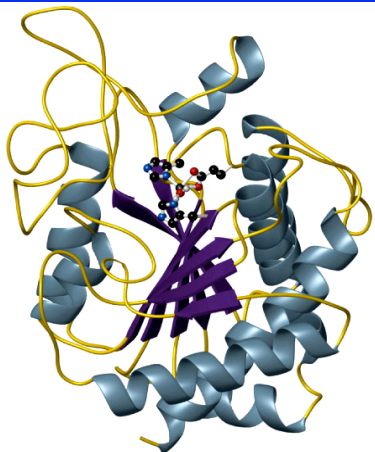


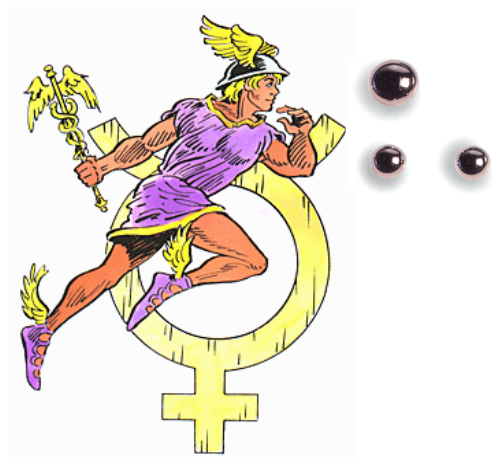


Facultat
de Química

Tema 6B. Grupo 12: Zn, Cd y Hg



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



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



Facultat
de Química

Tema 6B. 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

CADMIO (Cd)

- muchas semejanzas con el Zn
 - con frecuencia coexiste con el Zn en la Naturaleza
- el cadmio se obtiene en el tratamiento metalúrgico del cinc (piro- y electrolítico)
- algunas diferencias Cd²⁺ y Zn²⁺:
 - Cd ¿es reductor? ¿más/menos que Zn?
 - Cd²⁺ ¿ácido más/menos blando que Zn²⁺? (Zn²⁺ ácido intermedio)
 - ZnO → anfótero, // y ¿CdO? → esencialmente básico
 - Zn(OH)₂ → anfótero, // y ¿Cd(OH)₂?
 - Cd(OH)₂ poco ácido, sólo se redisuelve en medio fuertemente básico
 - Zn → ión cinc **esencial** para la vida, Cd → **tóxico**

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

densidad de carga (C·mm ⁻³)	
Zn ²⁺	112
Cd ²⁺	59

(*) poder polarizante: $\text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$

3

- **1.- Estado natural y obtención**
 - **a) se encuentra como CdS → greenockita**
 - **mineral escaso**
 - **b) se extrae de los minerales del cinc (ZnS)**
 - **donde se encuentra en baja cantidad (CdS < 0,5%)**
 - **se obtiene en los procesos de extracción del Zn**
 - **i) en el proceso de reducción de ZnO con C**
 - » **el Cd se recupera en la etapa de destilación a vacío del cinc**
 - » **[p. e. (°C): Cd = 765 , Zn = 907)] → Cd es más volátil que Zn**
 - **ii) previo al proceso electrolítico de obtención de Zn**
 - » **añadir Zn en polvo a la disolución de ZnSO₄ (ac)+ CdSO₄ (ac), ¿qué ocurrirá?**
 - » **Cd (s) ↓↓ → filtrar y continuar electrolisis de ZnSO₄ (ac)**
- cátodo:** $\text{Zn}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn} (\text{s})$

ánodo: $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}^+ (\text{ac}) + 2 \text{e}^-$

$$E^{\circ} \text{ (V): } (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 ; (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,4$$

4

2. Química acuosa y formación de complejos

- **disolución acuosa** → **acuoión** $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (ac)
- **¿por qué las disoluciones son ácidas?** ($\text{pK}_a \approx 11$) (*)



- **adición de base** → $\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow \downarrow$ (blanco)
- **sólo con álcali concentrado** → se redissuelve el hidróxido (formándose $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$)
 - anión *tetrahidroxocadmato(II)*
- **con NH_3 (ac)** → **formación del catión complejo** $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (tetraédrico)
 - en exceso de amoníaco → $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (octaédrico)
- **EECC = 0** → **variedad de geometrías de coordinación**
 - **nº coordinación más comunes** → 4, 5, 6
 - tetraédricos: $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$, ...
 - bipirámide trigonal: $[\text{CdCl}_5]^{3-}$, ...
 - octaédricos: $[\text{Cd}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{CdCl}_6]^{4-}$, ... (**)

4. Química del Cadmio

solubilidad (g/100g H_2O)	
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	156
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	191,5
CdSO_4	76,7
CdSO_3	0,05

densidad de carga ($\text{C} \cdot \text{mm}^{-3}$)	
Zn^{2+}	112
Cd^{2+}	59
Hg^{2+}	49

(*) $\text{pK}_a [\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+} = 9,0$

(**) **en** $\equiv$ etano-1,2-diamina (etilendiamina); IUPAC 2005.

5

3. Compuestos de Cadmio

4. Química del Cadmio

- **1.- Sulfuro de cadmio (ver aplicaciones)**
 - **único compuesto de cadmio comercialmente importante**
 - se presenta asociado al ZnS
 - **baja toxicidad** → debido a su gran insolubilidad
 - **utilizado como pigmento** → por su color amarillo
 - puede ser rojo si se sustituye parcialmente el Cd por Hg
- **2.- Óxido de cadmio, CdO (subl. 1559°C), estructura NaCl (n.c. = 6)**
 - **se forma al calentar el cadmio con oxígeno**
 - color varia según el tratamiento térmico desde amarillo-verdoso hasta negro
 - **soluble en medio ácido**
 - insoluble en agua o álcalis
 - óxido esencialmente básico ¿tipo de enlace? (*)
 - **aplicaciones:**
 - catalizador, baterías, recubrimientos, ...

(*) esencialmente iónico (más iónico que en ZnO)

6

3. Compuestos de Cadmio

4. Química del Cadmio

• 2.- Haluros de cadmio

- se conocen todos los dihaluros CdX_2
 - de color blanco [excepto CdBr_2 (amarillo-pálido)]
 - ¿tipo de enlace? (*)
- todos solubles en agua
 - CdF_2 moderadamente soluble
 - en disolución existe una mezcla de halocomplejos y $\text{Cd}^{2+}(\text{ac})$
 - » ¿por qué la cte de estabilidad de los halocomplejos aumenta de F^- a I^- ?
 - » Cd^{2+} es más blando (Zn^{2+} intermedio)

	CdF_2	CdCl_2	CdBr_2	CdI_2
p. f. (°C)	1110	568	570	387
estructura	fluorita	(**)	(**)	(**)

	ZnF_2	ZnCl_2
p. f. (°C)	872	290
estructura	rutilo	(**)

(**) estructura en capas: distribución de aniones haluro c. e. c., donde los iones Cd^{2+} ocupan huecos octaédricos

(*) enlace covalente-polarizado (comparar con análogos de Zn) → carácter covalente aumenta de Cl^- a I^- 7

MERCURIO (Hg)

5. Química del Mercurio

• enlace metálico más débil de todos los metales

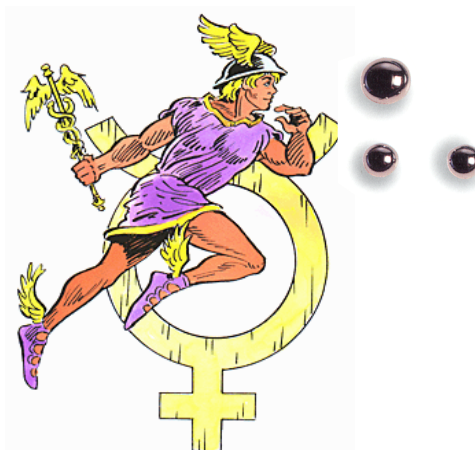
- único metal líquido a 25°C (p.f. = -39°C)
- elevada presión de vapor

• elevada toxicidad

- se absorbe por los pulmones



Fig. 0.2. Símbolos utilizados en manuales de Química durante el siglo XVIII para representar diferentes sustancias.



Mercurio: denominación en la mitología romana

el mensajero de los dioses

– debido a su movilidad

- **cinabrio HgS**
 - usado en la antigüedad como pigmento
 - hace miles de años → utilizado en China como base del color de sus tintas
- **compuestos de mercurio** → usados como desinfectantes en la Grecia antigua
- **500 años a.C.** → utilizado en el mundo mediterráneo para extraer metales por amalgamación
 - **Hg (l)** → fácil de aislar a partir de HgS
- **Mercurio**
 - denominación en la mitología romana → *el mensajero de los dioses*
 - debido a su movilidad
 - símbolo Hg deriva del latín *hydrargyrum*
 - plata líquida
 - alquimistas lo consideraban clave para transmutar metales en oro
 - utilizaban amalgamas para realizar imitaciones de oro y plata

- **Hg** → líquido a t° ambiente
 - p.f. = -39°C ; p.e. = $+357^{\circ}\text{C}$
- **densidad** → 13,5 veces mayor que el agua
- **elevada tensión superficial**
 - facilita formación gotas casi esféricas
- **elemento poco abundante** → pero fácil de extraer
 - conocido desde la antigüedad
- **forma amalgamas con casi todos los metales**
 - no amalgama al Fe → se guarda en recipientes de hierro
- **diferencias marcadas con Zn y Cd**
 - mucho menos reactivo (*no atacado por los ácidos minerales*)
 - marcada tendencia a formar enlaces covalentes → *química esencialmente covalente*
 - presenta E.O.'s +2 y +1

3. Estado natural y obtención

5. Química del Mercurio

• 1.- Estado natural

- única mena → cinabrio (HgS, rojo)
- depósitos más importantes y famosos
 - Almadén (Ciudad Real)
 - contienen 6-7% de HgS
 - se explotan desde los romanos
- otros depósitos → Italia, México, Argelia, ...
 - contienen < 1% HgS

• 2.- Obtención

- 1) antiguamente
 - calentar cinabrio con leña/maleza
 - » leña actuaba como combustible y condensador
 - Hg(l) se recogía de las cenizas
- 2) ¿actualmente?



Minas de Almadén

11

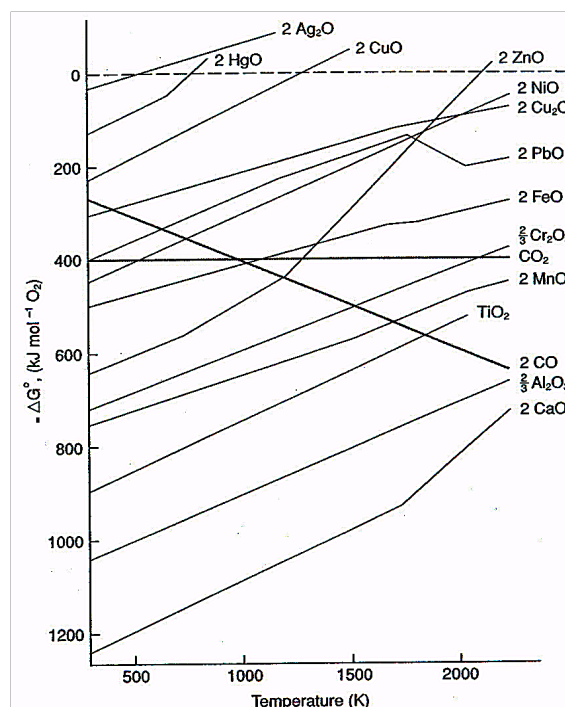
3. Estado natural y obtención

5. Química del Mercurio

■ 2) Actualmente

- proceso básicamente similar, pero ...
 - » más elaborado
- a) enriquecer la mena por flotación
 - » si la concentración es baja
- b) tostación de la mena en corriente de aire

$$\text{HgS (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{Hg (v)} + \text{SO}_2 \text{ (g)} \quad (*)$$
- c) condensar el vapor de Hg → Hg(l)
 - » p. e. = 357 °C
- d) purificar el Hg por destilación
 - » a presión reducida



(adaptada de: G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry*, University Science Books, 2000)

(*) la inestabilidad del HgO a $t^a > 400^\circ\text{C}$, origina que en el proceso de tostación del HgS, se obtenga directamente el metal Hg (diferencia con ZnS y CdS que dan MO + SO₂).

12

4. Compuestos de Mercurio(II)

5. Química del Mercurio

- prácticamente todos los compuestos de Hg^{II} presentan enlaces covalentes
 - excepción $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$:
 - de los pocos compuestos que contienen el catión Hg^{+2} (compuesto iónico)
 - y de los pocos compuestos de Hg solubles en agua (*acidificar* → *evitar hidrólisis*)
- 1.- Haluros: se conocen todos los dihaluros HgX_2
 - sólo el yoduro es insoluble
 - el fluoruro se hidroliza completamente en agua
$$\text{HgF}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{HgO} (\text{s}) + 2 \text{HF} (\text{g}) \quad (*)$$
 - $\text{HgCl}_2 \rightarrow$ haluro más importante (p.f./p.e. = 280/303 °C)
 - n. c. = 2, monómero
 - volátil y soluble en agua tibia
 - la disolución *no es conductora* de la electricidad
 - » compuesto no ionizado → presente como moléculas HgCl_2
 - con SnCl_2 se reduce fácilmente a Hg_2Cl_2 (blanco, insoluble en agua)

solubilidad HgX_2
(g/100g H_2O)

F	reacciona
Cl	6,6
Br	0,61
I	$6 \cdot 10^{-3}$

(*) no existe el $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (**) el más “iónico” es HgF_2 (estructura fluorita, desc > 645 °C);
los demás enlace esencialmente covalente

13

4. Compuestos de Mercurio(II)

5. Química del Mercurio

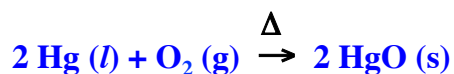
- $\text{HgCl}_2 \rightarrow$ el haluro más importante
 - con SnCl_2 se reduce fácilmente a Hg_2Cl_2 (insoluble en agua: 0,00004 g/1000g H_2O)
 - » y después se reduce al metal
- $$2 \text{HgCl}_2 (\text{ac}) + \text{SnCl}_2 (\text{ac}) \rightarrow \text{SnCl}_4 (\text{ac}) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s})$$
- $$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) + \text{SnCl}_2 (\text{ac}) \rightarrow \text{SnCl}_4 (\text{ac}) + 2 \text{Hg} (\text{l})$$
- $\text{HgCl}_2 \rightarrow$ muy tóxico
 - dosis de 0,4 g pueden ser letales para un adulto
 - aplicaciones:
 - acción fungicida:
 - » se impregna la madera para protegerla
 - acción antiséptica
 - » se utilizó como desinfectante
 - » uso abandonado por su toxicidad

test detección
de $\text{Hg}(\text{II})$

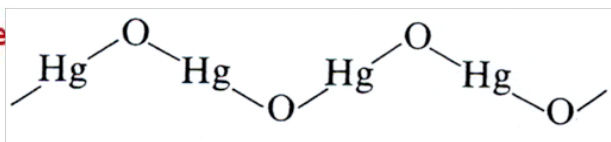
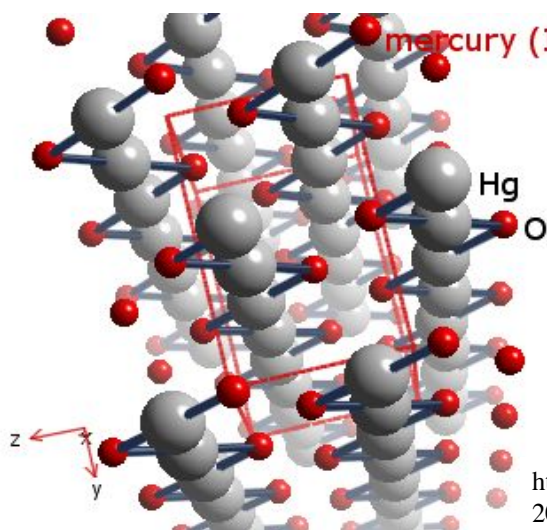
14

• 2.- HgO

- si se calienta mucho tiempo Hg en aire a 350°C → HgO (rojo)



- HgO (amarillo) → cuando se alcaliniza una disolución de Hg²⁺
- ambas formas tienen estructura en cadena con Hg^{II} lineal



(1) diferencia en color debido a diferente tamaño partícula.

(2) no se conoce el hidróxido ~~Hg(OH)₂~~

(3) enlaces O-Hg-O lineales ¿tipo hibridación Hg?

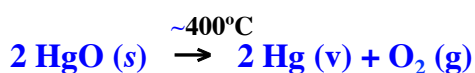
sp

<http://oxidodemercurio.blogspot.com/2011/05/oxido-de-mercurio-hgo.html>

15

• 2.- HgO

- si lo seguimos calentado se descompone



- *demonstración interesante:*

– un polvo rojo desaparece a medida que gotas plateadas de Hg (l) aparecen en las zonas más frías

- *y de interés histórico:*

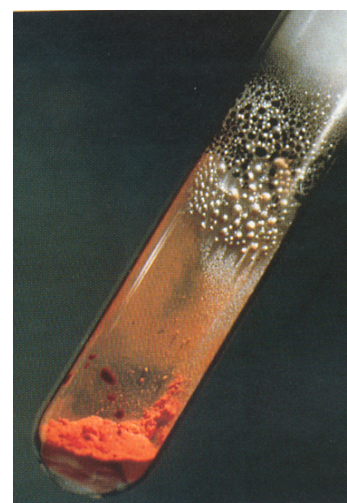
– experimento realizado por Joseph Priestley en que obtuvo la primera muestra de oxígeno gaseoso puro

» condujo al descubrimiento del O₂

- ... pero *peligrosa*:

– una fracción importante del Hg formado escapa como vapor

– peligro de inhalación → pulmones → torrente sanguíneo → cerebro (*)



(*) daños irreversibles en el sistema nervioso central (SNC)

16

4. Compuestos de Mercurio(II)

5. Química del Mercurio

- 3.- Complejos de Hg(II) → ejemplos de los n. c. de 2 a 6
 - Hg^{+2} es un ácido blando, con tendencia a coordinarse con S-dadores
 - ión d^{10} : complejos presentan i.c. de 2 a 6
 - lineal → $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$, $[\text{Hg}(\text{py})_2]^{2+}$
 - trigonal plano → $[\text{HgI}_3]^-$
 - tetraédrico → $[\text{Hg}(\text{en})_2]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{phen})_2]^{2+}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$
 - bipirámide trigonal → $[\text{HgCl}_2(\text{dien})]$, $[\text{HgCl}_5]^{3-}$
 - piramidal cuadrado → $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^{+2}$ (ligando macrociclo con 4-S)
 - octaédrico → $[\text{Hg}(\text{en})_3]^{2+}$
 - cloro, bromo y yodo forman halocomplejos en disolución acuosa
 - particularmente estable → anión tetraédrico $[\text{HgI}_4]^{2-}$ (*)
 - reactivo de Nessler:
 - disolución de $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
 - usada en la determinación colorimétrica de NH_3
 - » tratada con NH_3 → compuesto marrón característico $[\text{Hg}_2\text{N}]^+\text{I}^-$

(*) $[\text{HgI}_4]^{2-}$: anión *tetraiodomercuriato(II)*

17

5. Compuestos de Mercurio(I)

5. Química del Mercurio

- se conocen todos los haluros Hg_2X_2 y sales como $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, Hg_2SO_4 , $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$, ...
- todos los compuestos de Hg(I) contienen el catión Hg_2^{2+}
 - dos átomos de Hg unidos por un enlace covalente simple
 - $d(\text{Hg-Hg}) = 2,563 \text{ \AA}$
- método general de obtención de compuestos de Hg(I):
 - $E^\circ (\text{V}): \text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+} = +0,91$; $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg} = +0,78$
 - reacción del compuesto de Hg(II) con Hg(I)
 - ejemplo: $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}(l) \xrightarrow{\Delta} \text{Hg}_2\text{Cl}_2$
- compuestos más importantes → haluros Hg_2X_2
 - (n. c. = 2, monómeros)
 - todos los haluros prácticamente insolubles en agua
 - Hg_2F_2 se descompone → $\text{Hg}(l)$, HgO y HF (*)
- ¿por qué nunca se ha sintetizado el Hg_2S ?
 - ni compuestos con otros aniones como CN^-

solubilidad (g/100g H_2O)	
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	sl
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	442
Hg_2SO_4	0,051

solubilidad Hg_2X_2 (g/100g H_2O)	
F	reacciona
Cl	$4 \cdot 10^{-4}$
Br, I	insolubles

(*) dismutación favorecida por la insolubilidad de HgO

18

- ¿por qué nunca se ha sintetizado el Hg_2S ?
- analicemos el equilibrio de dismutación: $\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{l}) + \text{Hg}^{2+}(\text{ac})$
 - $E^\circ(\text{V}): \text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+} = +0,91$; $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg} = +0,78$; ¿ ΔE° ?
 - $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cat}} - E^\circ_{\text{anodo}} = 0,78 - 0,91 = -0,13 \text{ V}$ // $\Delta G^\circ > 0 \rightarrow$ *no espontánea*
 - $\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{l}) + \text{Hg}^{2+}(\text{ac});$ $K_{\text{dismut}} = 6 \cdot 10^{-3}$ (a 25°C)
 - $\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow$ ¿tendencia a dismutarse? poca
- ¿cómo podemos desplazar el equilibrio hacia la derecha?
 - adicionar reactivos que formen sales insolubles o complejos estables con Hg^{2+}
 - p. ejemplo el sulfuro forma un compuesto muy insoluble HgS :

$$\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) + \text{S}^{2-}(\text{ac}) \rightarrow \text{Hg}(\text{l}) + \text{HgS}(\text{s})$$
- no se conocen los compuestos ~~Hg_2S , $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ ni $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$~~
 - adición de S^{2-} , OH^- o CN^- da como resultado $\text{Hg}(\text{l})$ y
 - $\text{HgS} \downarrow \downarrow$, $\text{HgO} \downarrow \downarrow$, o $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ respectivamente



Facultat
de Química



Complementos formativos

1. Aplicaciones del Cadmio y compuestos

• 1.- Aplicaciones del Cd

■ i) Cd metal

- catalizador
- barras de control en reactores nucleares

» metal denso que también se usa en el apantallamiento del reactor

- aleaciones para muy diversos usos

» sellado de los *sprinklers* → se aprovecha que ciertas aleaciones funden a t^{as} bajas 50-70°C permitiendo la liberación automática del agua extintora

■ ii) compuestos de Cd

- producción de pinturas, baterías, catalizadores, ...
- estearato de Cd → estabilizador de plásticos
- ditiocarbamato de Cd → acelerador de la vulcanización del caucho

6. Aplicaciones del Cd y Hg



barras de control

(*) el Cd “para” la reacción nuclear ya que absorbe los neutrones (como el Boro)

21

1. Aplicaciones del Cadmio y compuestos

• 1.- Aplicaciones del Cd

■ iii) Batería Ni-Cd

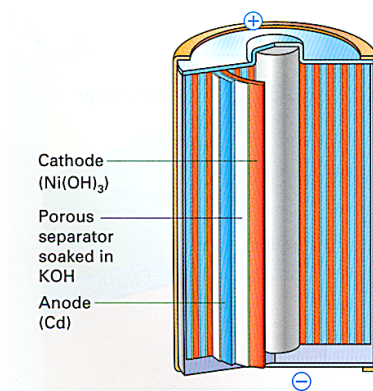
- batería recargable
- inconveniente → *memoria de carga*
 - » si se descarga parcialmente recuerda este nivel previo
 - » cuando se vuelva a descargar lo hará hasta ese nivel

ánodo: $\text{Cd (s)} + 2 \text{OH}^- (\text{ac}) \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 (\text{s}) + 2 \text{e}^-$

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

- ¿por qué se usa una base como electrolito?
 - » Ni^{III} sólo estable en medio básico
- proceso de carga → *semireacciones inversas*
 - » insolubilidad hidróxidos impide que los iones metálicos se alejen de la superficie metálica (semirreacciones inversas ocurrirán fácilmente en el mismo sitio)
- Aplicaciones:
 - » linternas recargables, ordenador y aparatos domésticos portátiles, ...

6. Aplicaciones del Cd y Hg



A rechargeable nickel-cadmium cell.

22

• 2.- Aplicaciones del CdS

- utilizado como pigmento → por su color amarillo
 - puede ser rojo si se sustituye parcialmente Cd por Hg
- se utiliza para colorear plásticos de alta temperatura (poliestireno, polietileno, polipropileno)
- también se usa por sus propiedades ópticas cuando se irradia con luz (fosforescente)
- cuando se irradia con luz aumenta su conductividad
 - fabricación de dispositivos que permiten encender las luces automáticamente cuando oscurece
- se utiliza como material para células fotovoltaicas junto con Si, GaAs, CdTe
 - ventaja de ser muy ligeras pero su eficiencia máxima es del 6% (las de Si el 14%)

CdS sensors are low cost photoconductive devices for visible light measurement. Their resistance decreases as the light level increases. They are often used to qualitatively measure ambient light. They are found in toys, consumer applications and street light controls

- por su alta densidad y alto coeficiente de expansión térmica → adecuado para barómetros, manómetros, termómetros
- por su aceptable conductividad eléctrica → interruptores eléctricos, ...
 - interruptores: detectores de movimiento
- mayor uso → fabricación de *organomercuriales*
 - fungicidas y conservantes de la madera
- fulminato de mercurio (ONC-Hg-CNO):
 - polvo cristalino oscuro que cuando está seco explota al mínimo choque
 - se utilizar en la preparación de mezclas detonantes
- Batería de Hg
 - si se requiere una fuente de electricidad de tamaño reducido (*aparatos sordera*)
 - ánodo de Cinc
 - ánodo: $\text{Zn (s)} + 2 \text{ OH}^- (\text{ac}) \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 (\text{s}) + 2 \text{ e}^-$
 - cátodo HgO
 - cátodo: $\text{HgO (s)} + \text{H}_2\text{O (l)} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Hg (l)} + 2 \text{ OH}^- (\text{ac})$
 - mezclado con grafito
 - concentración de electrolito se mantiene constante
 - como en la batería alcalina el potencial suministrado no decae

• Amalgamas de Mercurio

- aleación líquida de Hg con diversos metales
- son extremadamente útiles
- utilizado para extraer metales preciosos como Ag y Au de sus menas
 - la amalgama se separaba del residuo sólido
 - se calentaba intensamente, evaporándose Hg(v)
 - sólo en América se han liberado 250.000 T de Hg a la atmósfera
- amalgamas en usos dentales: Hg(l) combinado con Ag(33%), Sn(12,5%), Cu(2%), Zn(0,5%)
 - se expande ligeramente cuando se endurece
 - » permite un anclaje perfecto en el orificio dental
 - no se fractura bajo la enorme presión aplicada al masticar
 - tiene un bajo coeficiente de expansión térmica
 - » no se expande al comer cosas calientes → el diente no se rompe
 - en desuso

• Lámparas de Hg

- Hg(v) puede emitir una luz intensa si se somete a descarga eléctrica
 - produce una luz verde-azulada
 - » mucho más eficiente que las incandescentes
- luz producida tiene alta proporción de UV
 - puede ser utilizada si el bulbo/ampolla es de cuarzo
 - » vidrio normal absorbe UV
 - lámpara suele recubrirse de material fluorescente que emite en el visible
 - » tubos fluorescentes
 - » que hasta hace poco contenían Hg
- UVA se generan con estas lámparas
- barnizado de la madera con secado bajo radiaciones UV → fotopolimerización

- **toxicidad del Cd se debe a ...**
 - **desplaza al Zn en sus enzimas**
 - **se une a los átomos de S de los restos de aminoácido de las proteínas**
- **fumadores absorben niveles significativos de Cd por el humo del tabaco**
- **¿qué daños fisiológicos causa?**
 - **resblandecimiento de los huesos (osteomalacia) y pérdida de masa (osteoporosis)**
 - **los huesos se vuelven tan frágiles que el propio peso corporal los puede fracturar**
 - **daños irreversibles en el riñón; es el órgano más sensible**
 - **inhibe la eliminación de ácidos de la sangre**
 - **demostrado que en animales provoca cáncer**
- **las baterías Ni-Cd representan un problema importante**
 - **deben ser recicladas**

Síndrome itai-itai

- *síndrome ocasionado por acumulación excesiva de Cd*
- *enfermedad degenerativa de los huesos: Cd^{2+} sustituye a Ca^{2+} , huesos porosos*
 - *se rompen o fracturan fácilmente*
- *primer caso demostrado de contaminación por Cd ocurrió en Japón en 1950 como consecuencia de la actividad minera/metalúrgica (fundiciones de Zn y Cd).*
 - *el Cd contaminó las aguas del río Jintzu y con ellas los peces y el arroz, que absorbe todos los metales pesados pero especialmente el Cd.*
 - *la Mitsui Mining and Smelting Co fue considerada responsable de los problemas ambientales y humanos y condenada a pagar los gastos ocasionados.*

- El Hg y sus compuestos son muy tóxicos
- 1.- Cosmética y envenenamiento por mercurio
 - en el pasado, mucha gente valoraba el color de ciertos compuestos de mercurio como cosméticos
 - S. XVI: HgS (rojo) utilizado como lápiz de labios
 - constantemente se ingería junto con la comida y la bebida
 - consecuencias fatales
 - *agua de Solimán* → loción para la piel para eliminar manchas cutáneas
 - se fabricaba con Hg sublimado
 - utilizado durante mucho tiempo → graves efectos en la salud
- 2.- Mercurio
 - absorción:
 - inhalación del vapor → principal vía de entrada de Hg metálico al organismo
 - absorción cutánea del Hg(l) → relativamente baja

- 2.- Mercurio
 - Hg (l) → ligeramente soluble en agua
 - consecuencia del débil enlace metálico
 - escape Hg de plantas electroquímicas de NaCl → contamina ríos en USA, España, ..
 - Hg es tan peligroso debido a su *gran volatilidad*
 - Hg(v) se absorbe en los pulmones → se disuelve en la sangre y se acumula en riñones
 - » y transportado al cerebro donde provoca daños irreversibles en el sistema nervioso central (SNC)
 - efectos del envenenamiento crónico por mercurio:
 - temblor de manos, anemia leve, daños en intestinos y estómago,
 - gingivitis, bloqueo de la actividad renal,
 - pérdida de memoria que acaba con daños irreversibles en el sistema nervioso
 - el Hg se debe almacenar en depósitos sellados
 - su manipulación se realizará en lugares con muy buena ventilación

• 3.- Metilmercurio

- utilizado desde 1940 como fungicida
 - en realidad es un cation HgCH_3^+ que forma parte de sales como los cloruros
- fungicida muy persistente → se va acumulando en la cadena trófica
- los organomercuriales como metilmercurio o dimetilmercurio $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ son los compuestos más peligrosos de Hg
 - son absorbidos y retenidos por el cuerpo mucho más rápidamente que los compuestos de Hg sencillos
- los síntomas de envenenamiento con metilmercurio se establecieron por primera vez en la *Bahía de Minamata*, Japón
 - planta química estuvo vertiendo residuos de Hg en la bahía Minamata (1932-70)
 - » una pesquería importante
 - bacterias marinas convirtieron compuestos inorgánicos de Hg en organomercuriales
 - zona rica en peces que absorbían en sus tejidos grasos esos compuestos
 - » peces que fueron consumidos por los habitantes de la localidad

• 3.- Metilmercurio

- provocó una enfermedad → *el síndrome de Minamata (no se reconoció hasta finales 60's)*
 - muchos niños nacieron con defectos físicos y mentales
 - casos bien documentados:
 - » más de 798 personas con daños neurológicos graves o muerte
- Caso de Iraq (1973)
 - muchos fungicidas son organomercuriales
 - envío de grano tratado con fungicidas de Hg a muchas familias rurales en Iraq
 - » objetivo → usarlo para sembrar
 - » nadie les avisó de la toxicidad
 - época de hambruna en Iraq
 - » parte del grano se dedicó a elaborar pan
 - se envenenaron más de 6500 personas y murieron más de 450

