

SOLUCIONS MOLÈCULA Nº 3

HgS: CAS (CAS 1344-48-5)

Sulfur de mercuri (II)

1. Aquest compost exhibeix transicions electròniques intenses en la regió UV-visible.

El sulfur de mercuri (II) és un semiconductor de banda ampla (*wide bandgap*), amb un gap d'uns 2.0–2.2 eV segons la fase, el que li permet absorbir la llum visible de manera característica. Aquesta propietat és la responsable del seu intens color vermell (α -HgS, cinabri) i del seu interès en aplicacions optoelectròniques i de materials. A nivell estructural, el gap electrònic està determinat pel solapament dels orbitals 5d i 6s del mercuri amb els orbitals 3p del sulfur, cosa que li confereix les seves propietats semiconductor i òptiques.

El pigment vermell derivat de α -HgS (cinabri) ha estat utilitzat durant mil·lennis en pintura, ornamentació i ritualista gràcies al seu color intens i durabilitat. Així, s'ha emprat, des de l'art antic xinès i romà fins a la pintura renaixentista. És especialment rellevant que s'hagin detectat nivells inusuals de mercuri en restes arqueològiques ibèriques d'ossos del neolític tardà, atribuïbles a l'exposició al cinabri durant la vida dels individus. Aquestes evidències indiquen que el cinabri va ser omnipresent, especialment entre aproximadament el 2900 i el 2300 aC, associat al seu alt valor simbòlic i probablement sagrat. La substància era activament cercada, comercialitzada i utilitzada en una gran varietat de rituals i pràctiques socials. Tanmateix, al Calcolític superior i a l'edat del bronze inicial, l'ús de cinabri va disminuir significativament i va esdevenir mínim o absent.



2. Alguns estudis indiquen que aquest compost pot produir efectes sobre el comportament relacionats amb l'ansietat.

Sorprenentment, el cinabri (HgS) és un medicament mineral àmpliament utilitzat en la medicina tradicional xinesa. De fet, s'ha utilitzat amb finalitats medicinals durant més de 1000 anys a la Xina. Es reconeix per la seva capacitat de sedació, millora de la son, alleujament de l'ansietat i de les convulsions, i tranquil·litzar la ment. També presenta efectes hipnòtics, antiarrítmics, neuroprotectors i antivirals en estudis experimentals, amb activitat antibacteriana i antiparasitària quan s'utilitza externament.

S'ha constatat que administrat de manera continuada en dosis efectives durant un període perllongat, exerceix efectes ansiolítics i s'associa amb nivells reduïts de serotonina cerebral. Tot i això, els mecanismes d'acció detallats encara no s'han establert clarament.

Tanmateix, l'ús inadequat del cinabri pot causar toxicitat greu, especialment sobre el sistema nerviós, el fetge i els ronyons. Així doncs, exerceix un efecte bidireccional sobre el sistema nerviós central, combinant potencial terapèutic i toxicitat. Per això, cal un ús clínic racional, basat en evidència i experiència, i més investigació sobre els seus mecanismes farmacològics i toxicològics.

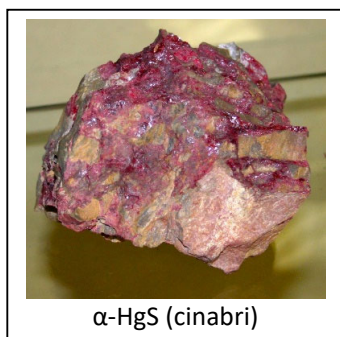
3. Tot i la seva elevada persistència en el medi natural, certs agents químics poden induir la seva transformació en espècies més solubles.

El sulfur de mercuri (II) té un producte de solubilitat extremadament baix ($K_{ps} \approx 10^{-58}$), cosa que el fa molt persistent en sediments i sòls naturals. És doncs molt insoluble en solucions aquoses, pel que és difícil d'absorbir pel cos humà. Aquesta baixa solubilitat també limita la mobilitat del mercuri a la natura. Només es pot dissoldre en aigua règia o en una solució alcalina de sulfur per formar anions complexos i sulfur compost. Malgrat la seva baixa solubilitat en aigua, el cinabri presenta forts efectes

tòxics i secundaris perquè sovint conté un petit nombre de sals de mercuri solubles com el HgCl, que es troba habitualment en quantitats de 8–17 µg/g.

L'estabilitat química del cinabri li ha permès resistir la degradació i conservar el color en obres d'art i objectes decoratius al llarg de segles.

4. Pot cristal·litzar en dues formes diferents.



α -HgS (cinabri)

L'HgS es presenta en dues formes cristal·lines principals:

α -HgS (cinabri): estructura trigonal, grup espacial $P3_121$ o $P3_221$, amb coordinació quasi prismàtica de Hg per sis ions sulfur, estable a temperatura ambient. Aquesta fase és la responsable de la intensa coloració vermella.

β -HgS (metacinabri): estructura cúbica tipus blenda de zinc, grup espacial $F-43m$, amb coordinació tetraèdrica de Hg per quatre ions

sulfur. Aquesta fase, de color negre, és menys estable a temperatura ambient i apareix sota condicions extremes de temperatura i pressió. La transició entre α i β , que es dona a temperatures superiors als 344 °C, altera lleument la posició de la banda de gap i les propietats òptiques, demostrant la relació estreta entre estructura cristal·lina i comportament electrònic.



β -HgS (metacinabri)

5. El compost és un reservori natural del metall que el constitueix, mitjançant processos que alliberen vapors metàl·lics.

HgS és la principal mena d'on s'obté mercuri des de l'antiguitat. Mitjançant torrat controlat, el sulfur es descompon per alliberar Hg elemental en forma de vapor (Hg^0), deixant un residu de sulfur o òxids. Aquesta propietat ha estat clau en la història de l'extracció de mercuri i en la seva aplicació industrial. A la Xina ja s'obtenien grans quantitats de mercuri al segle VII aC o abans emprant aquesta metodologia.

Per a més informació:

- Liu, J.; Shi, J.-Z.; Yu, L.-M.; Goyer, R.A.; Waalkes, M.P. **Mercury in traditional medicines: Is cinnabar toxicologically similar to common mercurials?** *Exp. Biol. Med. (Maywood)*, **2008**, 233, 810–817.
- Emslie, S.D.; Silva, A.M.; Valera, A.; Vila, E.V.; Melo, L.; Curate, F.; Fidalgo, D.; Inácio, N.; Molina-Moreno, M.; Cambra-Moo, O.; González-Martín, A.; Barroso-Bermejo, R.; Montero-Artús, R.; García-Sanjuán, L.; **The Use and Abuse of Cinnabar in Late Neolithic and Copper Age Iberia.** *Int. J. Osteoarchaeol.* **2021** doi: 10.1002/oa.3056
- Guan, H.; Xu, Y.; Ma, C.; Zhao, D. **Pharmacology, Toxicology, and Rational Application of Cinnabar, Realgar, and Their Formulations.** *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine* **2022**, doi: 10.1155/2022/6369150
- Meiling, Z.; Yi, L.; Zhang, W. **Mercury and mercury-containing preparations: history of use, clinical applications, pharmacology, toxicology, and pharmacokinetics in traditional Chinese medicine.** *Front. Pharmacol.* **2022**, 13, 807807