



## Zinc

### Descubrimiento:

1300-1400 India/China  
 Latón(23%Zn+Cu)  
 1400 A.C.

### Abundancia:

76 ppm  
 7° Metal 22°Elemento

### Materias Primas



ZnS  
 Blenda  
 ZnCO<sub>3</sub>  
 Calamina

Canadá, USA, Australia

### Utilización

Galvanizado(Anticorrosión)  
 Aleaciones(Latones)  
 Baterías

0.2-0.4 % de  
 los minerales  
 de zinc

Aleaciones  
 Estabilizador  
 de PVC

### Producción

6M Tm



## Cadmio

1817 Stromeyer

0.16 ppm

18.000 Tm



## Mercurio

500 A.C.  
 Hg Cinabrio  
 (Usado como pigmento)

0.08 ppm

HgS Cinabrio



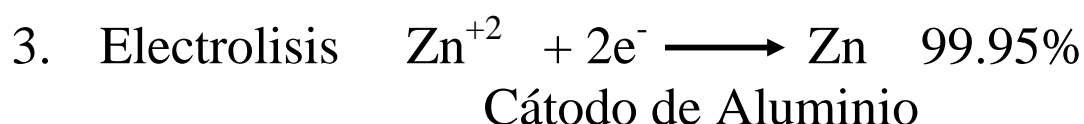
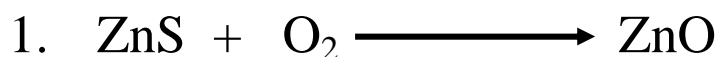
Almadén(6-7% Hg)  
 Argelia, Méjico,  
 Italia<1% Hg

Extracción de  
 metales preciosos.  
 Lámparas.  
 Industria Química  
 Termómetros, etc.

6.500 Tm

## Obtención

- Zinc(Cinc)

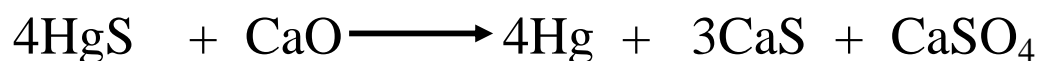


- Cadmio

En el punto 2º de la secuencia anterior se adiciona Zn(polvo) a la disolución con lo que se reduce el  $\text{Cd}^{+2}$  que acompaña al mineral

- Mercurio

Se obtiene mas directamente



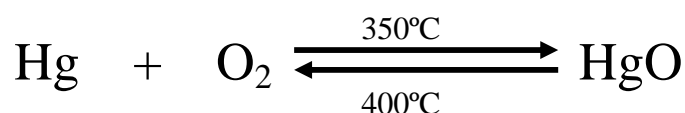
Para purificarlo, sobre el metal (líquido) se borbotea aire y posteriormente se destila a presión reducida.

## Propiedades Generales

Zn	Reaccionan con	Aire húmedo
Cd		Oxígeno
		Azufre
		Fósforo
		Halógenos

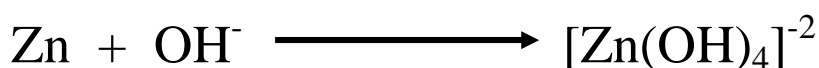
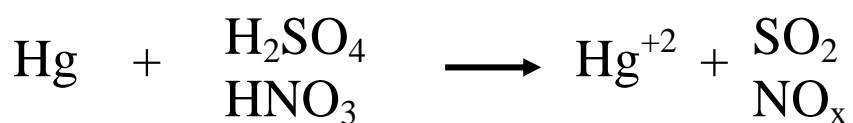
Hg reacciona con todas las sustancias anteriores excepto con fósforo.

La reacción con oxígeno constituye un equilibrio muy importante:



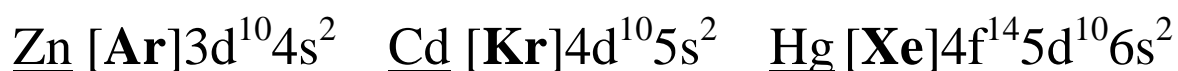
Ninguno de los tres reacciona con hidrógeno, carbón o nitrógeno.

Con ácidos las reacciones son muy diferentes:



Los tres forman aleaciones Con Zinc se llaman **latones**  
Con Mercurio **amalgamas**

Las configuraciones electrónicas son



Esto justifica que el E.O más estable para los tres es el (II)

Zn(II) y Cd(II) se puede considerar como cationes duros del *tipo a*

Hg(II) se puede clasificar como blando *tipo b*

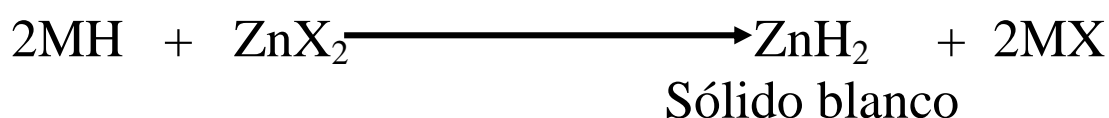
Los índices de coordinación mas usuales son cuatro para Zn(II) y Cd(II) y ocasionalmente seis (para Cd)

El índice de coordinación dos esta bien representado y para el mercurio (II) es el más habitual.

Todas las sales divalentes M(II), son diamagnéticas, incoloras y con un carácter polarizante muy marcado.

Combinaciones químicas

Hidruros



MH<sub>2</sub>

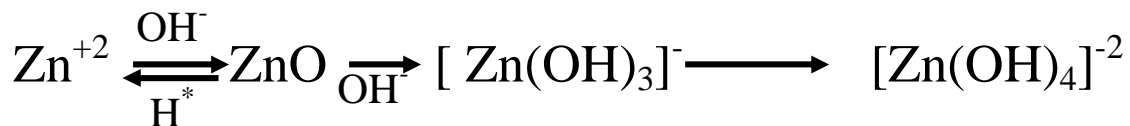
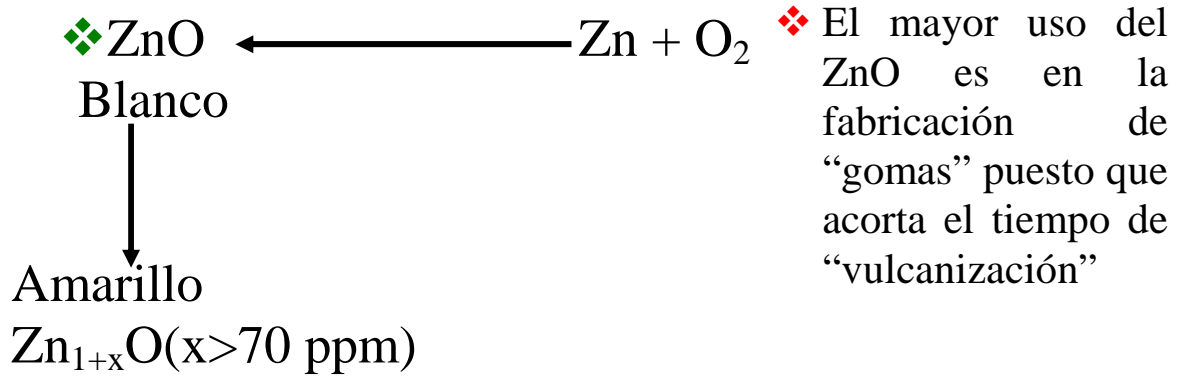
M= Zn estable solo por debajo de la temperatura ambiente

M= Cd, Hg descomponen incluso a temperaturas cercanas a 0°C

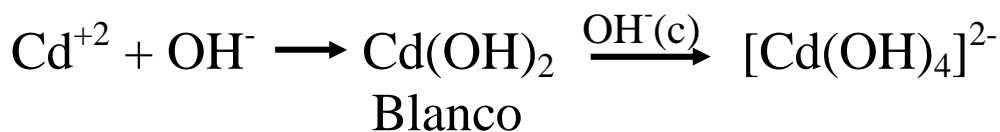
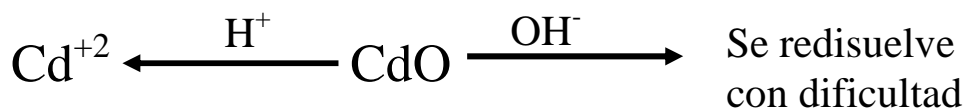
## Combinaciones

### Oxidos y sulfuros

❖ ZnS(blenda) “entorno tetraédrico”



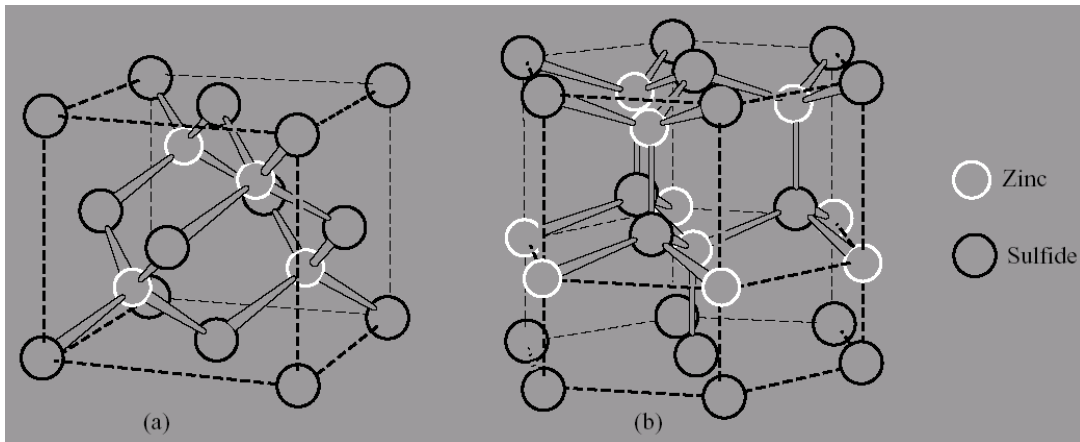
❖ Cd + O<sub>2</sub> → CdO (verde, Amarillo, rojo, etc)



O-Hg-O lineal en Zig-Zag



- Los sulfuros son productos naturales y sus estructuras son modelos de i.c. 4 (blenda, wurtzita)



## ZnS

- Se utiliza como pintura ignífuga por que tarda mucho en reaccionar con oxígeno.
- Cambia de color expuesto a rayos X, por lo que se utiliza en pantallas de rayos catódicos.

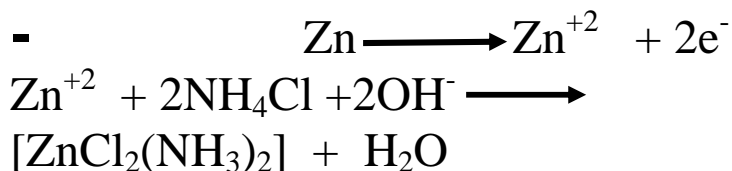
ZnSe y ZnTe tienen propiedades análogas.

## Baterías de Zn/C

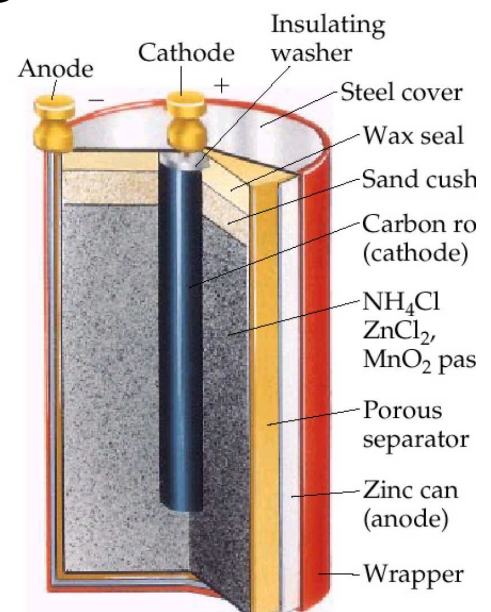
1866 G. Leclanché      Electrolito  
 + MnO<sub>2</sub>[C] -Zn      NH<sub>4</sub>Cl/Arena

## Pila Seca

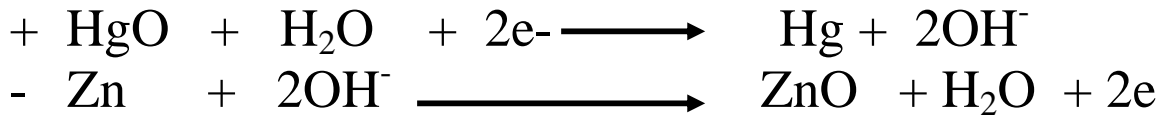
+ Barra de carbón  
 Pasta de MnO<sub>2</sub>/carbón/NH<sub>4</sub>Cl  
 -Zinc (recipiente)



## Reacción neta:

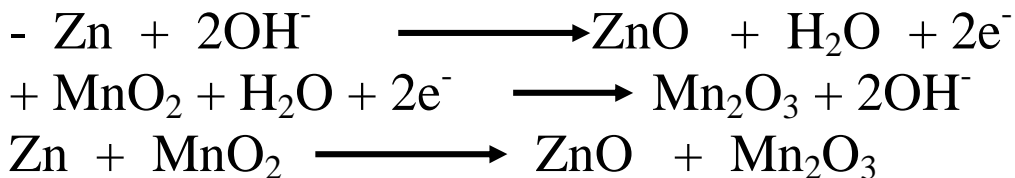


## Pila de Mercurio



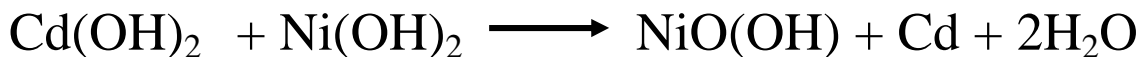
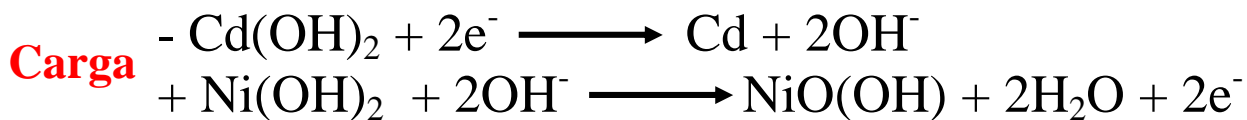
- Polvo de zinc amalgamado
- + oxido de mercurio y grafito
- Electrolito, absorbente + KOH(C)

## Pilas alcalinas

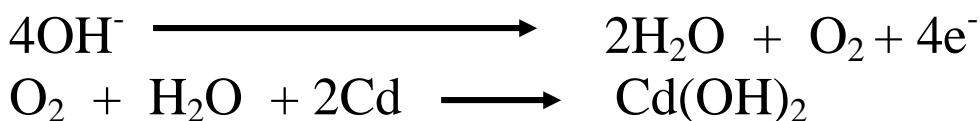


- Pasta de Zn en polvo + KOH
- + Grafito + MnO<sub>2</sub>

## Níquel/Cadmio (recargables)



Durante la carga :



¡¡ Como hay desprendimiento de O<sub>2</sub> no se puede cerrar herméticamente!!

## Haluros

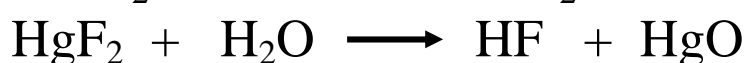
Fluoruros	Cloruros	Bromuros	Ioduros
ZnF <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	ZnBr <sub>2</sub>	ZnI <sub>2</sub>
CdF <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub>	CdBr <sub>2</sub>	CdI <sub>2</sub>
HgF <sub>2</sub>	HgCl <sub>2</sub>	HgBr <sub>2</sub>	HgI <sub>2</sub>
Hg <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>

MF<sub>2</sub> iónicos

M=Zn Rutilo pf = 872°C

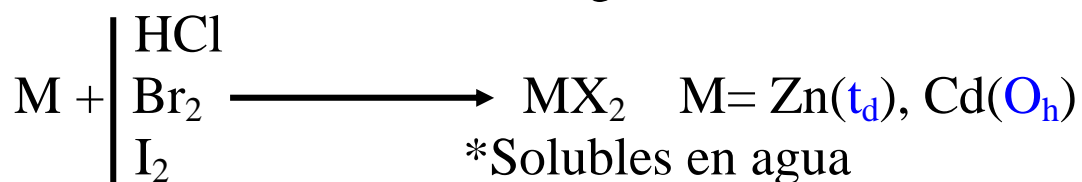
M=Cd Fluorita pf = 1049°C

M=Hg “ pf = (d>645°C)



MF<sub>2</sub> M= Zn, Cd pocos solubles en agua.

Alta energía de red

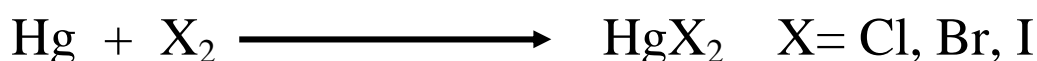


\*Solubles en agua

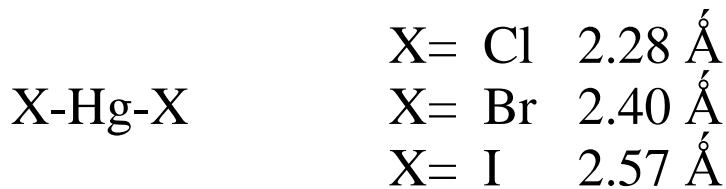
\*Elevada energía de hidratación

400 g/100cc. ZnCl<sub>2</sub>  
100g/100cc- CdCl<sub>2</sub>

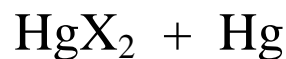
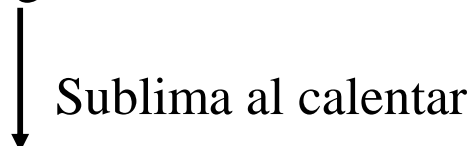
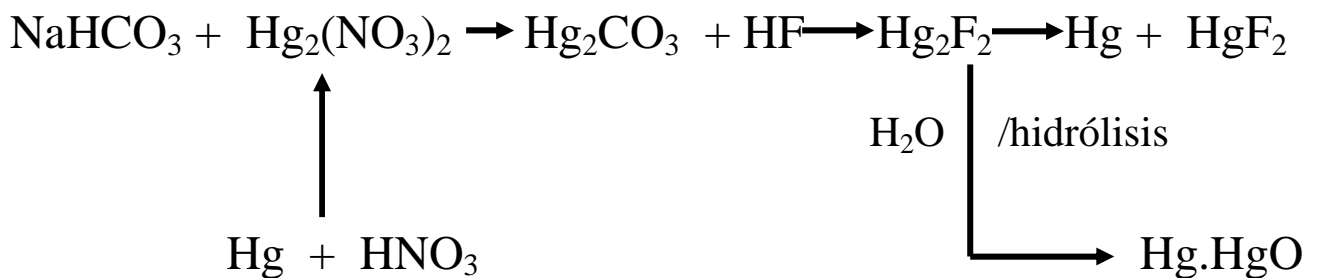
La covalencia en mas pronunciada en Mercurio



- Solubles en disolventes orgánicos
- Solubles en agua conservando la unidad  $\text{HgX}_2$
- La solubilidad decrece con el peso molecular
- En estado gaseoso los tres son lineales



Los haluros de Hg(I) todos contiene el ión  $\text{Hg}_2^{+2}$



$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  Calomelano usado en medicina

$\text{HgCl}_2$  Potente veneno

## “Sales monovalentes”

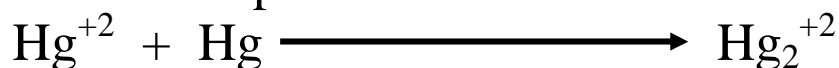
⚡ Aunque  $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$  ha sido aislado



⚡ Y:

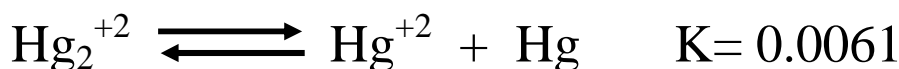


Mercurio es el único de los tres donde las **sales monovalentes** son importantes



- ⇒  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  es estable en agua y en medio ácido pero en medio básico forma  $\text{Hg}(\text{OH})(\text{NO}_3)$
- ⇒  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$  es el único moderadamente soluble, el resto de sales son casi insolubles.
- ⇒ En todos los casos el cation  $\text{Hg}_2^{+2}$  es el que mejor representa a las sales monovalentes

- Medidas de distancias Hg-Hg
- Raman  $n=171,7 \text{ cm}^{-1}$
- Diamagnético  $d^{10}$  frente a  $d^{10}s^1$
- $E = E^\circ + \frac{2.303RT}{nF} \text{Log} \frac{a_1}{a_2}$  solo explicable si  $n=2$



Cualquier reactivo que forme una sal insoluble desplazará el equilibrio ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NH}_3$ )

## Estado de oxidación(II) $d^{10}$

Zn(II) y Cd(II)

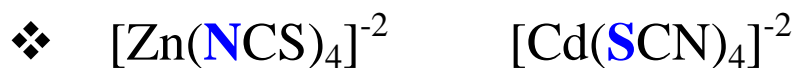


La química de la coordinación es menos apreciable que la de sus predecesores

Forman complejos triangulares  $[\text{MX}_3]^-$

Excepto con  $\text{F}^-$

Y también tetraédricos  $[\text{MX}_4]^{-2}$  que es el i.c. mas estable para estos elementos y lo son especialmente con los ligandos  $\text{O}^-$ ,  $\text{N}^-$  y  $\text{CN}^-$



Los i.c. mayores requieren gran exceso de ligando.

## Mercurio(II)

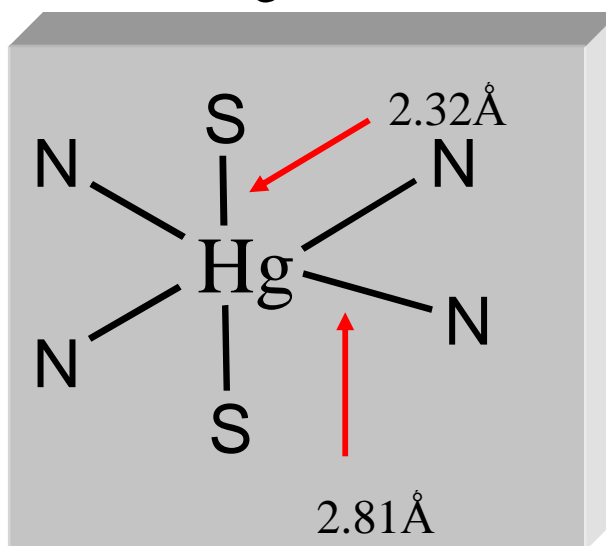
El modo de coordinación más habitual es el octaédrico con dos distancias mas cortas que las otras cuatro lo que revela gran tendencia a estar dicoordinado



En estado líquido es lineal



En estado sólido

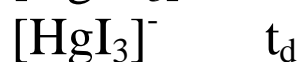


Con las cantidades estequiométricas se pueden formar:



X=pseudohaluro

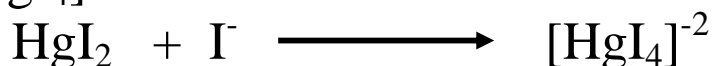
Con los haluros se conocen:



El único que resulta monomérico es  $[\text{HgI}_3]^- [\text{NBu}_4]^+$



$[\text{HgX}_4]^{-2}$  Se estabilizan con el tamaño del haluro siendo  $[\text{HgI}_4]^{-2}$  el más estable

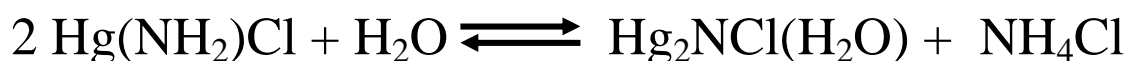
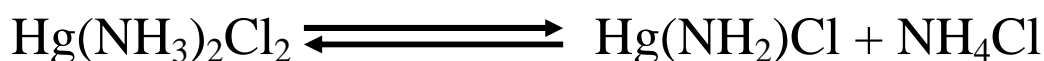
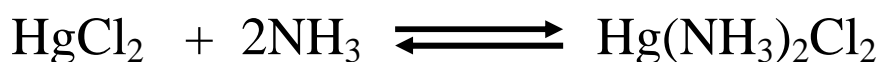


Estable incluso en medio alcalino.

Mercurio(II) tiene capacidad para desplazar hidrógenos enlazados directamente a nitrógeno

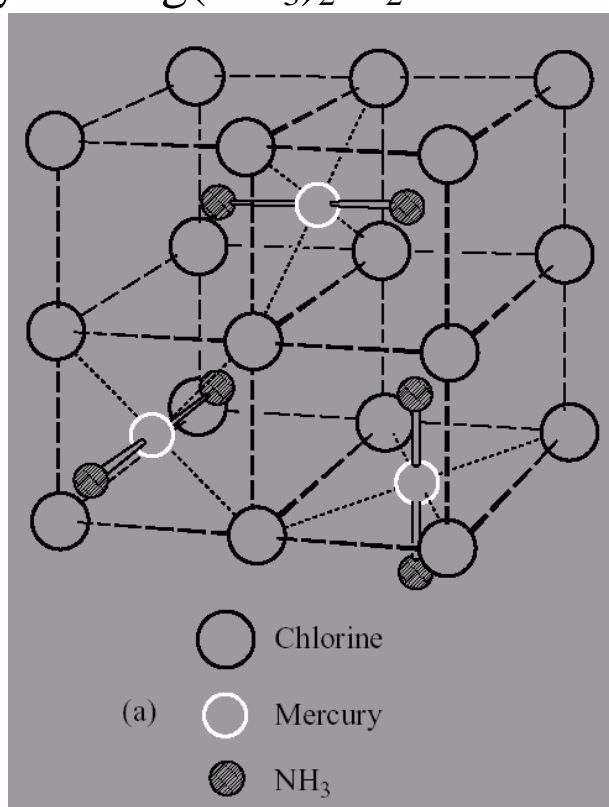
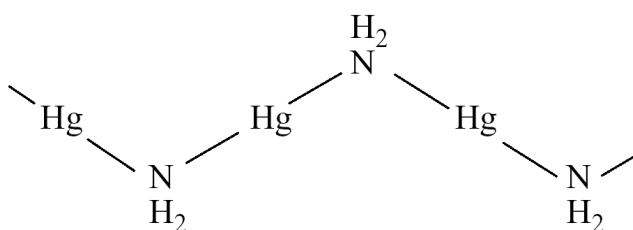


Así, en presencia de  $\text{NH}_4^+$  en exceso se puede formar  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$   $[\text{Hg}(\text{L-L})]^{+2}$  L= en, bipy etc. pero si se hace en ausencia de  $\text{NH}_4^+$  .....



Los equilibrios se pueden desplazar variando las concentraciones y la temperatura.

Estructura de  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$  y de  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$



Mercurio(II) tiene gran afinidad por azufre y algunos derivados orgánicos que contienen azufre se les denomina “mercaptanos”

Lo cual justifica la inercia que tiene HgS

Y la reacción



❖ Sólido

❖ Bajo punto de fusión

❖ Solubles en  $\text{CHCl}_3, \text{C}_6\text{H}_6$

❖ Lineales