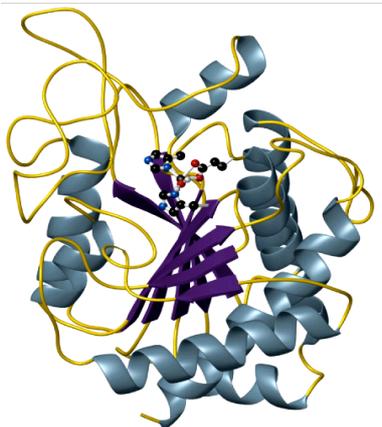




Tema 6A. Grupo 12: Zn, Cd, Hg



http://davidjohnewart.com/Chemistry/chemtheft/text_images/FG28_22.JPG



Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)

Grupo 12: Zn, Cd y Hg

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La* | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |

Metales, Semimetales y no-Metales



Facultat
de Química

Tema 6. Metales del grupo 12

Indice

- 1.- Estado Natural
- 2.- Tendencias grupales
- 3.- Química del Cinc
 - Obtención
 - Compuestos más importantes del cinc
 - Analogías con magnesio y aluminio
 - Aplicaciones del Zn y Aspectos biológicos
- 4.- Química del Cadmio
 - Obtención
 - Compuestos más importantes del cadmio
- 5.- Química del Mercurio
 - Obtención y compuestos más importantes del mercurio
- 6.- Complementos formativos
 - aplicaciones y toxicidad del Cd y Hg

Química Inorgánica_II

2019

3

Grupo 12

1. Estado Natural

- 1.- Cinc
 - ampliamente distribuido en la Naturaleza
 - abundancia: $Zn > Cu$
 - ¿porqué Zn y Cd no se encuentran libres?
 - debido a su reactividad
 - ¿mena más importante? → ZnS
 - » *blenda* (Europa); *esfalerita* (USA)
 - también como $ZnCO_3$ → *calamina* (EU); *smithsonita* (USA)
 - menos importante $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot 7H_2O$ → *hemimorfita*
- 2.- ¿Cómo se encuentra el Cadmio?
 - como CdS o $CdCO_3$ → generalmente en minerales de Zn
- 3.- Mercurio
 - ¿único mineral importante? → *cinabrio*, HgS
 - depósitos más famosos e importantes → *Almaden* (Ciudad Real, España)
 - explotados desde los romanos

| | abundan- cia (%) | posi- ción |
|------------------------------|---------------------|---------------|
| Zn | 0,007 | 24 |
| Cd | $2 \cdot 10^{-5}$ | 63 |
| Hg | $8 \cdot 10^{-6}$ | 65 |
| Zn : Cd : Hg = 900 : 2,5 : 1 | | |

| | $E^\circ(M^{2+}/M)$ (V) |
|----|-------------------------|
| Zn | -0,76 |
| Cd | -0,40 |
| Hg | +0,854 |

(*) esclavos de las minas → vida corta

4

1. Características generales

- metales plateados, blandos con bajo p.f. y p.e.
- Cinc y cadmio comportamiento químico similar

2. Configuración electrónica, EI's, χ , p.e.'s, EO's

- a) ¿Z par/impar? ¿n° isótopos estables, pocos/varios?

2. Tendencias grupales

| | Z (n° atómico) | isótopos naturales |
|----|----------------|--------------------|
| Zn | 30 | 5 |
| Cd | 48 | 8 |
| Hg | 80 | 7 |

TABLE 24.8 Some Properties of the Group 12 Metals

| | Zn | Cd | Hg |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| Density, g/cm ³ | 7.14 | 8.64 | 13.59 (liquid) |
| Melting point, °C | 419.6 | 320.9 | -38.87 |
| Boiling point, °C | 907 | 765 | 357 |
| Electron configuration | [Ar]3d ¹⁰ 4s ² | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² |
| Atomic radius, pm | 133 | 149 | 160 |
| Ionization energy, kJ/mol | | | |
| first | 906 | 867 | 1006 |
| second | 1733 | 1631 | 1809 |
| Principal oxidation state(s) | +2 | +2 | +1, +2 |
| Electrode potential E°, V | | | |
| [M ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → M] | -0.763 | -0.403 | +0.854 |
| [M ₂ ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → 2 M] | — | — | +0.796 |

(adaptada de: R.H.Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

5

2. Configuración electrónica, EI's, χ , EO's ...

2. Tendencias grupales

- b) ¿configuración capa valencia: ¿?
- c) configuración interna ¿? ¿cómo afecta a las propiedades atómicas?
 - ¿variación EI₁, EI₂ y χ ? ¿variación EI₃? ¿radio atómico?
 - EI₃^(*) vs. EI₂

d) ¿E. O.'s?

- Zn, Cd → sólo +2
- Hg → +2 y +1
 - no existe ~~Hg⁺~~
 - (Hg₂)²⁺

• e) ¿densidades?

| | Zn | Cd | Hg |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| Configuración electr- | [Ar]3d ¹⁰ 4s ² | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² |
| Energía de ionización (kJ·mol ⁻¹): | | | |
| EI ₁ | 906 | 867 | 1006 |
| EI ₂ | 1733 | 1631 | 1809 |
| EI ₃ | 3833 | 3616 | 3300 |
| Electronegatividad A-R(χ) | 1,59 | 1,52 | 1,77 |
| radio atómico (pm) | 133 | 149 | 160 |
| densidad (g·cm ⁻³) | 7,14 | 8,64 | 13,6 (l) |

(*) I₃ corresponde a la eliminación de electrón "semiinterno" nd

6

2. Configuración electrónica, ..., p.f.'s/p.e.'s

2. Tendencias grupales

f) ¿p.f.'s? ¿p.e.'s?

- p. f. 's → disminuyen, pero ... con irregularidades (Hg)
- cuando las estructuras de los elementos son diferentes → se refleja en sus p.f.'s
- p. e.'s(*) → disminución regular
 - sólo una vez destruidas las estructuras metálicas, se observa el debilitamiento del enlace metálico Zn → Hg
- ΔH_{at}° proporciona una estimación más precisa de la fuerza de las interacciones en estado sólido

| | Zn | Cd | Hg |
|---|-------|--------|--------------------------------|
| p. f. (°C) | 419,6 | 320,9 | -38,9 |
| p. e. (°C) | 907 | 765 | 357 |
| ΔH_{at}° 298 K, (kJ·mol ⁻¹) | 131 | 112 | 61 |
| estructura | h.e.c | h.e.c. | cúbica-simple distorsionada |

(*)Nota:

- como los p.e.'s son moderados veremos que los elementos se obtienen en fase gas

7

3. Diferencias/analogías con los MT's

2. Tendencias grupales

- ¿por qué siendo del bloque d, no son metales de transición?
 - química muy diferente de los metales de transición
- ¿p. f. y p. e. ? → mucho más bajos que los metales de transición
 - p.f. (°C): Zn (419), Cd(321), Hg(-39); serie Ti-Cu p.f. = 1000-1900°C

• EO's habituales → orbitales d llenos

- todos sus compuestos son blancos
 - excepto cuando el anión es coloreado

• Ti-Cu → varios EO's

- compuestos coloreados → absorben en el visible

• única analogía → formación de complejos con NH₃, CN⁻ y haluros

• se deben considerar metales representativos (postransición)

- ciertas analogías con los alcalinotérreos (pretransición)

– ¿por qué los electrones ns² del grupo 12 están más fuertemente atraídos?

» por la mayor Z_{ef} (mayores EI₁, EI₂ y χ)

| (kJ/mol) | EI ₁ | EI ₂ |
|----------|-----------------|-----------------|
| Ca | 590 | 1146 |
| Sr | 549 | 1064 |
| Ba | 503 | 965 |
| Zn | 906 | 1733 |
| Cd | 867 | 1631 |
| Hg | 1006 | 1809 |

8

4. Reactividad (*)

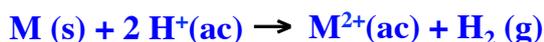
2. Tendencias grupales

- Zn y Cd → bastante reactivos
 - metales *electropositivos*
- Hg → bastante menos reactivo
- 1.- Acidos
 - i) Zn y Cd

| M | χ (All-R) | $E^\circ(M^{2+}/M)$ (V) | $E^\circ(M_2^{2+}/M)$ (V) |
|----|----------------|-------------------------|---------------------------|
| Zn | 1,59 | -0,76 | --- |
| Cd | 1,52 | -0,40 | --- |
| Hg | 1,77 | +0,854 | +0,796 |

– con los ácidos minerales

– reaccionan con desprendimiento de $H_2(g)$



– con los ácidos oxidantes

» reacciones dependen de concentración y temperatura



– con ácido nítrico → mezcla de óxidos de nitrógeno

» depende de las condiciones

(*) veremos 3 características que diferencian Hg de Zn/Cd

9

4. Reactividad

2. Tendencias grupales

• 1.- Acidos

▪ ii) Hg

– ¿ácidos minerales? → no lo atacan

– ¿ácidos oxidantes?

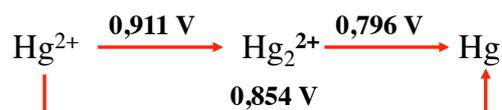
» los productos dependen de las condiciones

– H_2SO_4 (conc) y caliente → $HgSO_4$ y SO_2

– HNO_3 (conc) → $Hg(NO_3)_2$ y óxidos de nitrógeno

– HNO_3 (diluido) → $Hg_2(NO_3)_2$ [contiene el catión Hg_2^{2+}], y NO_x

pH = 0



• 2.- Agua y bases

▪ Zn no reacciona con agua (no desprende H_2)

– formación de una capa superficial de $Zn(OH)_2$ insoluble

▪ Cd o no reacciona con agua o lo hace muy lentamente

▪ Zn único que reacciona con bases, ... $H_2(g) \uparrow$



E° (V), pH = 14

$[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn] = -1,20$

$[H_2O/H_2] \approx -0,8$

(*) $[Zn(OH)_4]^{2-}$: anión *tetrahidroxocincato(II)*

10

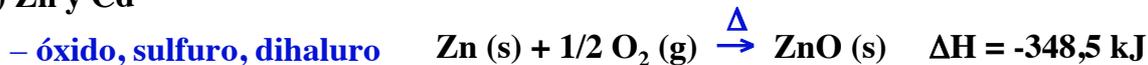
4. Reactividad

2. Tendencias grupales

• 3.- Oxígeno, azufre, halógenos

▪ reaccionan en caliente formando ...

▪ i) Zn y Cd



▪ ii) Hg

– también reacciona con S $\rightarrow \text{HgS}$

– con O_2 reacciona a $t^a \sim 350^\circ\text{C}$, pero ...

» se descompone en los elementos a $t^a > 400^\circ\text{C}$



– con los halógenos: $\text{Hg} + \text{X}_2 \rightarrow \text{HgX}_2$ (X=F, Cl, Br)

» con $\text{I}_2 \rightarrow \text{HgI}_2, \text{Hg}_2\text{I}_2$ (2 compuestos según las condiciones)

• 4.- C, H_2 y $\text{N}_2 \rightarrow$ no reaccionan ninguno de los 3 metales

11

5. Cationes M^{2+} / tipo de enlace/geometría

2. Tendencias grupales

• 1.- Dureza/blandura de los cationes M^{2+}

▪ ¿cómo varía la densidad de carga?

– disminuye de Zn a Hg (aumenta tamaño catión M^{2+})

▪ $\text{Zn}^{2+} \rightarrow$ ácido intermedio

▪ $\text{Cd}^{2+} \rightarrow$ ácido intermedio/blando $\text{Hg}^{2+} \rightarrow$ ácido blando

densidad de carga ($\text{C}\cdot\text{mm}^{-3}$)

Zn^{2+} 112

Cd^{2+} 59

Hg^{2+} 49

• 2.- Tipo de enlace y geometría de los complejos

▪ predomina formación de compuestos con enlace covalente

– tendencia se acentúa en el Hg ($\chi \uparrow$): $\text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}} < \text{Hg}^{\text{II}}$ (*)

▪ iones d^{10} (EECC = 0) \rightarrow geometrías dependen:

– tamaño/poder polarizante M^{II} , y condicionantes estéricos ligandos

– Zn^{II} y $\text{Cd}^{\text{II}} \rightarrow$ más frecuente complejos tetraédricos

– $\text{Cd}^{\text{II}} \rightarrow$ forma más fácilmente que Zn^{II} complejos octaédricos ¿por qué?

» debido a su mayor tamaño

– $\text{Hg}^{\text{II}} \rightarrow$ complejos T_d u O_h distorsionados (y también n. c.'s = 2, 3, 5)

Electronegatividad A-R (χ)

Zn 1,59

Cd 1,52

Hg 1,77

(*) Cd^{2+} menos polarizante que $\text{Zn}^{2+} \rightarrow$ enlace compuestos de Cd^{2+} algo más iónico

12

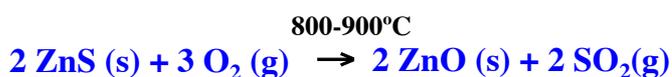
1. Obtención del Zn (Ver obtención de Cd en 6B)

3. Química del Cinc

1.- Introducción

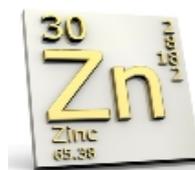
- metal muy activo → no se encuentra libre en la Naturaleza
- mena más importante → ZnS (*blenda*) (suele contener algo de CdS)
 - 90% del Zn se obtiene a partir del sulfuro
- concentración de la mena ZnS → *flotación*
- reducción de ZnS con C → no adecuada (ver tema-1)
- tratamiento previo → *tostación*

– conversión de ZnS en ZnO



2.- Obtención electrolítica de Zn a partir de ZnO ¿y si hay algo de CdO?

- tratar ZnO con H₂SO₄(ac)
- electrolisis del ZnSO₄(ac)
 - Zn(s) se deposita en el cátodo → pureza 99,95%



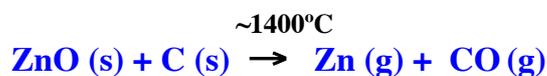
13

1. Obtención del Zn

3. Química del Cinc

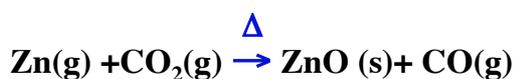
3.- Reducción de ZnO con C

- se requiere temperatura elevada ~ 1400°C
 - p. e. Zn = 907°C

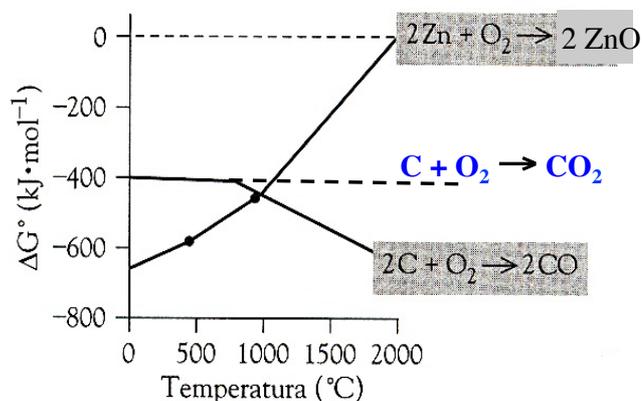


Problema:

- a t^a elevada Zn se oxida fácilmente
- p. ej. si se forma algo de CO₂



- ¿cómo se evita?



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

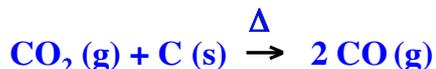
(*) a t^a > 710 °C, el C puede reducir al CO₂ → CO

14

- 2.- Reducción de ZnO con C

- *Solución* → utilizar exceso de C

» para reducir el posible CO₂ formado



– además enfriar rápidamente el Zn(g) → Zn(l)

- se enfría rociándolo con plomo fundido (p.f. = 327 °C)

- ambos metales fundidos fáciles de separar

– son inmiscibles → densidades (g/cm³): Zn = 7, Pb = 11 [Cd = 8,6] (*)

» Zn(l) flota sobre Pb(l)

- se obtiene Zn (l) pureza 99%

- se refina por destilación a vacío → Zn del 99,99%

¿y si el Zn contiene algo de Cd?

(*) Cd(l) y Zn(l) son miscibles

15

2. Química en disolución acuosa

- mayoría de sus sales → solubles en agua (p. e. , NO₃⁻ , Cl⁻ , SO₄²⁻ , ..)

- la disolución contiene el acuoión [Zn(H₂O)₆]²⁺

- ¿por qué las disoluciones de estas sales son ácidas?

densidad de
carga (C·mm⁻³)

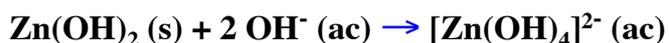
Zn²⁺ 112



- adición de base → Zn(OH)₂ ↓↓ (blanco, gelatinoso)

- Zn(OH)₂ → hidróxido anfótero

- con exceso de base → se redisuelve



- [Zn(OH)₄]²⁻: anión *tetrahidroxocincato(II)*

- Zn(OH)₂ reacciona con amoníaco → catión complejo [Zn(NH₃)₄]²⁺ (*)



- [Zn(NH₃)₄]²⁺: catión *tetraamminocinc(II)*

(*) en condiciones singulares se puede aislar el complejo 1:6 ([Zn(NH₃)₆]²⁺)

16

2. Química en disolución acuosa

3. Química del Cinc

• Sales:

- sales sólidas → suelen estar hidratadas
 - nitrato → hexahidrato
 - sulfato → heptahidrato: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$
- sales comerciales usuales de Zn(II) → nitrato, sulfato y carbonato (insoluble)

• $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

- ¿cómo se puede obtener? → tratando Zn, ZnO, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ o ZnCO_3 con H_2SO_4 (ac)
- Usos:
 - disoluciones muy diluidas (< 0,5%) de ZnSO_4 en gotas para los ojos
 - » tratamiento de conjuntivitis de origen bacteriano
 - fungicida y pesticida
 - manufactura del rayón (fibra artificial derivada de la celulosa)

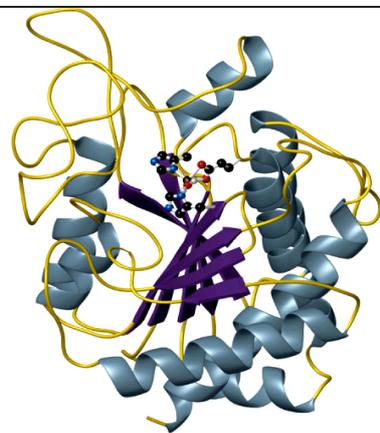
17

2. Química en disolución acuosa

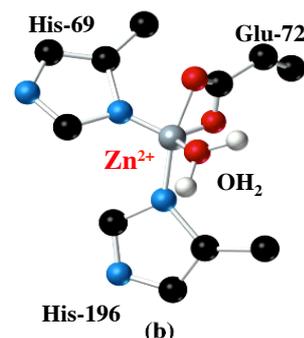
• Formación de complejos:

- se conocen numerosos complejos de Zn^{2+}
- Zn^{2+} → ácido intermedio
- forma complejos con ligandos que contienen variedad de átomos dadores
 - dadores duros N, O
 - blandos S
- números de coordinación más comunes:
 - 4, 5 y 6
 - EECC = 0
 - » no hay una preferencia predeterminada
 - plasticidad del cinc (*)

(*) poca diferencia energética



http://davidjohnewart.com/Chemistry/chemtheft/text_images/FG28_22.JPG



centro activo de la CPA

18

3. Compuestos importantes de Cinc

3. Química del Cinc

• 1.- Óxido de Cinc (compuesto más importante de cinc)

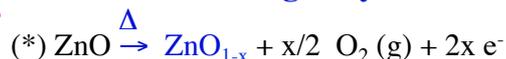
- sólido de color blanco (p.f. = 1974°C), prácticamente insoluble en agua
- óxido anfótero, ¿tipo de enlace? → “iónico polarizado” (estructura wurtzita, n.c. = 4)
- **Obtención:**

- reacción con el oxígeno del aire en caliente
- por descomposición del carbonato de cinc



- si se calienta → amarillo (*termocroísmo*) y semiconductor ¿por qué?

- pierde una pequeña proporción de átomos de O → ¿composición? ZnO_{1-x}
- generándose un ligero exceso de electrones (*)
 - » electrones que se pueden desplazar por la red si se aplica una diferencia de potencial → *óxido semiconductor*
 - » electrones que absorben energía UV-visible → responsable color
- cuando se enfría reabsorbe el oxígeno y revierte el color



19

3. Compuestos más importantes de Cinc

3. Química del Cinc

• 2.- Cloruro de Cinc (comparar con Cd y Mg)

- se conocen todos los dihaluros ZnX_2 ¿tipo de enlace? (*)
- ZnCl_2 es uno de los compuestos de uso más frecuente
 - aniones Cl^- c. e. c., Zn^{2+} huecos tetraédricos ¿? 1/4
- se comercializa como dihidrato o anhidro
- forma anhidra → *delicuescente*
 - extremadamente soluble en agua
 - soluble en disolventes orgánicos (etanol, acetona, ...)
 - » naturaleza covalente del enlace

| | p.f.(°C) |
|------------------------|----------|
| MgF ₂ | 1263 |
| MgCl ₂ | 714 |
| CdF ₂ | 1110 |
| CdCl ₂ (**) | 568 |

| | densidad de carga (C·mm ⁻³) | χ (All-R) |
|------------------|--|--------------|
| Zn ²⁺ | 112 | 1,6 |
| Cd ²⁺ | 59 | 1,5 |
| Mg ²⁺ | 120 | 1,2 |

| | Fluorides | Clorides | Bromides | Iodides |
|---------------------------------------|--|--|--|--|
| ZnX₂ m. p./b. p. | ZnF₂ , colorless 872/1500°C | ZnCl₂ , colorless 290/732°C | ZnBr₂ , colorless 394/650°C | ZnI₂ , colorless 446/624°C |
| Structure | $\Delta H_f = -765 \text{ kJ}$ Rutile, CN 6 | $\Delta H_f = -415 \text{ kJ}$ ZnCl ₂ , CN 4 | $\Delta H_f = -329 \text{ kJ}$ ZnCl ₂ ; CN 4 | $\Delta H_f = -208 \text{ kJ}$ ZnCl ₂ , CN 4 |

(*) ZnF₂ “esencialmente” iónico; ZnCl₂ enlace covalente-polarizado (también bromuro y yoduro)

20

- 3.- *Conservación del patrimonio cultural (libros y archivos)*
 - el papel experimenta reacciones que producen ácido dentro de las fibras
 - sobre todo el de baja calidad → periódicos, libros antiguos, manuscritos, ...
 - el ácido termina por descomponer el papel
 - ¿cómo resolver el problema de conservación de grandes archivos?
 - tratamiento con dietilcinc (*inflamable*) → $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (E. Frankland, 1849)
 - *Procedimiento:*
 - 1) se colocan los libros en una gran cámara hermética
 - » biblioteca Congreso USA colocaron 9000 libros
 - 2) se extrae el aire y *purgar* con nitrógeno puro (atmósfera inerte)
 - » dietilcinc → muy *inflamable*
 - $$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 (\text{g}) + 7 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{ZnO} (\text{s}) + 4 \text{CO}_2 (\text{g}) + 5 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$$
 - 3) introducir el vapor dietilcinc en la cámara

- 3.- *Conservación de libros y material de archivos*
 - *Procedimiento:*
 - 3) introducir el vapor dietilcinc en la cámara
 - » el compuesto permea/infiltra las páginas de los libros
 - » reaccionando con los iones hidrógeno → se desprende etano
 - $$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 (\text{g}) + 2 \text{H}^+ (\text{ac}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$$
 - » con la humedad del papel forma óxido de cinc
 - $$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{ZnO} (\text{s}) + 2 \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$$
 - ZnO, óxido anfótero, funciona como reserva de alcalinidad
 - » por si se produce algo de ácido por descomposición posterior del papel
 - 4) extraer por bombeo el exceso de dietilcinc y el etano generado (*inflamables*)
 - 5) purgar la cámara con nitrógeno
 - 6) purgar la cámara con aire y ... → ya se pueden sacar los libros
 - tiempo total 3-5 días por lote de libros

4. Analogías del Cinc con el Mg y Al

3. Química del Cinc

• 1.- Analogías con Mg

| Propiedad | Zn | Mg |
|-------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| radio iónico | 74 pm | 72 pm |
| E. O. | +2 | +2 |
| color catión | incoloro | incoloro |
| ión hidratado | $Zn(OH_2)_6^{2+}$ ($pK_a = 9$) (*) | $Mg(OH_2)_6^{2+}$ ($pK_a = 11,4$) |
| sales solubles | cloruro, sulfato heptahidratado | cloruro, sulfato heptahidratado |
| sal insoluble | carbonato | carbonato |
| cloruro | polarizado, higroscópico | menos polarizado, higroscópico |
| óxido/hidróxido | anfóteros (*) | básicos |
| hidratación sales | habitual | habitual |

¿por qué el acuoión de cinc es más ácido?

(*) Zn^{2+} es más polarizante (electrones 3d) y además tiene mayor χ .

23

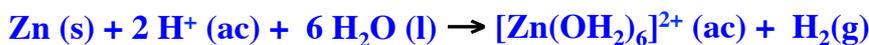
4. Analogías del Cinc con el Magnesio y Aluminio

3. Química del Cinc

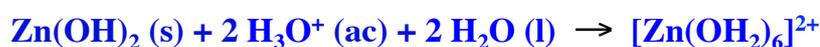
• 2.- Analogías con Al

- Zn y Al → metales ¿“anfóteros”?

– denominación *errónea*, (redox)



- catión cinc → ácido fuerte de Lewis (también Al^{3+})
- los cationes $Zn^{2+}(ac)$ y $Al^{3+}(ac)$ se hidrolizan extensamente
 - disoluciones ácidas [$Al^{3+}(ac)$ más ácido]
- sus óxidos e hidróxidos también son anfóteros



| $E^\circ(M^{2+}/M)$ (V) |
|-------------------------|
| Zn - 0,76 |
| Al - 1,67 |

E° (V), pH = 14

$[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn = - 1,20$

$[Al(OH)_4^-]/Al = - 2,33$

$[H_2O/H_2] \cong - 0,8 V$

24



Facultat
de Química

Complementos formativos

5. Aplicaciones del Zn y sus compuestos

3. Química del Cinc

- **1.- Cinc**
 - **metal reactivo**
 - muchos metales son menos reactivos que el Zn
 - **útil para proteger a otros metales estructurales frente a la corrosión**
 - con excepción del Al
 - **Zn no tan reactivo como cabría esperar**
 - formación superficial capa protectora de ZnO
 - con el tiempo → carbonato básico $Zn_2(OH)_2CO_3$
 - **Aplicaciones del Zn:**
 - componente de muchas aleaciones (con Cu → latón)
 - en baterías
 - **Principal aplicación (40-50%) → recubrimiento de hierro (evitar corrosión)**
 - **GALVANIZADO**
 - » L. Galvani, pionero de la electroquímica

5. Aplicaciones del Zn y sus compuestos

3. Química del Cinc

• 1.- Cinc

▪ ventaja del recubrimiento con cinc:

– aunque el Fe esté expuesto → Zn se oxida preferentemente

» actúa como ánodo de sacrificio



▪ 2 métodos de galvanizado

– inmersión del hierro en baño de Zn(l) a 850°C

» el Zn se amalgama parcialmente con el Fe

– recubrimiento electrolítico del Fe con cinc

▪ protección con pintura

– contiene gran cantidad de cinc en polvo



27

5. Zn protector de grandes estructuras

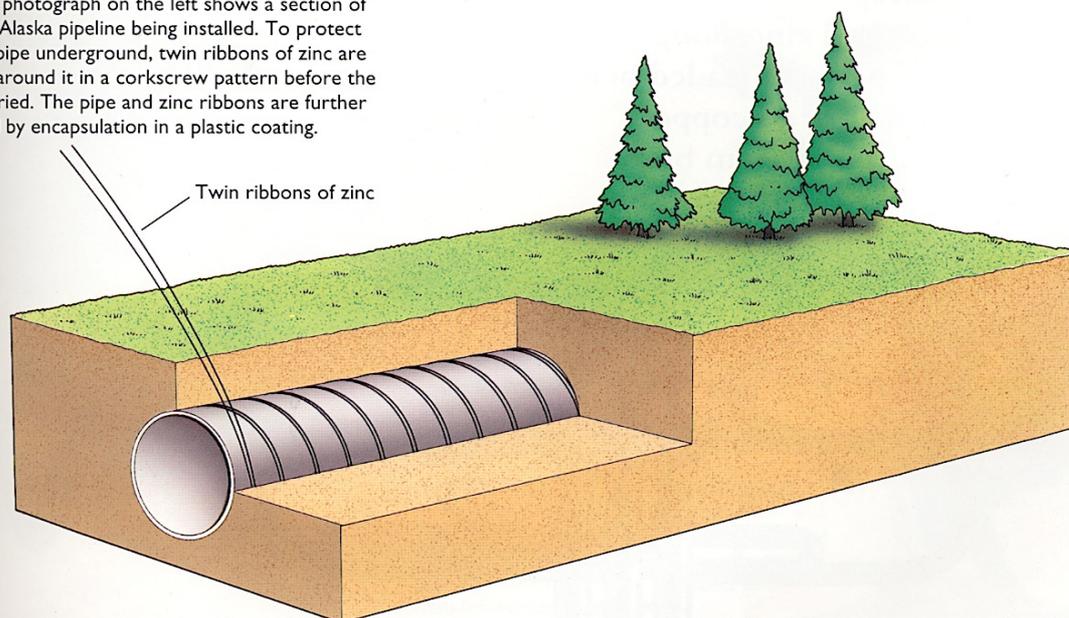
3. Química del Cinc

▪ puentes, gaseoductos, contenedores....

– demasiado grandes para galvanizarlos

– asociarles grandes bloques de Zn → actúa como ánodo de sacrificio

◀ The photograph on the left shows a section of the trans-Alaska pipeline being installed. To protect the steel pipe underground, twin ribbons of zinc are wrapped around it in a corkscrew pattern before the pipe is buried. The pipe and zinc ribbons are further protected by encapsulation in a plastic coating.



28

5. Aplicaciones del Zn y compuestos

3. Química del Cinc

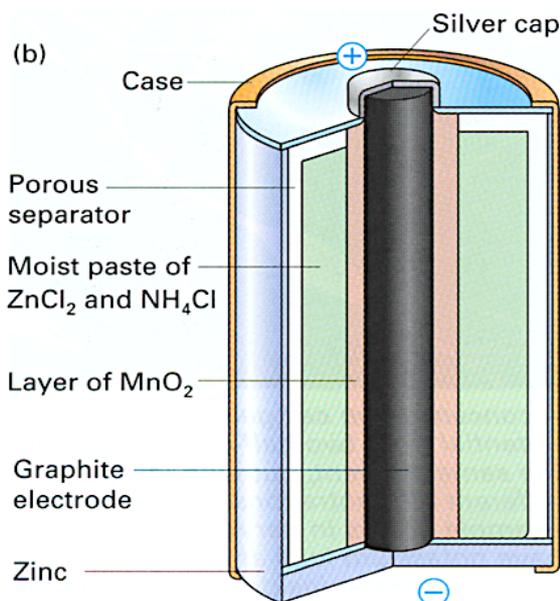
• 1.- Cinc

▪ baterías con Zn

▪ a) pila seca: composición

▪ (Leclanche, 1839-1882)

- » ánodo: envoltura de Zn
- » cuerpo consta de una disolución gelatinizada de cloruro de cinc y de amonio (ácido)
- » cátodo: grafito rodeado de MnO_2



ánodo: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$

electrolito: $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + 2 \text{OH}^- (\text{ac}) \rightarrow [\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$

cátodo: $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow 2 \text{MnO}(\text{OH}) + 2 \text{OH}^- (\text{ac})$

29

5. Aplicaciones del Zn y sus compuestos

3. Química del Cinc

• 1.- Cinc

▪ baterías con Zn

– b) pila alcalina: composición

- » ánodo: envoltura Zn
- » cátodo central: de grafito con MnO_2
- » electrolito $\text{KOH}(\text{ac})$

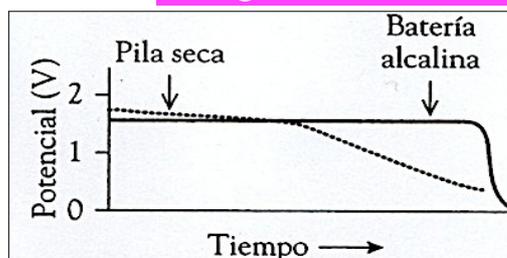
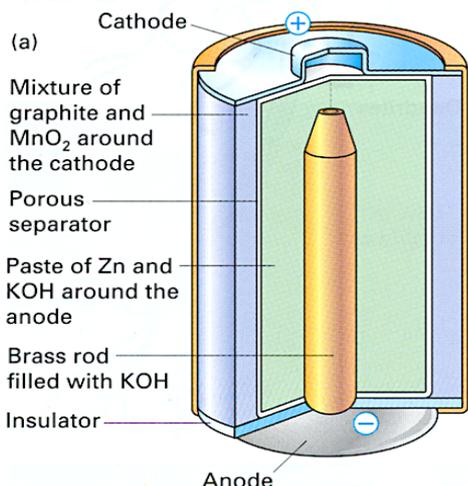
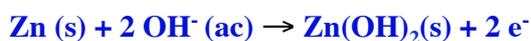


Figura 20.3 Decaimiento del voltaje con el tiempo en una batería alcalina y en una "pila seca".

(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ªed, Pearson Educación, 2000)

• concentración de OH^- se mantiene constante durante proceso de descarga

- potencial de la batería se mantiene constante durante toda su vida útil



30

• 2.- Oxido de Cinc

- cataliza la vulcanización del caucho
 - mejora las cualidades de los neumáticos
 - mejora su resistencia y favorece la eliminación del calor
- pigmento blanco (blanco chino, porcelana)
- pinturas al óleo y pinturas de exterior (fungicida)
 - muy estable a la luz
 - ventaja sobre *blanco plomo*: no tóxico/no se ennegrece sometido a S
 - actualmente en sustitución por TiO_2
- componente de diversos esmaltes, vidriados y en pomadas antisépticas
- catalizador en la síntesis de metanol (junto con óxido de Cr^{III})

• 3.- Cloruro de Cinc

• 3.- Cloruro de Cinc

- industria textil: teñido, estampado y apresto de tejidos
- como fundente en soldadura; agente vulcanizante del caucho
- tratamiento de la madera
 - retarda combustión
 - recubre la madera sustancia tóxica para organismos vivos

• 4.- $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

- se utiliza como protección contra la corrosión (tambores de lavadoras, automóviles, ...) → *fosfatización*
 - se trata el acero con una disolución acuosa de $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

6. Aspectos biológicos del Cinc

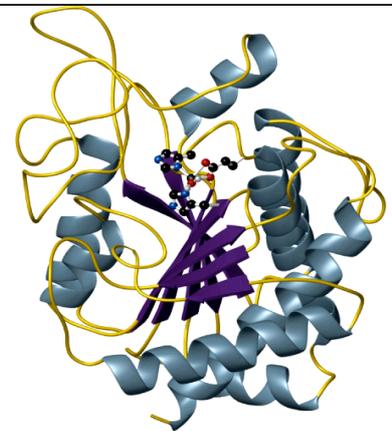
• Introducción

- oligoelemento fundamental para el organismo humano
 - se conocen más de 100 enzimas de cinc, de rutas metabólicas diversas
- adulto: cuerpo contiene 2-2,5 g de Zn
- se encuentra distribuido por todo el organismo:
 - huesos y masa muscular (>90%)
 - tejidos queratínicos (pelo, uñas)
 - testículos
 - pequeñas cantidades:
 - hígado, próstata, riñones, piel, ojo

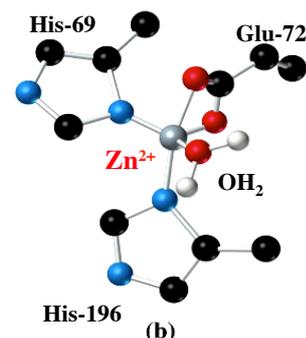
33

Funciones

- intensifica respuesta inmunológica del organismo
- interviene en la síntesis del ADN
- formación de colágeno
- funcionamiento de la retina
- indispensable para la función de ciertas hormonas
 - (insulina, testosterona)
- enzimas de cinc implicados en:
 - proceso de digestión (p.ej. carboxipeptidasa)
 - síntesis proteica de los ribosomas
 - utilización de la vitamina A
 - fijación y transporte del CO_2 (anhidrasa carbónica)
 - tejido óseo (fosfatasa alcalina)
 - metabolismo de alcoholes (alcohol deshidrogenasa)
 - antioxidante (Cu,Zn-SOD)



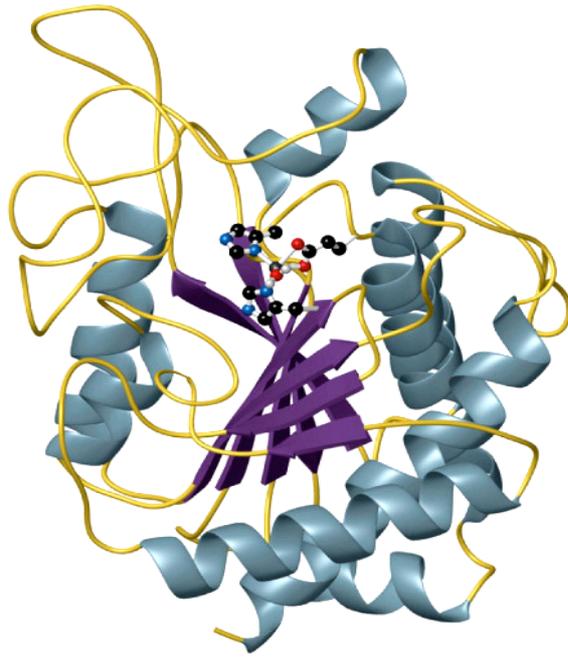
http://davidjohnnewart.com/Chemistry/chemtheft/text_images/FG28_22.JPG



centro activo de la CPA

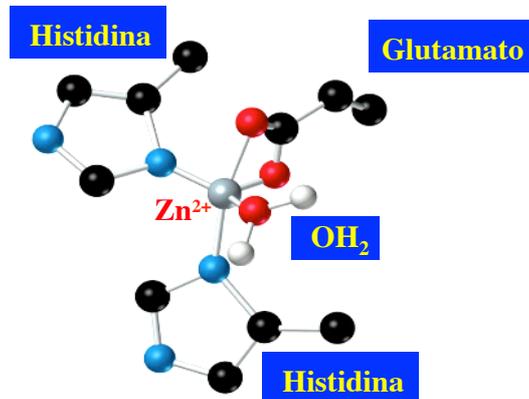
34

Una proteína: la enzima Carboxipeptidasa



(a)

centro activo de la CPA



(b)

http://davidjohnewart.com/Chemistry/chemtheft/text_images/FG28_22.JPG

35

Cantidad recomendada

- 10-20 mg/día

¿Qué alimentos nos proporcionan Zn?

- se encuentra en casi todos los alimentos
 - carnes, pescados y mariscos
 - frutos secos
 - leche y huevos
 - cereales
 - legumbres y hortalizas



36

Contenido en Cinc (mg)

| <u>Alimento</u> | <u>100 g de alimento</u> |
|--|--------------------------|
| Ostras | 50-¿100? |
| Frutos secos (nueces, almendras, cacahuets, ...) | 5-9 (50% CDR) |
| Carne de vaca | 5-6 |
| Carne de pavo | 3,5-4,5 |
| Queso semicurado | 4-4,5 |
| Mariscos | 3-4 |
| Carne de cerdo | 2,5-3 |
| Carne de pollo | 1-1,5 |
| Legumbres (garbanzos, lentejas, judias, habas) | 1-2 |
| Cereales | 1-2 |
| Huevos | 1,8 |
| Leche descremada (250 mL) | 1 |
| Verduras y hortalizas | 0,3-0,8 |

37

Absorción del Cinc

- **Cinc controlado por mecanismos homeostáticos:**
 - **absorción: intestinal**
 - **excreción: por heces y orina**
- **absorción: 30-50%**
 - **absorción aumenta en estados carenciales**
 - **cinc de proteínas vegetales se absorbe en menor cantidad**
- **Absorción del Cinc**
 - **se inhibe por:**
 - **fitatos (cereales enteros)**
 - **oxalatos**
 - **fibra con hemicelulosa**
 - **dietas con suplementos de Fe o Cu**
 - **aumenta en presencia de:**
 - **vitamina C, oxiácidos secuestrantes (ácido cítrico), aminoácidos (His, Met)**

38

Déficit de Cinc

- **5ª causa de muerte en países en desarrollo**
 - **deficiencia rara en países desarrollados**
- **Patologías múltiples debido a las importantes funciones del cinc:**
 - **retraso en el crecimiento**
 - **retraso en el desarrollo sexual**
 - **alteraciones en la espermatogénesis**
 - **impotencia, esterilidad**
 - **retraso en la cicatrización de heridas o cicatrización defectuosa**
 - **lesiones en la piel**
 - **defectos de nacimiento, abortos**
 - **pérdida de pelo, falta de apetito**
 - **disminución sensibilidad a los sabores y olores**
 - **debilitación del sistema inmune.**

Déficit de Cinc

- **Causas:**
 - **dieta pobre en cinc**
 - **absorción poco eficiente**
 - **excreción excesiva**
- **Grupos de riesgo:**
 - **mujeres durante el embarazo y lactancia**
 - **vegetarianos estrictos (menor absorción del cinc de vegetales)**
 - **alcohólicos: aumenta la eliminación de cinc en la orina**
 - **dieta rica en calcio (p. ej. mujeres postmenopausicas para evitar osteoporosis)**

Deficiencia severa de Cinc

- **Caso de estudio:**
 - “niños” adolescentes iraníes (1963, Dra Ananda S. Prasad y col.)
- **Causas:**
 - consumo de cereales sin refinar y pan negro (ricos en fitatos y fibra que precipitan cinc)
- **Síntomas:**
 - Anemia
 - enanismo
 - retraso desarrollo órganos sexuales
 - hipogonadismo
 - glándulas sexuales (testículos u ovarios) producen poca hormona
 - hepatoesplenomegalia
 - piel áspera
 - letargo mental

Deficiencia severa de Cinc

- **Caso de estudio: “niños” adolescentes iraníes (1963, Dra Ananda S. Prasad y col.)**
- **Tratamiento 1 año dieta equilibrada en Cinc**
 - aparición vello púbico
 - aumento tamaño órganos sexuales
 - se reinicia proceso de crecimiento (hasta 15 cm)
 - normalización de la piel
- **la anemia respondió bien al tratamiento con suplementos de Fe**

Toxicidad del Cinc

- **poco frecuente**
- **se requieren dosis altas**
 - **> 80 mg/día**
- **manifestaciones clínicas**
 - **disminución de los niveles de colesterol *bueno* HDL**
 - **disminución de los niveles de cobre**
 - **Anemia**
 - **trastornos gastrointestinales**
 - **náuseas, vómitos, diarreas**
 - **alteración del sistema inmune**