Cl_2 schwarz färben).



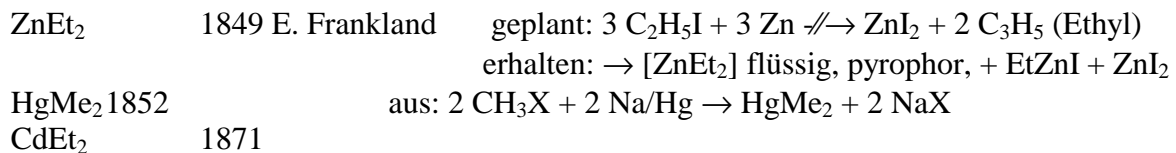
12.6.8 Metallorganische Verbindungen

Verbindungstypen: R_2M oder RMX ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) (vgl. Mg, Grignard-Verb. RMgX)

Vorsicht $[\text{Hg-R}]^+$ -Kationen sind extrem giftig (akut giftig) (Minamata-Katastrophe)

elementares Hg ist weit weniger giftig (eher chronisch giftig)

Alkylverbindungen



Reaktivität gegenüber Wasser (Hydrolyse: $\rightarrow \text{R-H}$) ($\text{R} = \text{Alkyl}$)

