

# QUÍMICA BÁSICA DEL MERCURIO

DANIEL MARTÍNEZ TROYA





*A mi padre,  
Como tantas veces*

## PRÓLOGO

A lo largo de los últimos años he estado analizando las posibilidades de emplear la química de los óxidos e hidróxidos de los metales de la primera serie de transición y postransición para mejorar la formación del alumnado a través de los laboratorios de las enseñanzas medias, donde trabajo como profesor de Física y Química. Este empeño no obstante, no es sino la excusa perfecta para seguir cacharreando en un laboratorio, más una pasión personal que una línea de investigación reglada, por lo que me puedo permitir el lujo de alterar a conveniencia el orden en el que estudio los metales, de introducir el mercurio antes de que haya concluido toda la primera serie, e incluso, a pesar del sacrilegio, referenciar como me plazca, colocando el año al final, justo antes de las páginas, al contrario de lo que señalan buena parte de las revistas y publicaciones estándar, aceptadas por todos, algo que en los tiempos que corren va perdiendo relevancia tras la creación del DOI, el *Digital Object Identifier*, que cada vez emplean más revistas y libros digitales. Pero en lo que a mí respecta, al menos intento atenerme a la máxima calidad que me permite el pequeño laboratorio de instituto donde trabajo, aquí en la sierra norte de Cádiz, entre montañas, aprovechando sobre todo el mes de julio para encerrarme y llevar a cabo muchas de las experiencias que he estado planificando a lo largo del año. Para mí resulta divertido y provechoso, y espero que sea también del interés de otros.

Hace tan solo unos cuantos meses, cuando comencé a realizar los experimentos correspondientes a la preparación de los óxidos de mercurio, no pensé que me iba a extender tanto con el metal, aunque entonces tuviese la feliz idea de aprovechar el mercurio para hacer de una tacada todos los experimentos que alguna vez quise hacer con él, pero que debido a su toxicidad, postergaba. Por supuesto no pensaba en la posibilidad de escribir un manual como este, en el que resumiera la química básica del elemento, por lo que a toro pasado, sigo un tanto sorprendido por tanto esfuerzo y dedicación sobrevenidos. Reconozco que este libro se me ha colado en mi orden de cosas de una forma intempestiva, lo que me ha obligado a dejar al lado más de un proyecto para poder terminar este. Es probable que la atracción que ejerce este metal líquido sobre mi interés sea fruto de la mezcla heterodoxa de mi formación, y que la alquimia, como filosofía, arte y pseudociencia, esté detrás de todo este trabajo científico, con sus taras innumerables, pero manipulándome con la habilidad del titiritero, anudándome las manos y los pensamientos de una manera irresistible, probablemente más por sus patrañas que por la parte ciertamente respetable y noble en la que la propia química hunde sus raíces inveteradas, perdiéndose en la roca madre de una cultura universal, estable, profunda y sorprendentemente común, sobre la que cada hombre y mujer pisa, firmemente, a pesar del suelo mutable y cambiante. Es el hado el que juega con los seres y los somete a sus caprichos.

Se mire como se mire, este trabajo ha sido para mí un placer y un tormento, porque a pesar de ser una química elemental y básica, que cualquiera puede acometer en un laboratorio simple, sin requerir toda una serie de inasequibles reactivos ni un aparataje caro e inasumible, que solo una institución específica puede adquirir y

mantener, muchas veces las reacciones previstas, simplemente no se producen, alguna mostrándose esquiva de forma recalcitrante, como si se empecinase adrede en fastidiarme los días, obligándome a reajustar el pH, a variar la temperatura o a cambiar de concentración uno u otro reactivo para acabar saliendo a regañadientes. Otras veces en cambio me sorprendieron por su rapidez, por la limpieza con la que se dieron, por la facilidad con la que los productos precipitaron o surgieron de la nada, a pesar de que en mi fuero interno me viese ya sosteniendo la cámara fotográfica con la mano, sacudiendo la cabeza de un lado a otro, temiendo contemplar de nuevo otro fracaso. En este manual se registran generalmente los éxitos, salvo una o dos reacciones que se han quedado a medio caballo entre lo que deseaba y lo que me temía, y que considerándolas con buena voluntad, creo que aportan más dentro de este manual que fuera. Esto puede hacer pensar que estas reacciones salen de una manera limpia, fácil, sin mayor dificultad que la de mezclar los reactivos y echar las fotos pulsando el botón un par de veces. Lo cierto es que he repetido buena parte de los experimentos varias veces, fotografiando continuamente los resultados, e inspeccionando posteriormente cada imagen para ver cuál de ellas representaría mejor el proceso o era estéticamente relevante. Este último argumento, el de la belleza de las imágenes, es esencial para mí, dado que la bibliografía de la Química, ya sea básica o avanzada, carece de forma casi absoluta de lo que es un corpus de imágenes que permita reconocer compuestos o hacer un seguimiento real de tantos procesos como existen, al menos de aquellos que presentan cambios de color, de textura o de alguna cualidad que sea reseñable a través de una buena fotografía. Y no es que mis fotografías sean particularmente buenas, pues ni mi cámara, una pobre Canon Powershot SX510 HS que carece incluso de archivos RAW, ni mi técnica, van más allá de tratar de captar las imágenes con los colores más realistas posibles, habiendo corregido a través de Photoshop aquellas que en la pantalla de mi ordenador cambiaban ostensiblemente respecto a lo que yo había visto en la realidad.

La idea que alienta mi trabajo es la de mantenerme conectado a una química real, viva, siempre desafiante a pesar de ser bien conocida, pero que mantiene ese rostro cambiante de las criaturas hermosas y fieras, que se dejan acariciar a veces, con mimo, mientras amenazan más tarde con devorar un brazo con sus dientes, manteniéndonos mientras introducimos los dedos por entre su pelo enrevesado, en ese vilo contenido que se tensa y afila de la misma manera que lo hace una cuerda del violín en sus agudos, capaz de quebrarse en cualquier instante, aspirando tozuda a penetrar el infinito. Es la metáfora de la voluntad por saber a toda ultranza, válida para cualquiera de nosotros en sus quehaceres, y que nos hace arremangarnos a pesar de la edad, del cansancio y de ser conscientes de la invisibilidad e insignificancia de nuestro trabajo. Ese quizás es el descaro o la grandeza de quien siendo un químico de escuela, osa pasearse a hurtadillas por sendas consagradas a titanes.

*Olvera, noviembre de 2021*

# ÍNDICE

1 LA SINGULARIDAD DEL MERCURIO	1
1.1 El mercurio y sus propiedades diferenciales	1
1.1.1 <b>Introducción</b>	1
1.1.1 <b>Los electrones del mercurio y sus orbitales</b>	1
1.1.1.1 <i>Enfoque teórico acerca de las particularidades del mercurio</i>	1
1.1.1.1.1 Los efectos relativista	2
1.1.1.1.2 Efecto del par inerte	6
1.1.1.1.3 Contracción lantánida	6
1.1.2 <b>Fenómenos donde resulta apreciable el efecto de la relatividad en el Hg</b>	7
1.1.2.1 <i>Características electrónicas del mercurio como metal de postransición</i>	7
1.1.2.2 <i>El tipo de enlace del mercurio: grado de covalencia e ionicidad</i>	8
1.1.2.3 <i>El color de los compuestos del mercurio: Bandas de transferencia de carga</i>	9
1.1.2.4 <i>La predilección del mercurio por un número de coordinación de 2</i>	11
1.1.2.5 <i>El efecto del par inerte en el mercurio y su nobleza</i>	12
1.1.2.6 <i>La estabilidad del <math>\text{Hg}_2^{+2}</math></i>	14
1.1.2.7 <i>La baja temperatura de fusión del mercurio</i>	18
1.2 Las características físicas del mercurio	19
1.2.1 <b>Introducción</b>	19
1.2.1.1 <i>El color</i>	20
1.2.1.2 <i>La densidad y la tensión superficial</i>	20
1.2.1.3 <i>Viscosidad</i>	21
1.2.1.4 <i>Solubilidad</i>	21
1.2.1.5 <i>Punto de fusión y de ebullición. Presión de vapor. Punto crítico y Punto triple</i>	22
1.2.1.6 <i>Calor específico, calores latentes y entropía del mercurio</i>	23
1.2.1.7 <i>Conducción de calor y eléctrica</i>	24
1.2.1.8 <i>Dilatación térmica</i>	25
1.2.1.9 <i>Amalgamas</i>	26
1.2.1.10 <i>Isótopos</i>	27
1.3 Características químicas del mercurio	27
1.3.1 <b>Introducción</b>	27
1.3.2 <b>Magnitudes periódicas</b>	28
1.3.2.1 <i>Los potencias le ionización y las valencias del mercurio</i>	28
1.3.2.2 <i>Afinidad electrónica</i>	30
1.3.2.3 <i>Electronegatividad del mercurio</i>	31
1.3.3 <b>Estructuras en los compuestos de mercurio</b>	32
1.3.3.1 <i>Estructura en estado sólido del <math>\text{Hg}^0</math> y en los complejos en disolución</i>	32
1.3.3.2 <i>Policationes en el mercurio</i>	34
1.3.4 <b>Las características del mercurio en las reacciones clásicas de la química</b>	34
1.3.4.1 <i>Comportamiento ácido-base del mercurio</i>	35
1.3.4.2 <i>Óxido-reducción de los dos cationes del mercurio</i>	38
1.4 Tabla resumen de los datos físico-químicos del mercurio	40
2 LA EXPLOTACIÓN DEL MERCURIO	41
2.1 El mercurio en la corteza terrestre	41
2.1.1 <b>Principales menas del mercurio</b>	41
2.1.1.1 <i>Menas del mercurio y sus yacimientos</i>	41

2.1.1.2 <i>El mercurio en la corteza terrestre</i>	43
2.1.2 <b>Evolución de la extracción de mercurio en la historia</b>	43
3 UNA NOTA SOBRE EL NOMBRE DEL MERCURIO	45
4 LA UTILIDAD DEL MERCURIO	46
4.1 Usos históricos pero no científicos del mercurio	46
4.1.1 <b>Introducción</b>	46
4.1.2 <b>El mercurio y la medicina</b>	46
4.1.2.1 <i>El mercurio como portador de vida</i>	46
4.1.2.2 <i>El mercurio como medicamento</i>	48
4.1.3 <b>El complejo papel del mercurio en la alquimia</b>	49
4.2 Usos históricos científicos del mercurio	50
4.2.1 <b>Introducción</b>	50
4.2.2 <b>Extracción de oro y plata</b>	50
4.2.3 <b>Espejos de mercurio</b>	52
4.2.4 <b>Pinturas especiales anticorrosión</b>	52
4.2.5 <b>Instrumental de medida y de laboratorio</b>	54
4.2.6 <b>El mercurio en los productos farmacéutico</b>	55
4.2.7 <b>El mercurio en la elaboración de sombreros</b>	56
4.2.8 <b>Las lámparas de vapor de mercurio</b>	57
4.2.9 <b>Baterías de mercurio</b>	58
4.2.10 <b>Amalgamas dentales</b>	60
4.2.11 <b>El dorado de metales</b>	61
4.2.12 <b>El reductor de Jones</b>	62
5 REACCIONES DEL MERCURIO	63
5.1 Generalidades del $\text{Hg}^0$ , $\text{Hg}_2^{+2}$ y $\text{Hg}^{+2}$	63
5.1.1 <b>Introducción</b>	63
5.1.2 <b>Relación entre el <math>\text{Hg}_2^{+2}</math>, el <math>\text{Hg}^{+2}</math> y el <math>\text{Hg}^0</math></b>	63
5.1.2.1 <i>Existencia del <math>\text{Hg}_2^{+2}</math></i>	63
5.1.2.2 <i>Equilibrio entre el <math>\text{Hg}_2^{+2}</math> y el <math>\text{Hg}^{+2}</math></i>	65
5.1.2.3 <i>La desproporción forzada del <math>\text{Hg}_2^{+2}</math> ante ligandos y precipitantes del <math>\text{Hg}^{+2}</math></i>	67
5.2 Química de los compuestos del Hg (I)	68
5.2.1 <b>Introducción</b>	68
5.2.2 <b>El acuocomplejo de Hg (I)</b>	68
5.2.3 <b>Óxido de mercurio (I) e hidróxido de mercurio (I)</b>	68
5.2.4 <b>Formación de oxosales de Hg (I)</b>	70
5.2.4.1 Perclorato de mercurio (I)	70
5.2.4.2 Carbonato de mercurio (I)	70
5.2.4.3 Nitrato de mercurio (I)	71
5.2.4.4 Sulfato de mercurio (I)	72
5.2.4.5 Cromato de mercurio (I)	72
5.2.4.6 Ortoarseniato de mercurio (I)	73
5.2.4.7 Otras sales oxoácidas del mercurio (I)	73
5.2.5 <b>Haluros de Hg (I)</b>	74
5.2.5.1 Fluoruro de mercurio (I)	74
5.2.5.2 Cloruro de mercurio (I)	74

5.2.5.3 Bromuro de mercurio (I)	77
5.2.5.4 Yoduro de mercurio (I)	77
5.2.6 <b>Otras sales del mercurio (I)</b>	79
5.2.6.1 Tiocianato de mercurio (I)	79
5.2.6.2 Hexacianoferrato (II) de mercurio (I) y hexacianoferrato (III) de mercurio (I)	79
5.2.6.3 Reacción con cianuro	80
5.2.6.4 Oxalato de mercurio (I)	80
5.2.6.5 Reacción del mercurio (I) con amoníaco	81
5.2.6.6 Reacción entre el sulfuro y el $\text{Hg}_2^{+2}$ para dar sulfuro de mercurio (II)	81
5.3 Química de los compuestos del Hg (II)	82
5.3.1 <b>Introducción</b>	82
5.3.2 <b>El acuocomplejo de Hg (II)</b>	82
5.3.3 <b>Óxido de mercurio (II), hidróxido de mercurio (II) y su peróxido</b>	83
5.3.3.1 Características del HgO	83
5.3.3.2 Características del $\text{Hg}(\text{OH})_2$	86
5.3.3.3 Las reacciones del HgO	87
5.3.3.4 El peróxido de mercurio (II)	90
5.3.3 <b>Formación de oxosales de Hg (II)</b>	90
5.3.3.1 Perclorato de mercurio (II)	90
5.3.3.2 Carbonato de mercurio (II)	91
5.3.3.3 Nitrato de mercurio (II)	92
5.3.3.4 Sulfuro de mercurio (II)	93
5.3.3.5 Cromato de mercurio (II)	94
5.3.3.6 Fosfato de mercurio (II)	95
5.3.3.7 Otras sales oxoácidas del mercurio (II)	96
5.3.4 <b>Haluros de Hg (II)</b>	97
5.3.4.1 Fluoruro de mercurio (II)	97
5.3.4.2 Cloruro de mercurio (II)	98
5.3.4.3 Bromuro de mercurio (II)	102
5.3.4.4 Yoduro de mercurio (II)	104
5.3.4.5 Haluros mixtos del $\text{Hg}^{+2}$	107
5.3.5 <b>Otros sales del mercurio (II)</b>	108
5.3.5.1 Acetato de mercurio (II)	108
5.3.5.2 Tiocianato de mercurio (II)	109
5.3.5.3 Cianuro de mercurio (II)	110
5.3.5.4 Oxalato de mercurio (II)	112
5.3.5.5 Fulminato de mercurio (II)	113
5.3.5.6 Sulfuro de mercurio (II)	114
5.3.6 <b>El enlace Hg-N en los compuestos de <math>\text{Hg}^{+2}</math></b>	117
6 QUÍMICA ANALÍTICA DEL $\text{Hg}^0$ , $\text{Hg}_2^{+2}$ y $\text{Hg}^{+2}$	118
6.1 Análisis cualitativo	118
6.1.1 <b>Detección general de mercurio en una muestra</b>	118
6.1.2 <b>Detección cualitativa de <math>\text{Hg}^{+2}</math> y <math>\text{Hg}_2^{+2}</math> mediante cobre</b>	119
6.1.3 <b>Método específico para detectar el <math>\text{Hg}_2^{+2}</math> con nitrito de sodio</b>	120
6.1.4 <b>Método específico para detectar el <math>\text{Hg}^{+2}</math></b>	120
6.1.5 <b>Métodos para detectar el <math>\text{Hg}^{+2}</math> parcialmente específicos con compuestos de N</b>	120
6.1.6 <b>Reacción con el yoduro de cobre (I)</b>	122



6.1.7 Reconocimiento a la llama	122
6.2 Métodos de separación	122
6.2.1 Separación del Hg en la marcha analítica del carbonato	122
6.2.1.1 <i>Como Hg<sup>+2</sup></i>	122
6.2.1.2 <i>Como Hg<sup>+2</sup></i>	123
6.2.1.3 <i>Como Hg<sup>+2</sup> protegido como HgI<sub>4</sub><sup>-2</sup> o como Hg(SCN)<sub>4</sub><sup>-2</sup></i>	123
6.2.2 Separación del mercurio en la marcha del sulfhídrico	124
6.3 Análisis cuantitativo	124
6.3.1 <b>Determinación cuantitativa del mercurio total en una muestra</b>	124
6.3.2 <b>Determinación de Hg<sup>+2</sup> en el sulfuro de mercurio (II)</b>	126
6.3.3 <b>Determinación de mercurio como Hg<sub>5</sub>(IO<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b>	126
7 LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DEL Hg	127
7.1 Con el mercurio (I)	127
7.2 Con el mercurio (II)	128
7.2.1 <b>Los complejos de coordinación del Hg<sup>+2</sup> con halógenos y pseudohalógenos</b>	130
7.2.2 <b>Compuestos de coordinación con oxoiones</b>	131
7.2.3 <b>Complejos de coordinación del Hg<sup>+2</sup> con el P, el S y el N</b>	132
7.2.4 <b>Complejos del mercurio con otros metales, conectados por puentes</b>	135
7.2.5 <b>Complejos con otros metales con enlace metal-metal</b>	136
8 LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DEL MERCURIO	137
8.1 Para el mercurio (I)	137
8.2 Para el mercurio (II)	137
8.2.1 <b>Características físicas de los compuestos de organomercurio</b>	138
8.3 Tipos, síntesis y reacciones de los organomercurios	139
8.3.1 <b>Alquilalquilmercurio y dimetilmercurio</b>	139
8.3.2 <b>Arilmercurio</b>	140
8.3.3 <b>Otras reacciones de síntesis de interés</b>	141
8.3.4 <b>Las reacciones organometálicas del Hg<sup>+2</sup></b>	141
9 LOS PELIGROS DEL MERCURIO	142
9.1 Toxicidad del mercurio	142
9.1.1 <b>Introducción</b>	142
9.1.2 <b>Efectos de la ingestión del mercurio líquido</b>	143
9.1.3 <b>Efectos de la inhalación de mercurio</b>	143
9.1.4 <b>Efectos del mercurio inorgánico</b>	144
9.1.5 <b>Efectos del mercurio orgánico</b>	144
9.1.6 <b>Síntomas de intoxicación por mercurio</b>	146
9.2 La catástrofe de Minamata	146
9.2.1 <b>Los compuestos de organomercurio en la catástrofe de Minamata</b>	148
9.2.2 <b>El convenio de Minamata</b>	149
A. Bibliografía	150
10 LOS ÓXIDOS DEL MERCURIO	160
10.1 Una curiosidad inadecuada para las enseñanzas medias	160
10.1.2 <b>Introducción</b>	160
10.2 Descripción de la actividad	161

10.3 Desarrollo de la actividad	162
10.3.1 <b>Disolución en medio ácido concentrado del mercurio</b>	162
10.3.2 <b>Disolución con exceso de mercurio en medio ácido</b>	169
10.3.3 <b>Sobre la existencia del óxido de mercurio (I)</b>	170
10.3.4 <b>Sobre la existencia del hidróxido de mercurio (II)</b>	180
10.3.5 <b>El óxido de mercurio (II)</b>	181
10.3.6 <b>Síntesis del peróxido de mercurio (II)</b>	189
10.3.7 <b>Reducción de mercurio (I) a mercurio con hierro</b>	194
10.3.8 <b>Reducción de mercurio (II) a mercurio (I) o mercurio metálico</b>	199
10.3.9 <b>Desproporción del mercurio (I)</b>	205
10.3.10 <b>Oxidación del mercurio (I) a mercurio (II)</b>	206
10.4 Conclusiones sobre la química de los óxidos de mercurio	212
B. Bibliografía	213
11 LOS PRECIPITADOS DEL MERCURIO	214
11.1 Introducción	214
11.2 Descripción de la actividad	214
11.3 Precipitados del dímero del mercurio (I)	216
11.3.1 <b>El problema de la desproporción del dímero de mercurio (I)</b>	216
11.3.2 <b>Formación del calomelanos o <math>\text{Hg}_2\text{Cl}_2</math></b>	218
11.3.3 <b>Precipitación del <math>\text{Hg}_2\text{I}_2</math></b>	224
11.3.4 <b>Precipitación del <math>\text{Hg}_2(\text{SCN})_2</math></b>	229
11.3.5 <b>Precipitación del <math>\text{Hg}_2\text{CO}_3</math></b>	232
11.3.6 <b>Formación del <math>\text{Hg}_2\text{CrO}_4</math> a partir del cromato</b>	240
11.3.7 <b>La precipitación de <math>\text{Hg}_2^{+2}</math> y <math>\text{Hg}^{+2}</math> con ferrocianuro y ferricianuro de potasio</b>	247
11.3.8 <b>Reacción del mercurio (I) con el amoniaco</b>	267
11.3.9 <b>Obtención de <math>(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2</math> a partir de oropimente</b>	269
11.3.10 <b>Precipitación del <math>\text{Hg}_2\text{S}</math> o del <math>\text{HgS}</math> a partir del <math>\text{Hg}_2^{+2}</math></b>	276
11.3.11 <b>Precipitación del <math>\text{Hg}_2\text{Br}_2</math></b>	278
11.3.11.1 <i>Descomposición térmica del <math>\text{Hg}_2\text{Br}_2</math></i>	281
11.4 Precipitados para el catión de mercurio (II)	282
11.4.1 <b>Formación del precipitado del <math>\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}</math></b>	282
11.4.2 <b>Reacción de precipitación del <math>\text{Hg}^{+2}</math> con el carbonato</b>	285
11.4.3 <b>Precipitación del <math>\text{Hg}^{+2}</math> con el anión yoduro</b>	287
11.4.3.1 <i>Formación del <math>\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]</math></i>	293
11.4.4 <b>Precipitación del <math>\text{HgCrO}_4</math></b>	299
11.4.5 <b>Reacción de precipitación con el grupo fosfato</b>	302
11.4.6 <b>Precipitación del sulfuro de mercurio (II)</b>	305
11.4.7 <b>Formación del oxalato de mercurio (II)</b>	305
11.4.8 <b>Precipitación del bromuro de mercurio (II)</b>	307
11.5 Conclusiones	314
C. Bibliografía	315
12 QUÍMICA RECREATIVA DEL MERCURIO	317
12.1 Introducción	317
12.2 Descripción de las actividades	318
12.3 La serpiente de faraón	319
12.3.1 <b>Elaboración del <math>\text{Hg}(\text{SCN})_2</math> a partir de <math>\text{Hg}^{+2}</math> y sulfocianuro de potasio</b>	320

12.3.2 Preparación de las pastillas de tiocianato de mercurio (II)	322
12.3.3 La descomposición térmica del tiocianato de mercurio (II)	323
12.4 Síntesis del fulminato de mercurio	327
12.4.1 Introducción y fundamento teórico	327
12.4.2 Preparación de las disoluciones de partida de mercurio (II) y alcohol etílico	329
12.4.3 Mezcla y reacción	330
12.5 El corazón de mercurio	333
12.5.1 Introducción	333
12.5.2 La hipótesis del grupo de Keizer	333
12.5.3 La preparación de la experiencia según D. Avnir	335
12.5.4 Mi experimento en imágenes	335
12.6 Amalgamas de mercurio	339
12.6.1 Amalgama del mercurio con aluminio	339
12.6.2 La amalgama de mercurio y cobre	343
12.7 Conclusiones	346
D. Bibliografía	346
13 LA QUÍMICA DEL SULFURO DE MERCURIO	348
13.1 Introducción	348
13.2 Resumen general del tema	348
13.3 El mineral cinabrio	349
13.3.1 Acerca del nombre del mineral	349
13.3.2 Características del mineral	353
13.3.3 Variedades de cinabrio y polimorfismo	355
13.3.4 Otras características del mineral	355
13.3.5 Características Geológicas de los yacimientos	356
13.3.6 Los yacimientos históricos	357
13.4 Importancia histórica del cinabrio	361
13.4.1 Uso ritual en la Iberia del Cuarto Milenio a.C.	361
13.4.2 Un pigmento de importancia para el simbolismo de poder en las Cícladas	362
13.4.3 La pintura más preciada para las paredes de Grecia y Roma	363
13.4.4 El oscurecimiento de las pinturas hechas con polvo de cinabrio	364
13.4.5 El cinabrio en la cultura precolombina	368
13.4.6 El cinabrio en el mueble, artes menores y en la pintura	370
13.4.7 El HgS como pigmento fundamental en la elaboración de tintas medievales	378
13.4.8 El cinabrio: un medicamento y elixir de larga vida en India	380
13.4.9 China como la cuna de la alquimia en la búsqueda de la inmortalidad	382
13.4.10 El cinabrio y la Alquimia	384
13.5 Síntesis del sulfuro de mercurio (II) en el laboratorio	386
13.5.1 Introducción	386
13.5.2 Síntesis del $\alpha$ -HgS en disolución acuosa a partir de una disolución de $\text{Hg}_2^{+2}$	387
13.5.2.1 <i>Formación del FeS para después obtener <math>\text{H}_2\text{S}</math> gaseoso</i>	387
13.5.2.2 <i>Obtención del <math>\text{H}_2\text{S}</math> gaseoso</i>	389
13.5.2.3 <i>Síntesis del HgS rojo</i>	390
13.5.3 Síntesis del $\beta$ -HgS a partir de $\text{Hg}_2^{+2}$	395
13.5.4 Formación de sales dobles a partir de $\text{Hg}^{+2}$	398
13.5.5 Formación de $\alpha$ -HgS por calentamiento de Hg y S en un crisol	408
13.5.6 Formación de $\beta$ -HgS por burbujeo de $\text{H}_2\text{S}$ en una disolución de $\text{Hg}^{+2}$	419

13.5.7 <b>Obtención de <math>\beta</math>-HgS por adición de <math>\text{Na}_2\text{S}</math> en disolución</b>	421
13.5.8 <b>Formación de <math>\beta</math>-HgS por mezcla mecánica de mercurio y azufre</b>	423
13.6 <b>Conversión entre las fases del sulfuro de mercurio (II)</b>	426
13.6.1 <b>De <math>\alpha</math>-HgS rojo a <math>\beta</math>-HgS negro</b>	426
13.6.2 <b>De <math>\beta</math>-HgS negro a <math>\alpha</math>-HgS rojo</b>	428
13.6.2.1 <i>Vía seca</i>	428
13.6.2.2 <i>Descomposición térmica del HgS</i>	432
13.6.2.3 <i>Vía húmeda</i>	435
13.7 <b>Reacciones del sulfuro de mercurio (II)</b>	439
13.7.1 <b>Descomposición térmica del HgS y obtención de Hg metálico</b>	439
13.7.2 <b>Disolución del cinabrio en agua regia</b>	443
13.7.3 <b>Disolución de metacinabrio en una disolución alcalina con sulfuros</b>	446
13.7.4 <b>Formación del tiomercuriato de sodio</b>	448
13.7.5 <b>Reacción entre HgS y Fe</b>	449
13.8 <b>Elaboración de pintura roja según una receta medieval</b>	453
13.8.1 <b>Introducción</b>	453
13.8.2 <b>Preparación del polvo de cinabrio</b>	454
13.9 <b>Conclusiones</b>	463
E. <b>Biblioteca</b>	464
14 <b>RECUPERACIÓN Y LIMPIEZA DEL MERCURIO</b>	469
14.1 <b>Introducción</b>	469
14.2 <b>Recuperación del mercurio</b>	470
14.2.1 <b>Retiramos el mercurio de los barómetros</b>	470
14.2.2 <b>Empleamos azufre para retirar las bolitas de menor tamaño</b>	473
14.2.3 <b>Limpieza del mercurio</b>	474
14.3 <b>El mercurio catiónico</b>	481
14.4 <b>Conclusiones</b>	482
F. <b>Bibliografía</b>	483

# 1. LA SINGULARIDAD DEL MERCURIO

## EL MERCURIO Y SUS PROPIEDADES DIFERENCIALES

### Introducción

El mercurio es un metal diferente ya a primera vista, sobre todo porque su baja temperatura de fusión hace que sea líquido en las condiciones ambientales más habituales. La idea de «metal líquido» es tan paradójica que, de alguna manera, se nos presenta como una curiosa paradoja en nuestra imaginación, porque la idea de un metal líquido va inherentemente unida a un hierro colado, fundido, que fluye con la viscosidad de una jalea densa, siempre a unas temperaturas que abrasan los pulmones al primer resuello. Y sin embargo, el mercurio



fluye con una vivacidad extraña, como si en su interior tuviera resortes que lo restringen o empujan en su movimiento, sobre todo cada vez que rebota. Recuerdo la vez en que se nos rompió un termómetro en casa, siendo yo un crío, y las bolitas del mercurio corrían sobre el suelo de losa como si estuvieran animadas por una fuerza adicional que las llevaba a desaparecer por debajo del sofá o de la mesa donde estaba el televisor. Hoy semejante despropósito me hubiera causado pavor por la toxicidad del metal, probablemente hubiera reusado mantener un termómetro de mercurio en casa, por si acaso se rompiese y tuviera que vivir con la obsesión de estar respirándolo continuamente, sin poder hacer otra cosa que abrir las ventanas. Como ocurre con tantas cosas en la vida, la belleza propia del mercurio encierra una gran parte de su peligrosidad, de su veneno.

### Los electrones del mercurio y sus orbitales

#### *Enfoque teórico acerca de las particularidades del mercurio*

El mercurio es un elemento que se acomoda a las tendencias generales del resto de los elementos, que se explican por su posición en la tabla periódica, características que comentaré más adelante, pero también presenta una serie de irregularidades que no son explicables si atendemos solo a esas tendencias generales. Por ello es importante que, antes de analizar las características del mercurio como elemento, tengamos en cuenta qué efectos de interés podemos aducir a la hora de explicar el comportamiento diferencial del mercurio, así como de otros elementos pesados de las series de transición como puede ser el caso del oro.

Tradicionalmente se ha usado el «efecto del par inerte» y de la «contracción lantánida» para justificar estas diferencias, y en gran medida, yo he seguido respetando esa tradición en este libro, porque no solo es plausible sino que conceptualmente es muy

sencillo. Sin embargo, ambos fenómenos se pueden a su vez relacionar con un concepto fundamental, más general incluso, el de los «efectos relativistas», que son particularmente intensos en los metales pesados como el Au y el Hg. En este sentido los efectos relativistas engloban y explican tanto el efecto del par inerte como la contracción lantánida. Por ello explicar las particularidades del mercurio a través del efecto del par inerte o de la contracción, nos remite a los efectos relativistas. Es necesario por tanto tener en cuenta, al menos de forma somera, cuáles son estos efectos relativistas y por qué son tan importantes en los metales pesados. De cualquier forma yo usaré un efecto u otro, a la hora de explicar los conceptos, a conveniencia, según me parezca más claro, pero hay que considerar que la explicación más profunda y general es la que considera dichos efectos relativistas, y no las explicaciones tradicionales que son consecuencias de los mismos, aunque que eso sí, facilitan mucho la interpretación superficial de los fenómenos observados.

#### a) Los efectos relativistas

Los efectos relativistas se basan en considerar que la velocidad de un electrón afecta a su masa, de manera que si la velocidad de la partícula se acerca a la de la luz su masa relativista sube mucho y eso tiene consecuencias en el tamaño orbital, que se contrae (al aumentar la masa, el radio de giro disminuye). La ecuación que relaciona ambas masas se emplea incluso en Bachillerato, por lo que es curioso que la explicación relativista no haya llegado todavía a la mayor parte de los manuales de Química, como dice Lars J. Norrby en su excelente artículo, del cual tomo gran parte de las explicaciones y, por supuesto, toda esta discusión<sup>1</sup>.

$$m_{relativista} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

La velocidad  $v$  es la velocidad del electrón en el orbital correspondiente y como indica Norrby, Bohr calculó la relación entre esa velocidad para un electrón 1s y el número atómico  $Z$ . La velocidad en realidad sería la velocidad radial promedio.

$$v \cong c \cdot \frac{Z}{137}$$

Por lo que para el Hg con  $Z = 80$  la velocidad del electrón quedaría en torno al 58% de la velocidad de la luz. Eso significa que los electrones del 1s del mercurio estarían girando a una velocidad de algo más de la mitad de la velocidad de la luz, lo que implica un fuerte incremento en su masa, un 23% más, que tiene repercusiones en el tamaño del orbital  $a_0^*$  (radio de Bohr con efectos relativistas) que se contrae un 23%, algo que no se considera en razonamientos no relativistas, con el valor  $a_0$  tradicional.

$$a_0^* = \frac{\hbar^2}{m_{relativista} \cdot e^2} = \frac{\hbar^2}{1.23m_0 \cdot e^2} = \frac{a_0}{1.23}$$

<sup>1</sup> Norrby, L.J., *Why is Mercury Liquid?*, *Journal of Chemical Education*, 68, 2, 1991, pp. 110-113. <https://www.physics.rutgers.edu/grad/601/CM2019/ed068p110.pdf>

Esto ocurre igualmente para los orbitales s y p de niveles superiores de energía, y es muy intenso para el nivel 6s, que es el de la capa de valencia del Hg, que tiene una configuración electrónica de  $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6d^{10} 4s^2p^6d^{10}f^{14} 5s^2p^6d^{10} 6s^2$ . Por tanto los orbitales del 6s son de menor tamaño y extensión que lo que se esperaría, precisamente por la velocidad tan alta de sus dos electrones.

Esta disminución de energía que se produce en los orbitales s y p, se traduce en un aumento de energía para los d y f. Es una desestabilización que se produce como consecuencia de la estabilización del s y el p, muy semejante a lo que ocurre con los orbitales d en la Teoría del Campo del Ligando o en la Teoría del Campo del Cristal, donde la energía global de estabilización de unos supone la de desestabilización de los otros, aunque de naturaleza distinta, sumado en conjunto siempre cero. Así mientras los orbitales s y p se contraen y se estabilizan (disminuyendo su energía), los f y los d se extienden más allá de lo esperado y se desestabilizan (aumentando su energía). En el caso de los orbitales de la capa de valencia del Hg lo que ocurre es que el orbital 6s es menor de lo esperado y es menos reactivo (al tener sus electrones menos energía), mientras que los orbitales 5d son más extensos y tienen más energía de la esperada, llegando incluso a poder solapar con el 6s, permitiendo plantear la existencia de híbridos de tipo  $sd_z^2$  como la Teoría de Enlace de Valencia propone para el Hg en algunos compuestos de organomercurio. Esta situación permitirá explicar la mayor parte de los fenómenos anómalos del mercurio como veremos ahora.

El análisis es en realidad más complejo<sup>2</sup> si se quiere estudiar a través de los términos espectrales, que es lo apropiado para átomos polielectrónicos. Cuando tenemos átomos monoeléctricos podemos usar los orbitales que se deducen de la ecuación de onda de Schrödinger aplicada al átomo de H y seguir considerando la estructura típica en s, p, d y f dado que no hay interacciones entre electrones. Sin embargo cuando tenemos átomos polielectrónicos, hay interacciones energéticas entre los electrones que debemos considerar, como las energías de acoplamiento electrón-electrón (cuando dos electrones se colocan en el mismo orbital y hay que vencer una energía de repulsión eléctrica) y la distancia energética relativa entre un nivel y el siguiente, que determinará si un electrón se acopla o salta al siguiente nivel. Estos análisis están detrás de las conocidas reglas de Hund y consideran las interacciones entre los espines electrónicos  $s$  y los momentos angulares de los electrones  $l$ , es decir el acoplamiento espín-órbita o acoplamiento de Russell-Saunders. En estos átomos polielectrónicos no deberíamos por tanto hablar de orbitales s, p, d o f, sino de términos espectrales  $^{2S+1}L_J$  que tienen en consideración el número de microestados posibles (es decir, todas las posibilidades que tenemos de colocar los electrones en los orbitales correspondientes) donde  $2S+1$  es la multiplicidad del término,  $L$  es el momento angular total y  $J = S+L$  el acoplamiento espín-órbita conjunto. Para el  $6s^2$  del Hg se tendría un término espectroscópico  $^{2S+1}L_J$  de  $^1S_0$  que significa que solo hay una forma de colocar los electrones (singlete) y que las interacciones espín-órbita no afectan a la hora de analizar la estructura energética del término. Esto es importante pues, al aplicar un campo electromagnético (como ocurre en

---

<sup>2</sup> Housecroft, C.E., Sharpe, A.G., *Inorganic Chemistry*, Segunda Edición, Pearson, Harlow, 2005, p.572.

la Teoría del campo del Cristal o del Campo del Ligando), el término no se separaría en subniveles electrónicos. En este caso  $S = \sum m_{s_i}$  y como hay dos electrones en el  $6s$ , uno será  $+1/2$  y otro  $-1/2$ , de ahí que  $S = 0$ . Para  $L = \sum m_{l_i}$  tenemos lo mismo, con un número cuántico secundario o angular de  $l = 0$  (al ser el orbital de tipo  $s$ ) que implica un solo valor del número cuántico magnético  $m_l = 0$ , por lo que el sumatorio será  $L = 0$ . El cálculo de  $J = S + L = 0$  es inmediato. Si vemos, las estructuras electrónicas correspondientes a capas cerradas del tipo  $ns^2$  o  $ns^2 p^6$  no contribuyen y pueden obviarse a la hora de estudiar los términos, de ahí que tenga sentido centrarse en la capa de valencia.

El problema del Hg es que el acoplamiento de Russell-Saunders no es muy apropiado para analizar su estructura de niveles y no logra definir bien la energía a la que quedan dichos niveles, debido a que las interacciones espín-órbita individuales son tan intensas o más que las interacciones globales entre espines y momentos angulares electrónicos, de ahí que se calculen primero las interacciones espín-órbita para los electrones individuales, tal que se define un momento angular total para cada electrón del mercurio  $j_i = m_{s_i} + m_{l_i}$  y a partir de ahí se calcule  $J = \sum j_i$  para pasar a definir los nuevos términos<sup>3</sup>. Así ese término  $^1S_0$  con degeneración 1 que tendríamos para el  $6s^2$  del Hg (la degeneración se puede calcular como  $2J+1$  y nos permite saber los niveles diferentes en energía en los que se rompería el término original al exponerse a un campo magnético) varía sustancialmente al considerar las interacciones  $j-j$ , disminuyendo su energía, como veremos a continuación.

Para  $6s^2$  tenemos  $l_1 = 0$  y  $s_1 = 1/2$ , con  $ml_1 = 0$  y  $ms_1 = +1/2$  para el 1<sup>er</sup> electrón. Mientras que para el 2<sup>o</sup> electrón tenemos  $l_2 = 0$  y  $s_2 = 1/2$ , con  $ml_2 = 0$  y  $ms_2 = -1/2$ . El valor de  $j_1 = |ml_1 + ms_1| = |0 + 1/2| = 1/2$  y  $j_2 = |ml_2 + ms_2| = |0 - 1/2| = 1/2$ . Al calcular el valor de  $J = \sum j_i$  tenemos  $J = 1/2 + 1/2 = 1$ , por lo que los valores de  $J$  podrán ser 0 y 1 (los posibles valores de  $J$  van desde  $j_1 + j_2$  hasta  $|j_1 - j_2|$  variando de uno en uno). Consecuentemente el término  $j-j$  para los electrones del  $6s^2$  sería  $(1/2, 1/2)_J$  según la notación  $(j_1, j_2)_J$  y se desdoblaría por tanto en  $(1/2, 1/2)_0$  (de menor energía) y  $(1/2, 1/2)_1$  (de mayor energía). No obstante, al partir de electrones equivalentes, los nuevos términos deben respetar las reglas de Pauli, que indican que los valores permitidos de  $J$  son los pares o cero, por lo que  $(1/2, 1/2)_1$  está prohibido. Los dos electrones del  $6s^2$  irían así al término  $(1/2, 1/2)_0$  que al tener menos energía justifica que los electrones sean menos reactivos y más internos de lo que cabría esperar (es el análogo a decir que el  $6s$  se ha contraído). Debido a la relación existente entre los términos espectrales definidos por el acoplamiento de Russell-Saunders y los términos espectrales del acoplamiento  $j-j$ , se pueden usar las mismas letras incluso, dado que hay correspondencia. Esto se ve muy bien en un diagrama de correlación entre los términos de Russell-Saunders y los términos del acoplamiento  $j-j$ , donde a medida que aumenta  $Z$  el  $^1S_0$  desciende en energía hasta llegar a un  $(1/2, 1/2)_0$  que se encuentra en el punto mínimo de energía

<sup>3</sup> Pérez-Jiménez, A.J., Apuntes de la Asignatura Química Física II, Átomos polieletrónicos (tema 9), Universidad de Alicante, p.27.  
[https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/17492/1/qfii\\_9\\_h.pdf](https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/17492/1/qfii_9_h.pdf)



cuando las interacciones espín-órbita individuales son puras. En realidad nunca vamos a tener esto último y el mercurio se encontrará en algún punto entre ambos extremos<sup>4</sup>, más cerca no obstante del término espectral  $(1/2,1/2)_0$  que del  $^1S_0$ . De la misma manera se puede hacer para los electrones de otros orbitales<sup>5</sup>.

De forma resumida tendremos que  $j$  unifica los valores de  $m_l$  y  $m_s$  por lo que si queremos pensar en términos de orbitales tradicionales, nos equivocaremos. No obstante, debido a que los términos espectrales mantienen bastante relación con los orbitales de partida, se pueden realizar simplificaciones<sup>6</sup> de manera que un  $s_{1/2}$  pueda representar a un orbital contraído, a caballo entre el término  $^1S_0$  y el  $(1/2,1/2)_0$ . De la misma manera se puede hacer con los tres orbitales  $p$ , que dejan de estar degenerados para escindirse en dos grupos de orbitales, un grupo  $p_{1/2}$  que desciende en energía y un grupo  $p_{3/2}$  que aumenta en energía. Para los orbitales de base  $d$  y  $f$  ocurriría otro tanto, pero ahora al estar bien apantallados por los orbitales  $s$  y  $p$  precedentes, suben en energía. Esto se puede interpretar como que la carga nuclear efectiva  $Z^*$  es menor (por el buen apantallamiento), por lo que los electrones de estos orbitales serían menos atraídos por el núcleo y como consecuencia tendrían un mayor volumen orbital. También se puede considerar como un típico reequilibrio de interacción por el cual lo que se estabilizan unos orbitales ( $s$  y  $p$ ) se desequilibran los otros ( $d$  y  $f$ ) de modo que la energía global permanece constante.

Lars J. Norrby resume los efectos relativistas en tres puntos concretos:

- a) Los orbitales  $s$  y parte del grupo  $p$  (en concreto  $s_{1/2}$  y  $p_{1/2}$ ) se contraen y bajan en energía, mientras que el otro grupo  $p$  ( $p_{3/2}$ ) sube se expande y sube en energía.
- b) Los orbitales  $d$  y  $f$  se expanden y se desestabilizan, aumentando su energía.
- c) Hay una pérdida de degeneración de los orbitales  $p$ ,  $d$  y  $f$  como consecuencia del acoplamiento espín-órbita, algo que se acentúa con los metales más pesados.

Estos conceptos permiten explicar sin grandes dificultades los dos efectos tradicionalmente empleados para justificar las irregularidades de algunos de los elementos más pesados de la tabla periódica. A pesar de ser un conocimiento sólido y que se encuentra completamente asimilado por la mayoría de los químicos, parece haberse relegado a un segundo plano, como si la inclusión de la relatividad en esta rama de la química resultase innecesaria, como si fuese suficiente dar una explicación «puramente química» de unos comportamientos del mercurio que, a pesar de ser tan peculiares, nos son del todo familiares y conocidos, en algunos de ellos incluso, desde la antigüedad más remota. De cualquier forma considero que es indispensable interpretar a la luz de la física esta interesantísima parte de la química inorgánica.

---

<sup>4</sup> Atkins, P., De Paula, J., Física. Química, Editorial Médica Panamericana, Oxford, 2006, p. 355.

<sup>5</sup> Santiago-Chiquero, I., Caracterización espectroscópica de la configuración  $3p^5 4s$  en un plasma de argón generado por microondas a presión atmosférica, Tesis doctoral, 2003, p.34.

<https://helvia.uco.es/bitstream/handle/10396/290/13209450.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

<sup>6</sup> Norrby, L.J., op.cit. p. 111.

## b) Efecto del par inerte

El «efecto del par inerte<sup>7</sup>» consiste en la progresiva pérdida de disponibilidad de los electrones  $ns^2$  a la hora de participar en enlaces, así como el aumento del potencial de ionización correspondiente, lo que dificulta tener estados de oxidación más altos, por lo que al descender en un grupo se presentan las valencias más bajas con preferencia a las más altas, dado que arrancar esos dos electrones es más difícil. Es un efecto que se aprecia sobre todo en los electrones del orbital  $6s$ , y como consecuencia en el mercurio.

Un ejemplo de ello es la abundancia y estabilidad del  $Tl^{+1}$  respecto al  $Tl^{+3}$  que se puede argumentar a partir de valores termodinámicos<sup>8</sup>, mientras que para el aluminio en cambio, el  $Al^{+3}$  es el catión que domina su química. Así a medida que descendemos en el grupo, los dos electrones del  $ns^2$  se van haciendo más inertes<sup>9</sup> y es en el talio donde el contraste es mayor, precisamente porque los electrones del  $6s^2$  son cada vez más interiores, al reducirse el tamaño orbital por los efectos relativistas. Como esos dos electrones del  $6s$  son más internos (el orbital es más reducido) y tienen menor energía (son más estables), cuesta más arrancarlos, por lo que los potenciales de ionización segundo y tercero, son bastante más altos de lo esperado, dificultando la formación del  $Tl^{+3}$  y sus compuestos, en favor del  $Tl^{+1}$ .

## c) Contracción lantánida

Se basa en la disminución de los valores del radio para los metales de transición y postransición respecto a los esperados, como consecuencia de la progresiva contracción que experimentan los lantánidos, provocada por el escaso apantallamiento de los orbitales de tipo  $f$  y el progresivo aumento de la carga nuclear efectiva sobre los electrones de la capa de valencia. La consecuencia más obvia para los elementos de la 3ª serie de transición es que los valores de radio atómico son prácticamente idénticos a los homólogos de la 2ª serie de transición. Esto mismo se produce con otras magnitudes que tienen una variación periódica relacionada con el tamaño atómico, y que dependen de un átomo en concreto, como pueden ser las energías reticulares, entalpías de solvatación o las constantes de formación de complejos, entre otras, lo que complica la separación de los metales de la segunda y tercera serie de transición<sup>10</sup> en las mezclas en donde aparecen de forma conjunta.

La contracción lantánida es también, a su vez, un efecto relativista y se basa precisamente en la disminución de las energías correspondientes al orbital  $6s$ , compartido por todos los lantánidos, disminución que se acentúa como hemos visto al aumentar  $Z$  y al aumentar por tanto las interacciones individuales espín-orbital. Esta disminución de energía implica una contracción orbital importante. El fenómeno es muy evidente en el  $Au$  y el  $Hg$ <sup>11</sup>, cuyos tamaños son prácticamente iguales a los de la  $Ag$  y el

<sup>7</sup> Housecroft, C.E., Sharpe, A.G., op.cit. p. 299.

<sup>8</sup> Norrby, L.J., op.cit. p. 113.

<sup>9</sup> Cotton, F., Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Limusa, México, 1986, p. 402.

<sup>10</sup> Housecroft, C.E., Sharpe, A.G., op.cit. p. 649.

<sup>11</sup> Valores tomados de Cotton, F., op.cit. p. 715. para la serie  $Zn$ ,  $Cd$  y  $Hg$ .

Cd respectivamente, incluso se da el caso extremo de que el radio del oro es menor que el de la plata. En la siguiente tabla informativa los valores de los radios iónicos para la serie del cobre se dan para las especies monovalentes  $M^+$ , mientras que los datos para la serie del zinc se dan para las especies divalentes  $M^{+2}$ . Un análisis superficial de los mismos nos ayuda a comprender la importancia de la contracción.

Metales	Radios $M^+$ (Å)	Metales	Radios $M^{+2}$ (Å)
<b>Cu</b>	0.74	Zn	0.69
<b>Ag</b>	0.99	Cd	0.92
<b>Au</b>	0.92	Hg	0.93

## Fenómenos donde resulta apreciable el efecto de la relatividad en el Hg

### *Características electrónicas del mercurio como metal de postransición*

El mercurio es un metal tan singular que no tiene parangón ni en su grupo ni entre los elementos de la tabla periódica que son isoelectrónicos. Obviamente comparte con ellos algunos aspectos generales, pero las diferencias son mayores que las que otros elementos de la tabla periódica guardan entre sí, hasta el punto de que pueden estudiarse en grupo<sup>12</sup> sin perder nada. El mercurio no es un metal de transición, aunque se suele meter en el mismo paquete que el resto de los metales que ocupan esta parte de la tabla periódica, con los que comparte ciertas semejanzas. Su número atómico es  $Z = 80$  por lo que, al repartir sus electrones en el proceso de llenado, tiene los orbitales d de su quinta capa completos, unos electrones que no participan en los procesos de carácter enlazante del metal. Esa es la razón por lo que no se considera al mercurio un metal de transición, aunque sea capaz de formar complejos de coordinación. La estructura electrónica neutra es  $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6d^{10} 4s^2p^6d^{10}f^{14} 5s^2p^6d^{10} 6s^2$ , con los dos electrones de la capa 6 susceptibles de perderse, lo que le deja en todo caso como catión con las valencias +1 y +2 como más habituales, pero con ninguno de los electrones d en juego, ni participando en interacciones de enlaces, como he dicho antes, de ahí que no se considere al mercurio un metal de transición, cuya principal característica es la de tener orbitales d libres y electrones d implicados en enlaces. La posibilidad de un estado de oxidación +3 para el mercurio está no obstante ahí, desde el punto teórico al menos, dado que hay ciclos de Born-Haber cuyos resultados sugieren que no sería tan inestable como *a priori* se pensaría, y de hecho hay raros ejemplos de  $Hg^{+3}$  en complejos<sup>13</sup> con una vida media de 5 segundos. En este caso sí tendríamos al mercurio actuando como metal de transición, como  $d^9$ , pero por lo general, y solo con los dos electrones del 6s implicados en las diferentes alternativas de enlace, el mercurio es un metal de postransición, curiosamente con una colorida química gracias a la facilidad con la que se compleja y tiene bandas de transferencia de carga. La inesperada accesibilidad de los orbitales 5d para el Hg se

Para la serie Cu, Ag y Au: Batsanov, S., Revised radii of the univalent Cu, Ag, Au and Tl cations, Acta Crystallographica, Section B, 76, 2020, pp. 38-40. doi.org/10.1107/S2052520619015531

<sup>12</sup> Moody, B., Comparative Inorganic Chemistry, Tercera edición, Edward Arnold, Nueva York, 1991, p.498.

<sup>13</sup> Cotton, F., op.cit. p.737.

puede comprender al considerar la expansión d que se produce como consecuencia de los efectos relativistas que he comentado previamente.

### *El tipo de enlace del mercurio: grado de covalencia e ionicidad*

Tanto el zinc como el cadmio, elementos del grupo IIB o 12, son isoelectrónicos con los elementos del grupo IIA o 2, y su química se parece particularmente a la del magnesio, sobre todo en el caso del zinc y del cadmio. Sin embargo la química del mercurio es diferente a la de todos ellos, a pesar de ser igualmente isoelectrónico, por su mayor volumen, por su menor relación carga-radio y por la relativa accesibilidad que presentan sus orbitales d, lo que se evidencia en la existencia de ese  $\text{Hg}^{+3}$ , inasumible para el resto<sup>14</sup>. El salto energético que hay que dar para arrancar ese tercer electrón es bastante mayor que para el primer o el segundo electrón, como es lógico, cuando se trata de arrancarlo de una capa que se puede considerar llena (correspondiente al nivel 5). Si comparamos los tres potenciales de ionización vemos que los dos primeros están relativamente cerca, con 1006 y 1799 KJ/mol en el caso del mercurio, mientras que el potencial de ionización del tercer electrón se nos va a los 3309 KJ/mol, un valor alto, pero bastante más asequible que, por ejemplo, los 3859 KJ/mol de un hipotético  $\text{Zn}^{+3}$ . Podemos comparar estos valores con los de los alcalinotérreos, con los que tendría cierta semejanza debido a esos dos electrones de tipo s con los que participan en el enlace. Así, para el berilio, las tres primeras energías de ionización serían de 899, de 1757 y de 14849 KJ/mol. Me parece muy interesante ver las semejanzas existentes con las dos primeras y la gran diferencia con la tercera, lo que nos indica que los electrones d del mercurio, si bien están poco disponibles, no están tan lejos como parece, y la semejanza con los alcalinotérreos se detiene ahí en las dos primeras energías y en particular con el berilio, porque a medida que descendemos, como suele suceder, también baja la electronegatividad y por tanto también lo hace el potencial de ionización. Las primeras y segundas energías de ionización del resto de alcalinotérreos son sensiblemente más bajas que las del mercurio (recordemos en el Hg es un metal con cierta nobleza), lo que les va a facilitar la pérdida de electrones y les lleva a tener un comportamiento iónico frente a átomos de mayor electronegatividad, algo que no ocurre con el berilio, que prefiere la covalencia<sup>15</sup>, al igual que el mercurio, cuyos compuestos de  $\text{Hg}^{+2}$  suelen tener un grado de covalencia mayor del esperado, incluso frente a elementos muy electronegativos, con una alta tendencia a formar enlaces dirigidos, consecuencia probable de su blandura y de la capacidad de deformación que tiene su nube electrónica, así como por los cambios en su reactividad que provocan los efectos relativistas<sup>16</sup> que hemos visto anteriormente. La formación de enlaces covalentes se ve favorecida por la cercanía de los orbitales 5d, que pueden ayudar a acentuar la fuerza de los enlaces covalentes del mercurio (II), que se hacen a través del orbital 6s. No

---

<sup>14</sup> La discusión teórica que se hace en este artículo me ha parecido muy interesante: Cremer, D., Kraka, E., Filatov, M., *Bonding in Mercury Molecules Described by the Normalized Elimination of the Small Component and Coupled Cluster Theory*, *Chemphyschem*, 9, 17, pp. 2510-2521.  
<https://pure.rug.nl/ws/portalfiles/portal/6727120/2008ChemPhysChemCremer.pdf>

<sup>15</sup> Cotton, F., op.cit. p. 335.

<sup>16</sup> Ver más adelante el punto relacionado con la estabilidad del dímero de mercurio (I).

obstante, estos enlaces covalentes en los que participa el  $\text{Hg}^{+2}$  tampoco son muy fuertes, dado que el orbital  $6s$  se expande menos de lo esperado por lo que el solapamiento con el orbital del otro átomo suele ser pequeño. El hecho de que el orbital tenga un tamaño menor de lo esperado no significa que no salga lo suficiente como para enlazar, de hecho lo hace y el grado de covalencia de los enlaces del  $\text{Hg}^{+2}$  es alto, pero el solapamiento es pequeño y eso incide directamente en la fuerza de los enlaces. Siendo los electrones más internos de lo que les correspondería de no considerar los efectos relativistas, son particularmente estables, por lo que el metal no tiende a perderlos sino que los retiene, siendo el porcentaje de covalencia mayor que el de ionicidad.

En este sentido, mientras que el  $\text{ZnCl}_2$  y el  $\text{CdCl}_2$  son compuestos iónicos, el  $\text{HgCl}_2$  es molecular<sup>17</sup>. En cambio, todos los compuestos en los que participa el mercurio (I) son estrictamente iónicos, una consecuencia precisamente de la facilidad con la que el mercurio genera enlaces dirigidos. De hecho el mercurio (I) solo es estable formando un enlace covalente entre dos átomos de mercurio. En cierta medida nos encontramos, no con una química del  $\text{Hg}^+$  para la cual sería esperable una mayor covalencia de sus enlaces interatómicos, sino con una química derivada del  $\text{Hg}_2^{+2}$ , es decir, una molécula que ha perdido dos electrones comunes, al estilo (formalmente hablando) del grupo peróxido, que los gana, y donde no se puede decir que estemos ante dos oxígenos con valencia individual -1. De cualquier forma, el grado de ionicidad o de covalencia de los enlaces en los que participa el mercurio (me refiero al mercurio (II) por lo que acabo de comentar respecto del mercurio (I) cuyos compuestos son iónicos) depende mucho del anión con quien se empareje, lo que determina hasta qué punto hidrolizará el compuesto al disolverse en agua. Hay que entender que en ambos casos las reglas de asignación de valencia no tienen por qué corresponderse con la separación real de la carga, algo particularmente constatable en el mercurio, que evita formar compuestos muy iónicos. Es por tanto un formalismo que facilita hablar sobre lo que tenemos, de ahí que cuando me refiera al mercurio (I) me estaré refiriendo al dímero, a cuya molécula le faltan dos electrones, y que se comporta de una forma fundamentalmente iónica, pero molecular, con cierta semejanza (no química, por supuesto) con los peróxidos alcalinos.

### *El color de los compuestos del mercurio: Bandas de transferencia de carga*

El mercurio es un átomo voluminoso y sus cationes se pueden considerar ácidos blandos de Pearson, un concepto que siempre me ha gustado a la hora de explicar muchas de las reacciones de la química, desde un punto de vista cualitativo al menos. Eso significa que reaccionará mejor con bases blandas del tipo yoduro antes que con bases duras, prefiriendo aquellas que sean polarizables, voluminosas y con una baja relación carga-radio, algo que facilita un mayor solapamiento orbital y una cierta semejanza energética que permita la formación de orbitales moleculares en compuestos que tengan electronegatividades no demasiado diferentes. Esto admite la formación de transferencias de carga entre los orbitales del metal y los orbitales de los ligandos, origen del color de los compuestos. Aquí no puede haber transferencias electrónicas

---

<sup>17</sup> Cotton, F., op.cit. p. 716.

entre los niveles degenerados de los orbitales d según las bases de la Teoría del Campo del Ligando y la Teoría del Campo del Cristal, al estar todos esos orbitales llenos. Hay que tener en cuenta que el mercurio es un  $d^{10}$  y que por tanto no presenta ninguna energía de estabilización del campo, por formación del complejo o por la formación del cristal correspondiente<sup>18</sup>. Esto significa que los electrones d no pueden pasar de unos orbitales a otros, al estar todos ocupados, por lo que los compuestos deberían ser todos blancos o incoloros. Eso es lo que habitualmente ocurre con el color de los compuestos de los elementos de postransición, de la misma manera que sucede con el de los compuestos de los elementos de los grupos principales, donde domina el blanco. La explicación para esos colores tan intensos que presentan algunos de los derivados del mercurio hay que buscarla en otro lado y se basa en la formación de bandas de transferencia de carga entre los orbitales de los ligandos y los orbitales del mercurio. Estas transferencias son análogas entre los complejos del mercurio, que están en disolución, y los precipitados, aunque obviamente hay muchos que no las forman y que como consecuencia son de color blanco. Las transferencias de carga se producen preferentemente con ligandos blandos, lo que justifica el intenso color que presentan compuestos como el  $\text{HgI}_2$  sólido, de color rojo vivo, o el  $\text{HgI}_4^{-2}$  en disolución, de color amarillo pálido<sup>19</sup>. No obstante ello no impide que se formen compuestos intensamente coloreados con bases duras, como puede ser el anión óxido, con un  $\text{O}^{2-}$  que forma precipitados amarillos, de gran intensidad y belleza. En el caso de los compuestos del mercurio las transferencias suelen ser del tipo  $L \rightarrow M^{20}$ , es decir, del ligando al metal, donde hay un aumento de densidad electrónica sobre los orbitales metálicos vacíos de tipo p pertenecientes al nivel 6. Así la interacción enlazante entre los orbitales de los ligandos y los orbitales atómicos del mercurio permite la formación de orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes, no llenos estos últimos, por lo que las transiciones entre ambos niveles de energía son posibles y explican la aparición de intensos colores en los compuestos de elementos con los orbitales d completos.

Estas transferencias de carga suelen requerir energías tan altas que caen dentro de la franja del ultravioleta, por lo que son invisibles al ojo, y generalmente tienen mucha más energía que las que se necesita para las transferencias que se producen dentro del 10Dq habitual en los metales de transición cuyos iones y compuestos sí son coloreados. Sin embargo cuando los ligandos se reducen fácilmente y el metal se oxida sin dificultad, las diferencias energéticas entre los niveles de las bandas no son tan grandes y las transferencias de carga requieren por tanto menos energía, de modo que los cuantos lumínicos quedan dentro del visible, permitiendo obtener compuestos con colores muy intensos. De hecho las transiciones por transferencia de carga suelen ser mucho más intensas que las que se producen entre los diferentes orbitales d, tanto que enmascaran las transiciones d-d propias de los metales de transición (no es el caso del mercurio), por lo que modifican el color esperado según la configuración d que tenga el

---

<sup>18</sup> Cotton, F., op. cit. p. 805.

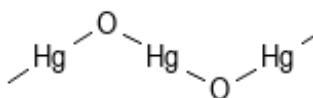
<sup>19</sup> *Ibidem*, p. 808. Es el anión del reactivo de Nessler que se usa para detectar trazas de amoníaco.

<sup>20</sup> *Ibidem*, p. 808.

metal<sup>21</sup> y según el tipo de ligando que se tenga (de campo fuerte o de campo débil) en caso de presentarse ambas a la vez.

### *La predilección del mercurio por un número de coordinación de 2*

El mercurio, y en particular el mercurio (II), es el metal que tiene mayor tendencia a la bicoordinación lineal en toda la tabla periódica. Esto es curioso, sobre todo cuando hablamos de elementos metálicos de los grupos de transición o de postransición, que comparten la característica de formar fácilmente compuestos de coordinación con muy variados tipos de ligandos. Además, las formas de alto número de coordinación son habituales en estos elementos, hasta el punto de que los compuestos con número de coordinación 5 son típicos para el Zn. Así existen compuestos con geometrías tetraédrica, bipirámide trigonal y octaédrica para el Zn, el Cd y el Hg. El número de coordinación 2 es el habitual del grupo entero para compuestos de tipo organometálico, donde hay enlace directo M-C, sin embargo, de ellos, solo el mercurio parece formar compuestos importantes de la química básica con número de coordinación 2, como ocurre con el HgO que cristaliza en zig-zag, con el mercurio formando parte de un enlace lineal bicoordinado con los dos oxígenos formando puentes: —O—Hg—O—<sup>22</sup>.



La explicación de esta tendencia del mercurio a la formación de estructuras bicoordinadas se basa en la alta distancia energética que existe entre los orbitales 6s y 6p, de modo que no se recurre tanto a la hibridación  $sp^n$ , algo que se da con mayor habitualidad en el Zn o el Cd, donde los p son más accesibles a la hibridación. Esto se entiende muy bien a la luz de los efectos relativistas, donde se ve que el s se ha estabilizado en mayor grado que el paquete p, lo que justifica la separación de los términos. En relación a esto se pueden comparar las diferencias de energía existentes entre la forma no hibridada ns y la del híbrido  $nsp$  (ambas dirigen a bicoordinación lineal) para los tres metales del grupo. Estas diferencias son de 433 KJ/mol en el caso del Zn, de 408 KJ/mol en el Cd y de 524 KJ/mol en el Hg<sup>23</sup>. Vemos que hay más de 100 KJ/mol de diferencia entre la forma más estable 6s y la más energética 6sp, lo que sugiere que los otros híbridos, que se podrían utilizar para explicar geometrías de mayor número de coordinación, serían menos accesible aún para el mercurio que para los otros metales de su grupo, lo que en cierta manera justifica la particular tendencia del mercurio a formar compuestos bicoordinados a través de un 6s más o menos puro (más bien desde el enfoque de la Teoría de Orbitales Moleculares).

<sup>21</sup> Orna, M.V., *The Chemical History of Color*, Springer, Nueva York, 2013, p. 42.

<sup>22</sup> Housecroft, C.E., Sharpe, A.G., op.cit. p.696.

<sup>23</sup> Cotton, F., op. cit. p. 716.

### *El efecto del par inerte en el mercurio y su nobleza*

El mercurio es un elemento poco reactivo, hasta el punto de que aparece en la naturaleza en su estado elemental metálico, ya sea en minúsculas bolsas de mercurio líquido, mayoritariamente en forma de gotitas sobre minerales (como es el caso del cinabrio amorfo) o incluso en aleaciones naturales con la plata, el oro u otros elementos. Es de los pocos metales en los que esto ocurre, y por ello nos recuerda a la estabilidad de la plata, del oro, del platino o de elementos denominados comúnmente con el sobrenombre de «metales nobles», como consecuencia de la dificultad que presentan a la hora de ser oxidados o de reaccionar químicamente con otros compuestos, permaneciendo en su estado elemental durante largo tiempo, con independencia de las condiciones de presión y temperatura.

A la luz de los efectos relativistas, la nobleza del mercurio se explica por la contracción del orbital 6s y por la escasa reactividad de sus dos electrones, que están bien unidos al núcleo, teniendo una energía más baja de lo esperado y por tanto costando más arrancarlos, lo que provoca que el metal sea más difícil de oxidar. Tradicionalmente se ha explicado esta falta de reactividad del mercurio a partir del conocido como efecto del par inerte<sup>24</sup>, que consiste en la pérdida de reactividad de los dos últimos electrones de la capa de valencia a medida que descendemos en el grupo, como ya he señalado anteriormente. Es un efecto que se basa en que el núcleo retiene con una particular eficiencia a este par de electrones, por lo que la energía de ionización es más alta de lo esperable y así se tornan pasivos. Se da sobre todo en los elementos de postransición y en los elementos de los grupos principales, dado que tienen los orbitales d de la capa precedente, así como la capa 4f, totalmente llenos. Sin embargo el poder de apantallamiento de estos orbitales d y f es bastante bajo, por lo que la carga nuclear efectiva se deja sentir muy bien sobre los electrones s de la capa nueva, que es exterior a la que contiene a los d y f. Los electrones 6s<sup>2</sup> quedan así mejor atados al núcleo, lo que tiene consecuencias importantes en lo que a su reactividad se refiere. El efecto del par inerte es muy notorio en los electrones del 6s, tal y como se manifiesta en el incremento de la energía de ionización que se da al descender en el grupo (que evidencia que cada vez es más difícil arrancar un electrón), así como en la contracción del radio. Lo habitual es que al bajar en el grupo, los metales sean más electropositivos, y por tanto tengan menores potenciales de ionización porque hay mayor apantallamiento por parte de los orbitales de las capas anteriores, pero cuando el efecto del par inerte se produce, ocurre precisamente lo contrario, que el potencial de ionización aumenta por el escaso apantallamiento de los orbitales d y sobre todo de los f. Este mal apantallamiento se observa muy bien en el escaso aumento del radio (con incluso reducción, por ejemplo en el oro) de los últimos átomos de la tercera serie de transición, que han llenado los orbitales f y están completando los d, y por supuesto en los de postransición, donde esa serie orbital ya está llena. Este efecto, como ya he indicado con anterioridad, es lo que se denomina «contracción lantánida». En el siguiente cuadro se resumen valores relacionados con esto en los tres elementos del grupo 12. Los potenciales de ionización

---

<sup>24</sup> Housecroft, C.E., Sharpe, A.G., op.cit. p. 694.



se miden en KJ/mol y los radios del catión divalente  $M^{+2}$  se miden en  $\text{\AA}^{25}$ . Hay que tener en cuenta que las medidas de los radios presentan siempre complicaciones conceptuales, dado que no es lo mismo comparar radios covalentes que iónicos, y asimismo, dentro de los iónicos, no es lo mismo el radio medido de un mismo elemento encerrado en un hueco con número de coordinación 6 que en un hueco con número de coordinación 4, ya que al aumentar la coordinación el hueco es mayor y el ión que se aloja en su interior aumenta su tamaño para acomodarse, teniendo gran elasticidad (algo que en el mercurio es particularmente evidente, siendo un ácido blando de Pearson).

Metal	1er P.I (KJ/mol)	2º P.I (KJ/mol)	3er P.I (KJ/mol)	Radio $M^{+2}$ ( $\text{\AA}$ )
<b>Zn</b>	906	1726	3859	0.69
<b>Cd</b>	867	1625	3666	0.92
<b>Hg</b>	1006	1799	3309	0.93

El efecto de la «contracción lantánida» (los orbitales f apantallan aún peor que los d) provoca incluso que el tamaño del  $Hg^{+2}$  sea aproximadamente igual al del  $Cd^{+2}$ , a pesar de que el mercurio divalente sea del  $6s^0$  y el cadmio divalente del  $5s^0$ , todo un periodo menos. Se puede entender que la carga nuclear efectiva, que afecta a los dos electrones del  $6s^2$  en el mercurio, es muy alta en la especie neutra, bastante mayor de la que sufren los pares del Cd y del Zn. Aun así hay un aumento periódico del volumen atómico al descender en el grupo, y un aumento (anómalo respecto a la periodicidad habitual) del potencial de ionización del Hg respecto a los de los dos anteriores, para el primer y para el segundo potencial de ionización (los dos electrones del  $6s^2$  implicados en los procesos de oxidación). Por ello se considera que el par  $6s^2$  del Hg es mucho más inerte que los pares del  $5s^2$  y del  $4s^2$  correspondientes al Cd y al Zn, sus electrones estarían más fuertemente vinculados al núcleo y saldrían con mayor dificultad, por lo que la tendencia es a no reaccionar o a hacerlo de manera más lenta. La contracción lantánida se ha argüido en solitario también para justificar la nobleza de los metales de esta parte de la tabla periódica y así que el mercurio se pueda considerar un metal «casi» noble, pudiendo permanecer inalterado a lo largo del tiempo en condiciones ambientales estándar.

Otro dato interesante, que hace alusión a su carácter noble, es el valor del potencial del par rédox correspondiente a la reducción del  $M^{+2}$  a  $M^0$  (con excepción de la plata que es  $Ag^+$  a  $Ag^0$ ) donde se ve el cambio de signo del Hg respecto al Zn y al Cd, lo que explica que el Hg pueda hallarse con normalidad en su estado elemental en la naturaleza, mientras que el Zn y el Cd forman inevitablemente siempre parte de óxidos o sales como cationes divalentes. Ese curioso fenómeno se observa nada más echar un vistazo a los valores de la tabla.

Metal	Zn <sup>+2</sup> /Zn	Cd <sup>+2</sup> /Cd	Hg <sup>+2</sup> /Hg	Cu <sup>+2</sup> /Cu	Ag <sup>+</sup> /Ag	Au <sup>+3</sup> /Au
<b>E (V)</b>	-0.76	-0.4	+0.85	+0.34	+0.8	+1.69

<sup>25</sup> Cotton, F., op.cit. p. 715.

En la tabla se aprecia el cambio del signo del potencial rédox del mercurio, dado como es habitual en el sentido de reducción al igual que para el resto, en línea con el de los metales nobles que le siguen en la tabla. Este valor positivo del potencial de la semirreacción de reducción es consecuencia de la tendencia a retener el par de electrones, susceptible de ser arrancado, por el aumento de la carga nuclear efectiva debida al deficiente apantallamiento de los orbitales d. Se ve que afecta sobre todo a los elementos finales y más pesados de las series de transición y postransición, particularmente a los de la serie 6, que se encuentran más allá del lantano y que están más afectados por la contracción lantánida, sumada a la propia de los orbitales d, como es el caso del oro y el mercurio, cuyos potenciales de reducción son mucho más positivos de lo esperable, lo que implica una mayor facilidad (dependiendo del reductor que se use) para volver al estado elemental, o simplemente para no oxidarse frente a los oxidantes más habituales en la naturaleza, o por lo menos, que la reacción al tener un potencial cercano al cero, sea demasiado lenta como para que se produzca de forma efectiva, aunque sea viable termodinámicamente.

### *La estabilidad del $\text{Hg}_2^{+2}$*

Uno de los aspectos más llamativos de la química del mercurio es la existencia de un dímero  $\text{Hg}_2^{+2}$  para el estado de oxidación monovalente, en el que formalmente cada átomo de mercurio aparece como  $\text{Hg}^{+1}$ , y que es una especie tan estable que no existe realmente el  $\text{Hg}^{+1}$  por separado, formando parte de compuestos, sino que todos los compuestos de mercurio (I) contienen a la especie dimérica de forma sistemática. Además hay ejemplos de estructuras poliatómicas, con enlaces entre varios átomos de mercurio, que son estables también, como los grupos  $\text{Hg}_3^{+2}$  y el  $\text{Hg}_4^{+2}$ , cuya estabilidad se explicaría usando los mismos argumentos que para el dímero<sup>26</sup>. En esta explicación los efectos relativistas son importantes, a pesar de que tradicionalmente no se han considerado. Sin estos efectos, no es fácil explicar la estabilidad del  $\text{Hg}_2^{+2}$  porque, si bien es cierto que el enlace Hg-Hg es fuerte, la entalpía de disociación del catión  $\text{Hg}_2^{+2}$  es la menor de la que tienen todos los metales de transición y postransición para el enlace  $\text{M}_2^{+2}$ . Ambos argumentos se contrapondrían, pero sabemos que el dímero de mercurio (I) es bastante estable por lo que, a pesar de que la energía de disociación sea baja, tiene que haber algún mecanismo que impida que se rompa el dímero, como el hecho de que el coste energético de las especies resultantes sea excesivo. De hecho la especie  $\text{Hg}^{+1}$  no existe en agua, por lo que hay que estudiar la estabilidad relativa de la especie  $\text{Hg}^{+2}$  hidratada y del  $\text{Hg}^0$  respecto al  $\text{Hg}_2^{+2}$  hidratado. En la tabla se representan la distancia M-M en Å, la constante elástica del enlace, suponiendo un comportamiento armónico del enlace en N/m, y la entalpía de disociación del dímero en KJ/mol.

Variables	$\text{Zn}_2^{+2}$	$\text{Cd}_2^{+2}$	$\text{Hg}_2^{+2}$
$d_{\text{M-M}}$ (Å)	2.4	3.8	2.5
<b>K (N/m)</b>	60	110	250
$\Delta H_d^0$ (KJ/mol)	130	112	61

<sup>26</sup> Housecroft, C.E., Sharpe, A.G., op.cit. p. 695.

La clave para explicar esta situación se encuentra al comparar la fuerza del enlace Hg-Hg en el  $\text{Hg}_2^{+2}$  y la accesibilidad energética del  $\text{Hg}^{+1}$ . El enlace del dímero Hg-Hg es un enlace bastante fuerte, sobre todo si se compara con los correspondientes del Zn-Zn y del Cd-Cd. Aunque no sea muy apropiado comparar las distancias de enlace en compuestos diferentes podemos ver que, redondeando, la distancia Zn-Zn<sup>27</sup> está en torno a 2.4Å, mientras que la distancia Cd-Cd<sup>28</sup> es de unos 3.8Å y la del Hg-Hg de 2.5Å. Es muy curioso ver que la distancia Hg-Hg es prácticamente la misma que la distancia Zn-Zn a pesar de que el radio del Zn es menor que el del Hg, lo que nos indica que el enlace Hg-Hg es bastante más fuerte que el de los dímeros análogos del Zn y del Cd. La constante de elasticidad K, calculada por espectroscopia Raman, presenta valores de 60, 110 y 250 N/m para las especies  $\text{Zn}_2^{+2}$ ,  $\text{Cd}_2^{+2}$  y  $\text{Hg}_2^{+2}$  respectivamente, considerando el enlace M-M como si de un muelle se tratase<sup>29</sup>, lo que cuantifica muy bien la superioridad de la fuerza del enlace del dímero del mercurio respecto a los de los otros dos. Los dímeros  $\text{Zn}_2^{+2}$  y  $\text{Cd}_2^{+2}$  ni siquiera tienen existencia en medio acuoso, aunque sí en estado gaseoso<sup>30</sup> y en sales fundidas<sup>31</sup>, debido a que las especies  $\text{Zn}_2^{+2}$  y  $\text{Cd}_2^{+2}$  desproporcionan inmediatamente en agua a Zn metálico y  $\text{Zn}^{+2}$  así como a Cd metálico y  $\text{Cd}^{+2}$ , algo que no ocurre con el  $\text{Hg}_2^{+2}$  en medio ácido. No obstante el  $\text{Hg}_2^{+2}$  sí desproporciona rápidamente cuando se encuentra con especies donadoras de electrones, como la base  $\text{OH}^-$ , formando los característicos precipitados de aspecto negro o gris oscuro, mezclas del HgO amarillo y del Hg metálico, que está disperso en el HgO, y que colorea de negro al precipitado entero como veremos con detalle más adelante, al explorar las reacciones en el laboratorio.

Sin embargo, en contra de la estabilidad del  $\text{Hg}_2^{+2}$ , se encontraría su baja entalpía de disociación, la más baja entre las de los metales de transición y postransición, algo que *a priori* convertiría a la especie  $\text{Hg}^{+1}$  en una especie termodinámicamente muy accesible, tras una la rotura oxidativa del enlace Hg-Hg, y que sin embargo no aparece en medio acuoso, porque químicamente no tiene esa posibilidad debido a que habría que oxidar al mercurio tras la ruptura homolítica del enlace. De hecho prefiere dismutar a  $\text{Hg}^{+2}$  y Hg, lo que para un metal que tiene un Segundo Potencial de Ionización tan alto, de 1799 KJ/mol, no es fácil de alcanzar. Así, sin hacer consideraciones relacionadas con la estabilidad del  $\text{Hg}^{+1}$  o más bien con la accesibilidad del  $\text{Hg}^{+2}$ , podría pensarse que el dímero no sería estable. Es muy probable que si la especie  $\text{Hg}^{+1}$  pudiera permanecer en agua sin problemas, el  $\text{Hg}_2^{+2}$  no existiría, de la misma manera que si el Segundo Potencial de Ionización para el mercurio fuese más bajo, como ocurre con el Zn y el Cd, el  $\text{Hg}_2^{+2}$  tampoco existiría, dismutando

---

<sup>27</sup> Peiju Yang, et al., *Zinc compounds with or without Zn-Zn bond: Alkali metal reduction of  $\text{LZnCl}_2$  ( $L = \alpha$ -diimine ligands)*, *Dalton Transactions*, 29, 2009, pp. 5773-5779.

<sup>28</sup> PerezF, I.; S. Larrea, E.; Bazán, B.; Barandika, G.; Urriaga, M.K.; Arriortua, M.I. *Ionothermal Synthesis of Cadmium Coordination Polymers: Ionic Liquid Effects on the Synthesis, Structural, and Thermal Characterization*, *Molecules*, 24, 22, 2019, p. 4059. doi.org/10.3390/molecules24224059

<sup>29</sup> Housecroft, C.E., Sharpe, A.G., op.cit. p. 694.

<sup>30</sup> Cunningham, E.H., et al., *Asymmetric Solvation of the Zinc Dimer Cation Revealed by Infrared Multiple Photon Dissociation Spectroscopy of  $\text{Zn}_2^+ (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1-20$ )*, *International Journal of Molecular Sciences*, 22, 2021, p. 6026. doi.org/ 10.3390/ijms22116026

<sup>31</sup> Cotton, F., op.cit. pp. 719-720.

rápida mente en agua para formar  $\text{Hg}^{+2}$  y  $\text{Hg}$ , algo que ocurre habitualmente, pero en condiciones de pH por encima de 2.4, como veremos más adelante, o cuando el dímero reacciona con especies que eliminan al  $\text{Hg}^{+2}$  del medio, como veremos al analizar el equilibrio entre el  $\text{Hg}_2^{+2}$  y el  $\text{Hg}^{+2}$ . Desde el punto de vista energético por tanto la dificultad para formar la especie divalente  $\text{Hg}^{+2}$  y la inestabilidad del  $\text{Hg}^{+1}$ , es la razón que justificaría la estabilidad del dímero, algo que se relaciona con la nobleza del mercurio y la existencia de dímeros en el oro<sup>32</sup>.

La razón por la que el enlace Hg–Hg es tan estable también se puede hallar en la tendencia a formar enlaces covalentes que tiene el propio mercurio, en este caso consigo mismo, debido a la suficiente extensión de sus orbitales, capaces al menos de solapar entre ellos, y a lo moldeable que son sus nubes electrónicas, que facilitan la formación de los enlaces con otros átomos de mercurio. Se puede profundizar en la explicación si recurrimos a los efectos relativistas<sup>33</sup>, como explica el magnífico artículo de Pekka Pyykkö, por el que se entiende que los electrones de los orbitales se mueven a velocidades cercanas a la de la luz y esto tiene repercusiones esenciales en el tamaño orbital. Como ya he señalado anteriormente, en el caso del mercurio el orbital 6s es menor de lo esperado, algo que es coherente con el fenómeno de la contracción lantánida, mientras que los orbitales 5d son mayores de lo habitual, hasta tal punto que pueden llegar a solapar con los 6s, permitiendo la formación de enlaces covalentes más estables cuando la energía y la simetría entre los átomos enlazados es similar, por lo que se entiende que sea óptima en el  $\text{Hg}_2^{+2}$ . Esto explica la razón por la que el mercurio tiene una tendencia a formar enlaces covalentes mayor de lo que sería esperable sin considerar la relatividad. Paralelamente, los electrones del  $6s^2$  tienen potenciales de ionización (tanto el 1º como el 2º) bastante altos, por lo que la formación de enlaces iónicos no se ve muy favorecida energéticamente. El artículo de Martin Kaupp y Hans Georg von Schnering analiza los efectos relativistas para el  $\text{Hg}_2^{+2}$  de una forma teórica muy completa que merece la pena leer con detalle.

Estos efectos, los relativistas como marco más profundo y general, y los de contracción por mal apantallamiento, dentro de la tradición más puramente química a la hora de explicar estas cuestiones, se aprecian perfectamente en las distancias de enlace para los dímeros  $\text{Zn}_2^{+2}$ ,  $\text{Cd}_2^{+2}$  y  $\text{Hg}_2^{+2}$ , tal y como hemos visto anteriormente, y explican muy bien la particular fuerza del enlace del  $\text{Hg}_2^{+2}$ . La naturaleza covalente de este enlace se estudia de forma adecuada midiendo la distancia Hg–Hg dentro de una serie completa. Las distancias suelen medirse en compuestos con halógenos, a causa de la facilidad con la que se puede hacer una serie con ellos, comprobando la influencia del halógeno en la distancia de enlace y así establecer un valor fiable de la fuerza del enlace M–M, así como su distancia. La tendencia que se ha observado es la del aumento de la distancia de enlace M–M en estructuras del tipo X–M–M–X al pasar del flúor al yodo, debido a la disminución de la electronegatividad del haluro al descender en el grupo,

---

<sup>32</sup> Kaupp, M., von Schnering, H.G., *Origin of the Unique Stability of Condensed-Phase  $\text{Hg}_2^{2+}$ . An ab Initio Investigation of  $M^I$  and  $M^{II}$  Species ( $M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ )*, *Inorganic Chemistry*, 33, 1994, pp. 4179–4185.

<sup>33</sup> Pyykkö, P., *Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought*, *Annual review of physical chemistry*, 63, 2012, pp. 45–64. doi: 10.1146/annurev-physchem-032511-143755.

que hace que los electrones del enlace Hg-Hg participen cada vez más en el enlace con los halógenos, aumentando la densidad electrónica en las regiones periféricas al dímero. Probablemente el aumento de la basicidad de Pearson al descender en la serie de halógenos permite que el mercurio forme enlaces con mayor solapamiento y mayor semejanza energética con los átomos de yodo que con los de flúor, aumentando el carácter covalente del enlace Hg-X al descender en el grupo (los enlaces del  $\text{Hg}_2^{+2}$  en los compuestos donde se encuentra son fuertemente iónicos) lo que supone una disminución de la fuerza del enlace Hg-Hg al desplazar, como he dicho, parte de la densidad electrónica enlazante de los orbitales moleculares del Hg-Hg a los dos  $\text{Hg-X}^{34}$ . Aunque también hay otras opciones teóricas compatibles con conclusiones similares.

Halógeno	$\text{Hg}_2\text{F}_2$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$\text{Hg}_2\text{Br}_2$	$\text{Hg}_2\text{I}_2$
$d_{\text{Hg-Hg}} (\text{Å})$	2.51	2.53	2.58	2.69

Para concluir este apartado se puede incluir un razonamiento clásico sobre la particular estabilidad del  $\text{Hg}_2^{+2}$  que se basa en comparar las estabilidades correspondientes de los átomos individuales que forman el dímero, juntos y separados<sup>35</sup>. Así la configuración electrónica para cada mercurio del  $\text{Hg}_2^{+2}$  es de  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$  pues el enlace se hace con los 2 electrones s de la capa de valencia ( $6s^2$ ), de modo que en un hipotético  $\text{Hg}_2$  compartirían 4 electrones en total, pero en el dímero cargado  $\text{Hg}_2^{+2}$  se perderían dos de ellos, quedando 2 compartidos. La situación de cada mercurio en  $\text{Hg}_2^{+2}$  es semejante por tanto a la del  $\text{Hg}^0$  y por ende bastante estable. Obviamente un  $\text{Hg}_2$  tendría todos los orbitales moleculares de antienlace llenos y no sería viable, por eso la forma habitual es catiónica y participa en los compuestos como ión divalente. La forma con la que podría competir sería la de un hipotético  $\text{Hg}^+$  que tendría la configuración  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ , con la inestabilidad propia de este tipo de compuestos. De hecho, ni se da, y se comprueba, entre otras cosas, porque los compuestos donde está el  $\text{Hg}_2^{+2}$  son diamagnéticos (propio de un  $6s^2$ ) y no paramagnéticos (que sería lo esperable para un  $6s^1$ )<sup>36</sup>.

### *La baja temperatura de fusión del mercurio*

Otro de los aspectos característicos del mercurio que requiere un estudio detenido es su baja temperatura de fusión. Siendo un metal de postransición, su punto de fusión a  $-38.87^\circ\text{C}$  es anormalmente bajo para lo que sería esperable en un metal de este tipo. De hecho si comparamos las temperaturas de fusión y ebullición de los que se encuentran alrededor, vemos que tiene que haber alguna particularidad que justifique la gran diferencia existente entre el mercurio y el resto de metales. En el cuadro de más abajo comprobamos que el valor del punto de fusión del mercurio destaca muchísimo, sobre todo si se compara con el del Cd, que es  $360^\circ\text{C}$  mayor mientras que el del Zn es de solo  $98^\circ\text{C}$  mayor que el del Cd, o con el del Au, que es unos  $1100^\circ$  mayor que el del

<sup>34</sup> Los valores de la tabla los he tomado de: Cotton, F., op.cit. p. 721.

<sup>35</sup> Moody, B., op.cit, p.495.

<sup>36</sup> Cotton, F., op.cit. p. 720.

Hg. En las temperaturas de ebullición también hay grandes diferencias, con una temperatura de ebullición para el Zn que es 140°C más alta que la del Cd, que es a su vez 410°C mayor que la del Hg. De forma muy aproximada podemos decir que las temperaturas de los cambios de estado del mercurio están unos 250°C de media por debajo de lo que sería esperable.

Temperaturas	Zn	Cd	Hg	Cu	Ag	Au
$T_f$ (°C)	419	321	-38.87	1085	962	1064
$T_e$ (°C)	907	767	357	2562	2162	2856

Para explicar este fenómeno hay que volver a considerar los efectos relativistas<sup>37</sup> asociados que ya he comentado anteriormente. El orbital 6s del Hg se ha contraído mucho por dichos efectos, a los que se suman los relacionados con la contracción lantánida y con la contracción propia por el llenado de los orbitales del 5d (en realidad estos dos efectos no son efectos independientes ni diferentes de los relativistas). Así los orbitales de valencia de un átomo mercurio capaces de enlazar con los de otro átomo cercano, serían los del 6s, que tienen los 6p demasiado lejos, y posiblemente los 5d<sup>10</sup> que están relativamente cerca de los 6s y podrían incluso superponerse parcialmente en un solapamiento. Pero como podemos comprender, las posibles bandas que se forman entre los orbitales de la capa de valencia serán bandas llenas, con una componente enlazante que se anularía por la correspondiente antienlazante. Aquí no tenemos ya un Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup>, que sí es estable al faltarle esos dos electrones que llenarían sus orbitales de antienlace, sino una especie de retículo de Hg<sub>n</sub>, es decir *n* átomos de Hg que generarán al interactuar *n* niveles de energía, entre los que hay *n*/2 niveles de enlace y *n*/2 niveles de antienlace, con 2*n* electrones para repartir en esos niveles. Obviamente la banda s de los 6s<sup>2</sup> estaría llena y no contribuiría al enlace metálico, que tendría que utilizar los orbitales del 6p que no son muy accesibles energéticamente. Por tanto el enlace entre los átomos de mercurio solo se puede basar en fuerzas de tipo Van der Waals, así como en interacciones enlazantes poco efectivas en las que podrían participar los orbitales vacíos del 6p. Esto también explica, como dice Lars J. Norrby en su artículo<sup>38</sup>, que la conductividad eléctrica del mercurio sea pequeña, dado que no hay una banda de conducción real disponible, y habría que pasar térmicamente algunos electrones de la banda s a la p para crear huecos a través de los cuales se produzca la conducción eléctrica.

Esta explicación resulta igualmente válida a la hora de interpretar lo que ocurre en el punto de ebullición, donde el mercurio, al tener un enlace que depende básicamente de las fuerzas de Van der Waals, seguirá teniendo una cohesión sustancialmente más débil que la que mantiene juntos a los átomos en los otros metales, no afectados por los efectos relativistas. Hay que recordar que esto está relacionado con el hecho de ser la configuración [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup>p<sup>0</sup>, con una gran distancia energética

<sup>37</sup> Norrby, L.J., op.cit. pp. 110-113.

<https://www.physics.rutgers.edu/grad/601/CM2019/ed068p110.pdf>

<sup>38</sup> Ibídem, p. 113.

entre el 6s y el 6p, lo que no facilita la hibridación, por lo que la banda 6s estaría llena. En átomos como el oro, donde los efectos relativistas son igualmente intensos, las cosas serían muy diferentes<sup>39</sup> dado que, con una estructura electrónica [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>1</sup>, la banda de conducción 6s estaría semillena (podría incluso solaparse con la banda d), lo que crea una excelente banda de conducción que permite formar un enlace metálico fuerte y además con excelente conducción eléctrica.

## LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL MERCURIO<sup>40</sup>

### *Introducción*

Este manual trata sobre todo de una química elemental y cualitativa del mercurio, y en este sentido, muchos de los datos concretos que voy a indicar aquí son más bien irrelevantes. Sin embargo es necesario comprender bien las características del metal con el que se trabaja, para lo que es necesario considerar algunos datos concretos sobre diferentes magnitudes, tanto físicas como químicas, y compararlos a su vez con los de otros metales con los que debiera ser similar. Es en esa comparación donde encontramos que el mercurio es muchas veces anómalo, y que debemos explicar esas aparentes incoherencias, porque ello permite aprender mucho sobre la propia naturaleza del mercurio, obligándonos en más de un caso a recurrir a esos efectos relativistas que son tan necesarios a la hora de explicar sus comportamientos más inesperados.

A lo largo de este bloque de contenidos, encontraremos que en más de un caso la clasificación de un concepto como físico o químico es poco menos que formal. A la hora de clasificarlos de una u otra manera ha primado la percepción que yo tengo de la magnitud o la característica, a veces con subjetividad, pudiendo hacerse al revés sin perjuicio alguno en la claridad expositiva, o al menos eso creo. A modo de ejemplo de esto se encuentra que la estructura del mercurio, en estado sólido, la he situado dentro del apartado de las características químicas del metal, mientras que el color (tan relacionado con las transiciones electrónicas, el 10Dq y las bandas de transferencias de carga) lo he situado a continuación, entre las características físicas, para muchos un contrasentido.

### *El color*

El mercurio es un metal de color gris claro y brillante. Esto se debe a que no hay transiciones electrónicas entre las bandas correspondientes a los electrones del nivel 5d o del 6s (que están llenas), electrones para los que la banda vacía de los 6p está demasiado lejos, por lo que las transiciones no caerían dentro del visible. Eso es lo que sucede a la plata, donde las absorciones que llevan a los electrones excitados desde el nivel 4d al nivel de Fermi del 5s son del orden del ultravioleta<sup>41</sup> y se producen a los 3.7 eV (porque el orbital 5s no estaría tan contraído y por tanto estaría, energéticamente

---

<sup>39</sup> *Ibídem*, p. 112.

<sup>40</sup> Los datos de esta sección proceden de las referencias correspondientes a F. A. Cotton y G. Wilkinson (pp. 715 y ss.), a B. Moody (pp. 496 y ss.) y a C. E. Housecroft y A. G. Sharpe (pp 694 y ss.)

<sup>41</sup> Pyykkö, P., *op.cit.* p. 49.

hablando, más lejos) y por tanto no tiene ningún color en particular, como en el oro, en el que la absorción va del 5d al nivel de Fermi del 6s, en torno a  $2.38\text{eV}^{42}$ , en el rango del visible.

### *La densidad y la tensión superficial*

El líquido posee una densidad muy elevada de  $13.6\text{ g/cm}^3$  y una alta tensión superficial, de  $0.047\text{ N/m}$  a la temperatura ambiente. Tiene la particularidad de que no se une a las superficies de vidrio, de manera que forma meniscos invertidos con respecto a los del agua cuando se encuentra en cánulas o tubos de pequeño diámetro. Esto es una consecuencia de que sus fuerzas de adhesión metal-vidrio son inferiores a sus fuerzas de cohesión metal-metal.

Su valor de densidad está dentro de lo normal y es consecuencia de la elevada masa atómica del mercurio  $200.6\text{ u}$  así como de la cohesión del líquido. Su densidad en estado sólido<sup>43</sup> a  $-39^\circ\text{C}$  es de  $14.193\text{ g/cm}^3$ , y a medida que aumenta la temperatura la densidad disminuye<sup>44</sup>, pasando de los  $13.6\text{ g/cm}^3$  a  $-20^\circ\text{C}$ , a los  $13.53\text{ g/cm}^3$  a los  $25^\circ\text{C}$  o a los  $12.87\text{ g/cm}^3$  a los  $300^\circ\text{C}$ . A pesar de que tradicionalmente se ha explicado que la gran cohesión interna del mercurio se debe a un enlace metálico del estilo que encontramos en el resto de los metales<sup>45</sup>, la realidad parece ir en contra de tal explicación cuando paralelamente consideramos su bajísimo punto de fusión, que no se correspondería con el de un enlace metálico normal. En este sentido, parece que la alta cohesión del mercurio, así como su alta tensión superficial, se deben a la existencia de fuerzas de tipo intermolecular (término inapropiado en este caso), como las de Van der Waals, entre los átomos del metal. La excesiva contracción del orbital 6s, que es el único disponible para el enlace, así como la gran estabilidad de los electrones de dicho orbital, que dificulta la cesión de los mismos para un enlace propiamente metálico, provocan que el tipo de enlace esté más cerca del que se correspondería con fuerzas de tipo Van der Waals más que con un enlace metálico normal. Esto es coherente con la baja conductividad del calor y de la electricidad que exhibe el mercurio, así como con sus anormalmente bajas temperaturas de fusión y de ebullición.

### *Viscosidad*

El mercurio es un fluido newtoniano que tiene una viscosidad<sup>46</sup> dinámica de  $1.53\text{ mPa}\cdot\text{s}$  a la temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , mientras que su viscosidad cinemática es de  $0.147\text{ cSt}$  a  $-38^\circ\text{C}$ ,  $0.123\text{ cSt}$  a  $0^\circ\text{C}$ ,  $0.11\text{ cSt}$  a  $20^\circ\text{C}$ , disminuyendo rápidamente a medida que aumenta la temperatura, con  $0.0812\text{ cSt}$  a  $200^\circ\text{C}$ . La unidad cSt es el centistokes y el cambio a unidades del S.I. es de  $1\text{St} = 0.0001\text{ m}^2/\text{s}$ . Diferenciar entre ambos tipos de viscosidades (dinámica y cinemática) es importante a la hora de comprender cómo

---

<sup>42</sup> Bartlett, N., *Relativistic Effects and the Chemistry of Gold*, *Gold Bulletin*, 31, 1, 1998, p. 22.

<sup>43</sup> Datos: <https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2016/12/21HG.pdf>

<sup>44</sup> Datos para la densidad del mercurio líquido: [https://srdata.nist.gov/solubility/IUPAC/SDS-29/SDS-29-pages\\_237.pdf](https://srdata.nist.gov/solubility/IUPAC/SDS-29/SDS-29-pages_237.pdf)

<sup>45</sup> Brown, T.L., *et al.*, *Chemistry: The Central Science*, 3ª edición, Pearson Australia, 2014, p. 390.

<sup>46</sup> Los valores de viscosidad dinámica y cinética son de: Kozin, L.Z., Hansen, S.C., *op.cit.*, pp.18 y ss.



responde el mercurio a diferentes tipos de acciones, así la viscosidad dinámica mide cómo de difícil es mover una cucharilla en su interior, mientras que la viscosidad cinemática muestra cómo de fácil fluye<sup>47</sup>. Siguiendo el ejemplo que usan en la referencia, la miel tendría mayor viscosidad dinámica que la mayonesa, pero la mayonesa tendría mayor viscosidad cinética que la miel. Los valores de la viscosidad dinámica del mercurio son sorprendentemente bajos para un metal, pero normales para líquidos newtonianos formados por unidades pequeñas, unidas por fuerzas de Van der Waals (y no por el típico enlace metálico) del orden de viscosidad dinámica del benceno o de la sangre, apenas mayor que la del agua. Más acentuado es lo que sucede con los valores de su viscosidad cinética, que son extraordinariamente bajos y más parecidos a los de la acetona (0.41 cSt a 20°C) que a los de cualquier otro líquido. Mucho más bajos que los del agua (1.13 cSt a 16°C) lo que implica que fluye mejor que cualquier otra sustancia habitual capaz de fluir. Esta particularidad está asociada a las fuerzas cohesivas de tipo Van der Waals, que permiten que se encuentre líquido. De hecho, solo los líquidos cuyas partículas están unidas por este tipo de fuerzas de larga distancia, tienen unos valores de viscosidad cinemática tan bajos<sup>48</sup>.

### *Solubilidad*

Para ser un metal, tiene cierta solubilidad en líquidos polares y apolares, siendo su solubilidad<sup>49</sup> en agua a 25°C de  $6.39 \cdot 10^{-7}$  g/L, por lo que se considera relativamente insoluble en ella, de ahí que no sea tóxico al ingerirse, y no moja las superficies en las que el agua sí suele permanecer adherida en forma de gotas. Según otras estimaciones la solubilidad del mercurio en agua estaría en torno a  $3 \cdot 10^{-5}$  g/L, también bastante pequeño<sup>50</sup> aunque unas cien veces mayor en órdenes de magnitud que el dato precedente. Estas propiedades son coherentes con el tipo de enlace no dirigido y débil de tipo Van der Waals, pero versátil, que emplea. Es lógico por tanto que el mercurio se escape rápidamente de estas disoluciones acuosas, incluso cuando está en forma iónica, como  $\text{Hg}^{+2}$  o  $\text{Hg}_2^{+2}$ , donde tiende a reducirse a Hg metálico, que se evapora gracias a una volatilidad que se comprende al considerar el tipo de enlace. Por tanto es necesario cerrar herméticamente los recipientes donde se contiene, incluso los recipientes de aquellas disoluciones en las que se encuentra en forma catiónica.

El mercurio metálico se disuelve mejor en solventes orgánicos apolares que en agua, en un orden de magnitud de unas cien veces más. En benceno a 25°C tiene una solubilidad de  $2.41 \cdot 10^{-3}$  g/L, lo que nos permite hacernos una idea de cuánto se disuelve en compuestos orgánicos, o de  $1.16 \cdot 10^{-3}$  g/L en n-pentano a la misma temperatura<sup>51</sup>.

---

<sup>47</sup> Troyer, D., La viscosidad cinemática explicada, Noria Latin America, online. <https://noria.mx/la-viscosidad-cinematica-explicada/>

<sup>48</sup> Los datos que se corresponden con otras sustancias que no son Hg, los he obtenido de: [https://www.engineersedge.com/fluid\\_flow/kinematic-viscosity-table.htm](https://www.engineersedge.com/fluid_flow/kinematic-viscosity-table.htm)

<sup>49</sup> Los valores de solubilidad en agua varían mucho según la fuente de información. El valor de  $6.39 \cdot 10^{-7}$  g/L lo he tomado del libro de F. Cotton op.cit. p.718, pero es mucho menor que el de los otros cálculos.

<sup>50</sup> Spencer, J.N., *Thermodynamics of the solution of mercury metal, Retrospective Theses and Dissertations*, 3182, 1967, p. 5. <https://lib.dr.iastate.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=4181&context=rttd>

<sup>51</sup> Ibídem, p.6.

Esta preferencia es compatible con un enlace de cohesión basado en las fuerzas de tipo Van der Waals.

### ***Punto de fusión y de ebullición. Presión de vapor. Punto crítico y Punto Triple***

Como ya he analizado con anterioridad, el mercurio tiene un punto de fusión y un punto de ebullición que son anormalmente bajos, de  $-38.9^{\circ}\text{C}$  y  $357^{\circ}\text{C}$  respectivamente, encontrándose líquido a la temperatura y presión ambientales. Eso hace que tenga una presión de vapor bastante alta a temperatura ambiente, para ser un metal, y que se evapore con una facilidad que, debido a su toxicidad, lo convierte en un peligro potencial cada vez que se derrama o no se manipula con la precaución requerida. Así pasa de una presión de vapor<sup>52</sup> muy baja de  $2.661 \cdot 10^{-5}$  kPa a  $0^{\circ}\text{C}$  (algo que es útil precisamente para construir barómetros y manómetros) a unos  $2.58 \cdot 10^{-4}$  kPa a  $100^{\circ}\text{C}$  (aproximadamente unas diez veces más).

Su alta volatilidad hace que se guarde siempre en recipientes herméticos de plástico. En estado gaseoso el mercurio es atómico, muy parecido a como se encuentran los gases nobles, algo que se entiende por la estabilidad propia del metal (su nobleza) y por la escasa reactividad de sus electrones de valencia.

Como nota curiosa añado los valores a los que el mercurio se convierte en un fluido supercrítico<sup>53</sup>,  $1490^{\circ}\text{C}$  y  $1490,22$  atm, a partir de los cuales el metal adquiere la fluidez propia del gas, pero con la densidad de un líquido, no pudiéndose diferenciar cuál de los dos es realmente el estado de agregación en el que se encuentra la sustancia (de hecho la línea que marca el equilibrio entre el gas y el líquido termina en dicho punto).

Igualmente, como nota informativa, indico que el punto triple del mercurio, en el que coexisten en equilibrio el mercurio sólido, el líquido y el gaseoso, se encuentra a la temperatura de  $-38.8^{\circ}\text{C}$  y a la presión de  $0.157$  Pa. Vemos que la temperatura se corresponde prácticamente con la temperatura de fusión, pero la presión requerida para lograr que los tres estados de agregación estén en equilibrio es extremadamente baja, probablemente por la facilidad con la que se agregan los átomos al acercarse<sup>54</sup> si la presión sube significativamente. Es decir que, a pesar de su volatilidad, el mercurio tiene gran tendencia a agruparse. Es un interesante contraste respecto al punto triple del agua, dado que si bien la temperatura no es tan diferente, la presión es radicalmente más baja y del orden (mil veces menor) de la que encontramos en metales como el platino o el paladio, con los que guarda una mayor semejanza, por el hecho de ser también un metal, a pesar de la baja temperatura de su punto triple.

---

<sup>52</sup> Uso los datos de Douglas, Ball y Ginnings de la tabla publicada en: Huber, M.L., Laesecke, A., Friend, D.G., *The vapor pressure of mercury*, NIST, 2006, p.45.

<http://www.physics.rutgers.edu/~eandrei/389/NISTIR.6643.pdf>

<sup>53</sup> Franck, E.U., Hensel, F., *Metallic Conductance of Supercritical Mercury Gas at High Pressures*, Physical Review, 147, 1, 1966, p. 109. doi.org/10.1103/PhysRev.147.109

<sup>54</sup> Kozin, L.Z., Hansen, S.C., *Mercury Handbook: Chemistry, Application and Environmental Impact*, RSC Publishing, Cambridge, 2013, p. 12

### *Calor específico, calores latentes y entropía del mercurio*

Los valores de todas estas magnitudes termodinámicas para el mercurio están dentro de la normalidad, aunque la entropía de vaporización es bastante elevada, como es de esperar, debido al tipo de enlace que posee y que mantiene a los átomos de mercurio muy vinculados en el líquido, lo que le permite tener una organización bastante mayor de la que se espera.

El calor específico del mercurio líquido es aproximadamente constante y está en torno a  $138 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , siendo de  $135.72 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  a los  $-75.58^\circ\text{C}$  ya en estado sólido, valores que en cualquier caso se encuentran muy cerca de los que tiene el oro en estado sólido, en torno a  $130 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , lo que muestra que ambos metales aumentan su temperatura de forma semejante al ir absorbiendo calor. El calor específico del mercurio gaseoso<sup>55</sup>, considerado constante, es de  $103.64 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . El calor latente de fusión es de  $11442.95 \text{ J/Kg}$  en el punto de fusión y el calor latente de vaporización<sup>56</sup> es de  $294385 \text{ J/Kg}$  en el punto de ebullición del mercurio, encontrándose ambos datos dentro de la normalidad.

La entropía estándar del mercurio gaseoso<sup>57</sup> es de  $872.28 \text{ J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  mientras que la del mercurio líquido a  $25^\circ\text{C}$  es de  $379.42 \text{ J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , con una entropía de vaporización<sup>58</sup> de  $94.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $469.61 \text{ J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) que supera la establecida por la regla de Trouton, de unos  $88 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  a causa de la alta cohesión del mercurio y de la presencia de una ordenación estructural mayor de la que habitualmente se haya en los líquidos menos cohesionados. La entropía de fusión es de  $50.9 \text{ J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , un valor que nuevamente podemos considerar normal.

### *Conducción de calor y eléctrica*

El mercurio es un mal conductor del calor, aunque su volumen sea muy sensible a la temperatura, cambiando de forma proporcionalmente a las variaciones de temperatura, lo que ha permitido su uso histórico como termómetro. El valor de conducción térmica es difícil de medir por la presencia de fenómenos convectivos que, si no se eliminan, hacen que las medidas sean más altas que las reales. Así para una temperatura de  $22^\circ\text{C}$  la conductividad térmica<sup>59</sup> es de  $8.05 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , subiendo de forma prácticamente lineal hasta llegar a  $11.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a la temperatura de  $153^\circ\text{C}$ . Estos valores se pueden comparar con los de la plata, el mejor conductor térmico de la tabla

---

<sup>55</sup> Dato a partir de: <https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2016/12/21HG.pdf>

<sup>56</sup> Busey, R.H., Giauque, W.F., *The Heat Capacity of Mercury from 15 to 330°K. Thermodynamic Properties of Solid Liquid and Gas. Heat of Fusion and Vaporization*1, *Journal of the American Chemical Society*, 75, 4, 1953, pp. 806-809.

<sup>57</sup> Cox, J. D., Wagman, D. D., Medvedev, V. A., *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989.

<sup>58</sup> Dato obtenido a partir de: Tema 8: *Thermodynamics. The Second and third laws*, *General Chemistry I*, KAIST, 2012

<sup>59</sup> Vita Peralta, M., Dix, M., Lesemann, M., Wakeham, W.A., *Thermal conductivity of liquid mercury, High Temperatures, High Pressures*, 34, 2002, pp. 1263-1267.  
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.429.9935&rep=rep1&type=pdf>

periódica, con un valor de más de  $400 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a temperatura ambiente. La baja conductividad del mercurio se explica por su carácter líquido, que hace que prefiera una transferencia de calor basada en la convección.

Como conductor eléctrico tampoco es demasiado bueno hasta el punto de que en estado gaseoso es un aislante, aunque su conductividad depende mucho de la presión<sup>60</sup> (sobre todo a partir de los  $1200^\circ\text{C}$ ), mientras que en estado líquido conduce con una conductividad eléctrica de  $1.1 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ , un valor que podemos compararlo con el del oro, de  $44 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ . Esto implica que hay un paso de estructura no metálica (en el gas) a estructura metálica (en el líquido) que en sí es muy interesante, porque establece la existencia de una temperatura crítica (la transición de Mott) para dicha transición. De hecho cuando el mercurio se expande, de manera que la densidad de átomos disminuye, el metal deja de conducir, comportándose entonces como un no-metal, algo que ocurre igualmente con el oxígeno o el hidrógeno, que conducen al aumentar la presión<sup>61</sup>. La conductividad eléctrica es una de las magnitudes que mayor cambio pueden tener dentro de los metales, incluso para un mismo metal, dependiendo de las condiciones en las que se encuentre, y esto tiene gran interés porque es un indicio del tipo de enlace que domina en uno u otro momento. Esa metalicidad o carácter metálico cambia mucho en el mercurio y es algo que está relacionado con una mayor cercanía de los orbitales implicados en el enlace en el estado líquido. Es cierto que buena parte del enlace en el estado líquido es de tipo Van der Waals, pero también hay un pequeño solapamiento orbital efectivo que permite que electrones de la banda de valencia puedan pasar a la banda de conducción paulatinamente, por el solapamiento de la banda  $6p$  del mercurio con las bandas  $6s$  y  $5d$ . Cuando nos encontramos en estado gaseoso, no hay bandas de ningún tipo, ya que no hay interacción, pero a medida que se acercan, hasta alcanzar la estructura cristalina del estado sólido, las bandas comienzan a integrarse partiendo de los primeros clústeres que se forman al ir disminuyendo la temperatura. Los dos huecos entre bandas (entre la  $5d$  y la  $6s$ , ambas llenas, y la  $6s$  y la  $6p$ , esta última vacía y responsable de la conducción) se van estrechando, hasta que desaparecen en el estado sólido, por solapamiento<sup>62</sup>. En el estado líquido nos encontramos que las bandas, bien solapan, bien están separadas por unos huecos salvables térmicamente, por lo que la conducción es posible (aunque sea de menor cuantía que la de los metales más conductores, que disponen de banda de conducción semillena). Por otra parte hay que considerar que la transición del no-metal al metal se produce en el líquido, por lo que aunque no exista una estructura propiamente de bandas, estable, fruto de un orden cristalino, debe de haber una interacción metálica a pesar de los efectos relativistas que contraen los orbitales del  $6s$ , que son esenciales para la conducción eléctrica del mercurio. Y como es un hecho que el mercurio en estado líquido conduce la electricidad, hay un solapamiento por mínimo que sea entre las bandas de los orbitales

---

<sup>60</sup> Franck, E.U., Hensel, F., op.cit. p. 109.

<sup>61</sup> Edwards, P., Lodge, M., Hensel, F., Redmer, R., '... a metal conducts and a non-metal doesn't', *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering science*, 368, 2010, pp. 941-965, p. 954.

<sup>62</sup> Haberland, H., et al., *Experimental Study of the Transition from van der Waals, over Covalent to Metallic Bonding in Mercury Clusters*, *J.Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 86, 1, 1990, pp. 2473-2481, p. 2473.

6p, 6s e incluso 5d en los átomos que forman el líquido<sup>63</sup>. Los efectos relativistas se notan en lo que es una reducción obvia de la conducción eléctrica respecto a la que esperaríamos para un metal.

No se debe olvidar que el mercurio fue el elemento en el que Heike Kamerlingh Onnes observó la superconductividad por primera vez, a una temperatura crítica por debajo de 4.2K, algo que no ocurre ni con el oro ni con el platino, que mantienen una resistencia más o menos constante<sup>64</sup> a pesar de ser excelentes conductores a cualquier temperatura.

### *Dilatación térmica*

El metal aumenta enormemente su volumen con la temperatura<sup>65</sup>, con un coeficiente de  $0.181 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , que es el mayor de entre los metales a temperatura ambiente (hay que tener en cuenta que es líquido, mientras que el resto es sólido), y que podemos comparar con el del oro<sup>66</sup>, de  $4.18 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Es una de las propiedades más útiles del mercurio y que se justifica por la importante presencia de fuerzas de tipo Van der Waals en el enlace de cohesión, que mantienen unidos a los átomos en el líquido (y en el sólido). Al aumentar la temperatura, también aumenta la movilidad de las partículas y así el volumen del líquido, y lo hace en gran cantidad, debido a que esas fuerzas de Van der Waals son débiles y ceden con facilidad. Los termómetros tradicionales se han aprovechado de esta propiedad, para lo que se coloca el mercurio en una ampolla cerrada, que tiene un tubo muy fino por el que sube el metal a medida que se calienta. Como la relación entre la temperatura y la altura que alcanza (dejando fijo el diámetro del tubo) es lineal, se tiene un método de gran precisión para medir la temperatura dentro de los rangos térmicos más habituales. No obstante, hoy día, ya no se fabrican para uso doméstico debido a la peligrosidad del mercurio.

### *Amalgamas*

Las aleaciones entre el mercurio y otros metales se conocen con el nombre de amalgamas. Entre ellas se encuentran algunas de las más empleadas a lo largo de la historia de la Química, como la amalgama dental entre el Hg y la Ag, o la que forma con los metales nobles, que se empleó sistemáticamente para extraerlos en las minas desde la segunda mitad del s. XVI, con el nombre de azogue, tan útil para la extracción y el refinado de la plata<sup>67</sup>. El mercurio forma amalgamas con facilidad con muchos

---

<sup>63</sup> Bose, S.K., *Electronic structure of liquid mercury*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11, 1999, pp. 4597-4615. DOI:10.1088/0953-8984/11/24/303

<sup>64</sup> Van Delft, D. Kes, P., *The discovery of Superconductivity*, *Euro Physics News*, 42, 1, 2011, p. 23. <https://www.europhysicsnews.org/articles/ePN/pdf/2011/01/ePN2011421p21.pdf>

<sup>65</sup> Kozin, L.Z., Hansen, S.C., op.cit. p.21.

<sup>66</sup> Pamato, M.G., et al., *The thermal expansion of gold: point defect concentrations and pre-melting in a face-centred cubic metal*, *Journal of Applied Crystallography*, 51, 2018, 470-480, p. 473. <https://journals.iucr.org/j/issues/2018/02/00/ks5577/ks5577.pdf>

<sup>67</sup> Robins, N.A., Hagan, N.A., *Mercury Production and Use in Colonial Andean Silver Production: Emissions and Health Implications*, *Environ Health Perspect*, 120, 5, 2012, pp. 627-631. doi: 10.1289/ehp.1104192

metales, en particular con los alcalinos, con el oro y la plata, pero también con el cobre, el cadmio, el estaño y otros metales que se han usado como amalgamas dentales. Sin embargo no lo hace ni con el hierro, ni con el cobalto, ni con el níquel, metales que se han usado por tanto para fabricar los contenedores del mercurio<sup>68</sup>. El mercurio se expande por el interior de los metales con los que se amalgama, formando una disolución en su interior e interrumpiendo la estructura metálica enlazante que domina en el metal puro. Debido a la contracción de los orbitales 6s, no solapa bien con las bandas del metal en el que se encuentra, por lo que las propiedades del metal se alteran, perdiendo en algunos casos su flexibilidad y resistencia a la tracción, flexión y otros esfuerzos. Es una descripción genérica, que no es apropiada para todas las aleaciones, pero por ejemplo en la aleación del mercurio con aluminio, el aluminio se vuelve quebradizo. También pierden poder reductor, como es el caso del zinc o del sodio, lo que tiene gran utilidad a la hora de moderar o controlar las reacciones de reducción según interese<sup>69</sup>.

En la aleación con oro o con plata, el mercurio puede obtenerse fácilmente por calentamiento, dejando la matriz pura del oro o la plata, lo que nos está indicando que el enlace que establece con el metal noble es débil. Tanto el oro como la plata participan en el enlace con 1 electrón, mientras que cada mercurio pone los dos electrones del 6s<sup>2</sup>. Si consideramos que en n interacciones habrá n/2 enlazantes y n/2 antienlazantes, como hay 3n electrones, se llenará la banda enlazante y la mitad de la de antienlace. Esta situación es eficiente, mejor que en el mercurio puro, donde en el enlace tienen mayor peso las fuerzas de Van der Waals, pero mucho peor que en el enlace propio del oro puro. Sin embargo, los elementos de la tabla que en vez de participar en el enlace con 1 electrón, lo hacen con 2 electrones, llenan la banda de antienlace por completo, por lo que la situación no supone ninguna ganancia y por tanto la aleación no se produce. Esta explicación es una interesante propuesta de Lars J. Norrby para justificar la predilección del mercurio por formar amalgamas solo con algunos metales<sup>70</sup>.

No obstante algunas amalgamas tienen una composición definida, como ocurre entre el sodio y el mercurio, Hg<sub>2</sub>Na, hasta el punto de que puede considerarse un compuesto en sí. Hay hasta siete combinaciones definidas de amalgamas Na-Hg, en las que el mercurio modera la reactividad del sodio, permitiendo incluso que participe, de forma no violenta, en reacciones que se llevan a cabo en agua<sup>71</sup>.

### **Isótopos**

El mercurio se presenta en la naturaleza con siete isótopos estables, repartidos con unas abundancias bastante equilibradas, aunque también hay 17 isótopos radiactivos y sintéticos que ni siquiera voy a nombrar aquí pero que aparecen como consecuencia

---

<sup>68</sup> Hylander, L.D., *Gold and Amalgams: Environmental Pollution and Health Effects*, in *Encyclopedia of Environmental Health*, Elsevier, 2011.

<sup>69</sup> Cotton, F., op.cit. p. 719.

<sup>70</sup> Norrby, L.J., op.cit. p. 113.

<sup>71</sup> Cardarelli, F., *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, Segunda Edición, Springer, Londres, 2008, p. 233.

de procesos de absorción de neutrones, interacción nuclear con hidrógeno y por absorción de un protón por parte del oro, con emisión posterior de un fotón gamma<sup>72</sup>.

Los isótopos del mercurio por orden de abundancia en la naturaleza son los siguientes: <sup>202</sup>Hg con 29.8%, <sup>200</sup>Hg con 23.13%, <sup>199</sup>Hg con 16.84%, <sup>201</sup>Hg con 13.22%, <sup>198</sup>Hg con 10.02%, <sup>204</sup>Hg con 6.85% y por último <sup>196</sup>Hg con 0.146%.

## CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DEL MERCURIO<sup>73</sup>

### Introducción

Las características químicas del mercurio se relacionan en gran medida con las físicas, y se explican teniendo en cuenta el marco teórico profundo en el que los fenómenos relativistas establecen toda una serie de matices de gran importancia, que son los que en última instancia permiten interpretar la reactividad diferenciada de este metal. Muchas de estas características ya se han tratado parcialmente en los puntos anteriores, pero volveré a comentarlas aquí con la idea de agruparlas y explicarlas siguiendo las mismas líneas generales, basadas en la periodicidad y en los efectos relativistas, para entender las anomalías que se presentan.

Hasta que no se analizan los datos numéricos concretos de estas características del mercurio, en relación con los del resto de metales, no se es plenamente consciente de la diferencia existente entre este peculiar metal y el resto de aquellos con los que comparte ciertas semejanzas, como pueden ser los metales de su propio grupo, algunos de los metales nobles o incluso, aunque quizás más lejanos, algunos de los elementos que le son isoelectrónicos, de entre los metales de alcalinotérreos.

### Magnitudes periódicas

#### *Los potenciales de ionización y las valencias del mercurio*

Para el mercurio se han descrito hasta cuatro potenciales de ionización, el primero y el segundo accesibles, mientras que el tercero y cuarto aparecen como casos particulares, más exóticos que otra cosa. Los cuatro están relacionados con los estados de oxidación del metal Hg<sup>+1</sup>, Hg<sup>+2</sup>, Hg<sup>+3</sup> y Hg<sup>+4</sup> como veremos a continuación. El mercurio pertenece al grupo 12 y tiene la siguiente estructura [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup>, con la capa 5 cerrada y con los electrones de su capa de valencia estabilizados por efectos relativistas, que hacen que el orbital 6s sea de menor tamaño de lo que le correspondería de no considerar tales efectos. Como consecuencia son menos reactivos y tienden a participar menos de lo habitual en la formación de enlaces de tipo iónico, covalente o metálico, condicionando toda la química del mercurio. Los dos primeros valores de los potenciales de ionización son, por tanto, más altos que los de los metales de su grupo, anormalmente más altos, de hecho, algo que se nota en su menor reactividad y en la

<sup>72</sup> Kozin, L.Z., Hansen, S.C., op.cit. pp. 1-2.

<sup>73</sup> Al igual que ya ocurriera con los datos físicos, los datos de esta sección proceden de las referencias correspondientes a F. A. Cotton y G. Wilkinson (pp. 715 y ss.), a B. Moody (pp. 496 y ss.) y a C. E. Housecroft y A. G. Sharpe (pp 694 y ss.) salvo que se indique lo contrario.

dificultad con la que se oxida, considerándosele un metal casi noble, hasta el punto de que a veces se encuentra en la naturaleza en su estado elemental, en forma de gotitas, sobre el mineral cinabrio, por ejemplo.

Los dos primeros potenciales de ionización del mercurio son 1006 y 1799 KJ/mol que suman un total de 2805 KJ/mol, suma que supera con creces a la del Cd de 2492 KJ/mol y a la del Zn, de 2632 KJ/mol. Si tenemos en cuenta que los potenciales de ionización disminuyen a medida que descendemos en el grupo, debido a que el átomo es cada vez menos electronegativo, comprobamos que hay una irregularidad en el mercurio, irregularidad que tradicionalmente se ha explicado recurriendo al útil concepto del par inerte del 6s. Ya hemos visto que son los efectos relativistas, los que justifican este sorprendente aumento de los primeros y segundos potenciales de ionización. Estos potenciales de ionización se relacionan con las dos valencias más estables del mercurio y que, salvo un compuesto como el  $\text{HgF}_4$ , dominan toda la química del mercurio como  $\text{Hg}_2^{+2}$  y  $\text{Hg}^{+2}$ , cationes que trataremos en profundidad en la parte práctica de este libro. Hay que tener en cuenta siempre el formalismo de interpretar  $\text{Hg}_2^{+2}$  como  $\text{Hg}^{+1}$  confundiendo lo que es un compuesto covalente con uno iónico. Curiosamente con el tercer potencial de ionización del mercurio pasa lo contrario, tiene un valor de 3309 KJ/mol, que es menor que el del Cd, de 3666 KJ/mol, y menor que el del Zn, de 3859 KJ/mol. Esta vez el descenso se acomoda aparentemente a la periodicidad, pero en realidad es más bajo de lo que pudiera esperarse si se compara con los otros dos. Al Hg le cuesta perder el tercer electrón 357 KJ/mol menos que al Cd, mientras que al Cd le cuesta perder el tercer electrón solo 193 KJ/mol menos que al Zn, siendo 550 KJ/mol lo que le cuesta al Hg menos que al Zn. Si lo vemos desde otra perspectiva, comparando la diferencia energética que hay entre el 3<sup>er</sup> potencial de ionización y la suma de los otros dos del mismo elemento, vemos que para arrancar el tercer electrón al Zn hay que dar 1227 KJ/mol adicionales al  $\text{Zn}^{+2}$  para tener  $\text{Zn}^{+3}$ , que bajan a 1174 KJ/mol en el caso del  $\text{Cd}^{+3}$  y solo 504 KJ/mol para el  $\text{Hg}^{+3}$ .

Todas estas cifras nos indican que la pérdida de un electrón del 5d del Hg, para formar  $\text{Hg}^{+3}$  no es algo imposible<sup>74</sup> (cálculos teóricos muestran esa posibilidad). Se ve que los orbitales 5d están más altos en energía de lo que les correspondería de no haber fenómenos relativistas que los desestabilicen y que hagan que los 5d se proyecten hacia el exterior más de lo previsto. Un ejemplo de ello podría ser la contestada existencia del complejo de coordinación  $[\text{Hg cyclam}]^{+3}$  donde habría un  $\text{Hg}^{+3}$  cuyo tiempo de vida medio es de tan solo 5s. El ligando 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, llamado ciclam, o *cyclam* en inglés, tiene por fórmula  $(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$  y es tetradentado, uniéndose al Hg través de los nitrógenos. No obstante, semejante logro ha sido cuestionado con rigor<sup>75</sup> por lo que parece que no tenemos todavía ningún compuesto de  $\text{Hg}^{+3}$ . Sin embargo parece incontestable la presencia de un  $\text{Hg}^{+4}$  en el  $\text{HgF}_4$ , una valencia extraña para el metal pero parece que asequible, gracias a que los efectos

---

<sup>74</sup> Botana, J., et al., *Mercury under Pressure acts as a Transition metal: Calculated from First Principles*, *Angewandte Chemie*, 54, 32, 2015, pp. 9280-9283.

<sup>75</sup> Hrobárik, P., Kaupp, M., Riedel, S., *Is Allred's  $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{3+}$  a True Mercury (III) Complex?*, *Angewandte Chemie*, 47, 2008, DOI: 10.1002/anie.200802233



relativistas de los electrones 5d aumentan la energía de esos electrones y extienden los orbitales más allá de lo esperable, facilitando su participación en enlaces y, de alguna manera, obligando a reclasificar al mercurio como elemento de transición<sup>76</sup>.

El Hg se presenta también en compuestos anisotrópicos, cuyos átomos de mercurio varían de estado de oxidación dependiendo de la dirección en la que se encuentren. Así en el siguiente compuesto superconductor cerámico de tipo YBaCuO, el  $(\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$ , encontramos diferencias en el número y el tipo de catión mercurio asociadas a variaciones en las valencias, ausencias o sustituciones, que provocan inestabilidades estructurales y energéticas útiles para la formación de los pares de Cooper de superconducción a valores anormalmente altos de temperatura<sup>77</sup>. De la misma manera aparece la valencia +0.33 en el mercurio, formando parte de heteroestructuras<sup>78</sup>, que son estructuras propias de semiconductores cristalinos en la que la composición química cambia según la posición. Al igual que el caso anterior representa una estructura anisotrópica en la que el mercurio falta cada cierto número de repeticiones, dependiendo de la dirección en la que se extiendan las cadenas de mercurio, las cuales pueden incluso estar desordenadas. En el manual de Cotton y Wilkinson se indica que el estado de oxidación formal de los átomos del mercurio de las cadenas es de +0.33, cadenas que se intercalan entre los aniones de  $[\text{AsF}_6]^{-1}$  sin que se intersecten entre sí, generando una estructura de estequiometría aparente  $\text{Hg}_{2.82}(\text{AsF}_6)_{0.94}$  donde el mercurio es esencial para la semiconducción y en la que también hay defectos provocados por ausencias del anión<sup>79</sup>. Este  $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)$  es un compuesto bastante famoso por retomar la relación, un tanto jocosa hoy día, entre el mercurio y el oro de los alquimistas, dado que el color dorado de este compuesto de mercurio recuerda al del metal más noble<sup>80</sup>, de ahí el sobrenombre burlón de «oro de los alquimistas». En estas estructuras, las valencias fraccionarias del mercurio son formales y pueden deberse a la combinación de  $\text{Hg}^{+1}$  y  $\text{Hg}^0$ , a ausencias de  $\text{Hg}^{+1}$ , o a un enfoque de densidad de carga real sobre cada átomo de mercurio (algo que en la química básica no suele usarse). De cualquier forma, la utilidad de estos compuestos donde el mercurio se encuentra en estados de oxidación muy bajos, cercanos a cero, algo que tiene al parecer gran importancia para lograr superconductividad y semiconducción en los materiales, se basa en la gran estabilidad del  $\text{Hg}^0$  y en la posibilidad de establecer enlaces covalentes con otros átomos de mercurio con los que forma largas cadenas apenas cargadas que, de forma grupal, ayudan a lograr la electroneutralidad de toda la estructura, frente a los aniones de carga contraria, complicando con sus enlaces covalentes el análisis somero y un tanto ingenuo de la carga que supuestamente soporta

---

<sup>76</sup> Xuefang Wang, Andrews, L., Riedel, S., Kaupp, M., *Mercury is a Transition Metal: The First Experimental Evidence for  $\text{HgF}_4$* , *Angewandte Chemie*, 2007. doi: 10.1002/ange.200703710

<sup>77</sup> Legyel, E., *Antiferromagnetism and Superconductivity in Ce-based Heavy-Fermion Systems*, Cuvillier Verlag, Gotinga, 2008, p.11.

<sup>78</sup> Frensley, W.R., *Heterostructure and Quantum Well Physics*, en *VLSI Electronics Microstructure Science*, Elsevier, 24, 1994, pp. 1-24. doi.org/10.1016/B978-0-12-234124-3.50006-9.

<sup>79</sup> Cotton, F.A., op.cit. p. 724.

<sup>80</sup> Brown, I.D., et al., *Alchemists' Gold,  $\text{Hg}_{2.86}\text{Asf}_6$ ; An X-Ray Crystallographic Study of A Novel Disordered Mercury Compound Containing Metallically Bonded Infinite Cations*, *Canadian Journal of Chemistry*, 52, 5, 2011, pp. 791-793. Doi: 10.1139/v74-124

cada átomo según las reglas básicas del reparto de cargas. No es sorprendente por tanto que, a veces, las cadenas de mercurio de estas estructuras, se hayan definido como si fueran un líquido encajado en una matriz sólida<sup>81</sup>.

### *Afinidad electrónica*

La afinidad electrónica de un átomo se define como el intercambio energético, cambiado de signo, que se produce en un átomo gaseoso al ganar un electrón. El signo menos que hay que poner delante del incremento de energía es importante para definir la afinidad electrónica y diferenciarla de lo que sería el incremento de entalpía de la absorción. Por lo general estos procesos de absorción de un electrón son exotérmicos, lo que hace que el incremento de entalpía suela ser negativo para la mayoría de los átomos, sin embargo la afinidad electrónica correspondiente es positiva.

La comparación entre la afinidad electrónica del oro y la del mercurio es de gran interés, porque si bien ambos elementos tienen una estructura electrónica muy parecida, nos encontramos con que la afinidad electrónica del Hg es 0 mientras que la del Au es de las más altas de la tabla periódica. Es un contraste interesante cuando vemos que la configuración electrónica del oro es [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>1</sup> y la del Hg [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup>, por lo que se diferencian únicamente en que el mercurio tiene un electrón más del 6s. Para explicar esta radical diferencia entre ambos metales volvemos a recurrir a los efectos relativistas. El orbital 6s tanto del oro como del mercurio es tan estable que se encuentra muy bajo en energía, por lo que alojar un nuevo electrón en caso del oro es muy estable<sup>82</sup>, y a pesar de lo extraño que nos pueda parecer un anión Au<sup>-1</sup> hay ejemplos en la literatura científica del mismo<sup>83</sup> como la curiosa sal binaria CsAu. Su afinidad electrónica es de 2.3 eV solo superada por la de los halógenos. En cambio, el mercurio tiene el 6s completo por lo que de aceptar un nuevo electrón tendría que alojarlo en el 6p, que no es tan estable, de ahí que su afinidad electrónica sea de 0 eV, de las más bajas de la tabla periódica, junto a la del Cd y el Zn<sup>84</sup>, elementos a los que les pasa lo mismo, sin que los efectos relativistas se noten en su caso. Esto hace que la existencia de un Hg<sup>-1</sup> sea poco esperable, sobre todo teniendo en cuenta la gran estabilidad del Hg<sup>0</sup> y la tendencia general a revertir a esta forma neutra.

### *Electronegatividad del mercurio*

La electronegatividad es una de las magnitudes más importantes a la hora de explicar el comportamiento de los diferentes elementos en la química y justificar la estabilidad de sus iones y compuestos. Hay diferentes formas de definir y medir la electronegatividad, pudiéndose clasificar las propuestas en dos grandes grupos: las escalas de electronegatividad espectroscópicas y las escalas de electronegatividad

---

<sup>81</sup> Roth, S., Carroll, D., *One-Dimensional Metals*, Tercera edición, Wiley-VCH, Weinheim, 2015, p. 30.

<sup>82</sup> Norrby, L.J., op.cit. p. 112.

<sup>83</sup> Jansen, M., *The chemistry of gold as an anion*, *Chemical Society Reviews*, 37, 9, 2008, pp. 1826-35. DOI:10.1039/b708844m

<sup>84</sup> Davis, V.T., *Measurement of the electron affinities of the Lanthanides*, American University, Washington, 2002, p. 5.

termoquímicas. Las escalas de electronegatividad espectroscópicas se emplean para medir la electronegatividad en átomos aislados, por lo que sirven para caracterizar a los elementos con independencia de con qué otro elemento se enlazan, por lo que son absolutas. Las electronegatividades termoquímicas, en cambio, tienen en cuenta las energías de enlace y los calores de formación, por lo que son útiles para interpretar la electronegatividad de los elementos en el marco de sus correspondientes enlaces<sup>85</sup>. Voy a poner un ejemplo de cada uno de estas escalas para ver las diferencias que presentan.

La más empleada es la escala de electronegatividades de Pauling corregida<sup>86</sup>, donde los valores son adimensionales y vienen encabezados por la electronegatividad del F con un valor de 4. Mide la fuerza con la que un átomo atrae a los electrones del enlace en el que participa, usando la entalpía de disociación covalente  $D_{AB}^{COV}$  y la entalpía de disociación empírica  $D_{AB}$ , por lo que la electronegatividad no tiene sentido si no se considera el enlace dentro del que se está midiendo.

$$D_{AB}^{COV} = \frac{D_{AA} + D_{BB}}{2} \qquad D_{AB} = D_{AB}^{COV} + \Delta\chi_{AB}^2$$

De manera general la electronegatividad disminuye a medida que bajamos en cada grupo, pero en los metales de transición (y postransición) se invierte la tendencia, y aumenta a medida que se pasa de la primera serie de transición a la segunda y de la segunda a la tercera (con excepciones, como siempre). Según esta escala concreta de electronegatividades el Hg tiene un valor de 2.92, más alto que el del Cd con 2.36 y que el del Zn con 2.26, mientras que el del Au es algo más bajo, con 2.81. Según el resto de cifras nos encontramos con que la electronegatividad del mercurio es alta, dentro de los valores propios de los metales nobles, pero no tanto como para que los enlaces se polaricen, al extremo de llegar a preferir el tipo iónico. Como nota curiosa, la tabla de la referencia nos da el valor de 3.03 para la electronegatividad del copernicio, una electronegatividad que por tanto sigue subiendo como consecuencia de los fuertes efectos relativistas que experimentan los electrones del orbital 7s<sup>87</sup>, acercándose cada vez más a las características de los no metales.

Según la escala de Allred-Rochow, el valor de la electronegatividad se calcula a partir de la fuerza nuclear efectiva con la que el núcleo atrae a un electrón de la capa de valencia, dividida por el radio covalente del elemento. El valor de la electronegatividad del Hg aquí es de 1.44, inferior al 1.46 del Cd y al 1.66 del Zn, pero superior al 1.42 del Au. En esta escala el valor de electronegatividad del Hg es sustancialmente más bajo respecto al que tienen otros metales de la primera serie de transición. La disparidad entre ambas escalas es significativa en los metales nobles, entre otras cosas porque a la hora de calcular la electronegatividad en la escala de Pauling se usa el valor de la entalpía de disociación  $D_{HgHg}$  para la molécula  $Hg_2$ , que es la más baja de entre las de

<sup>85</sup> Tantardini, C., Oganov, A.R., *Thermochemical electronegativities of the elements*, *Nat Commun*, 12, 2021, p. 2087. doi.org/10.1038/s41467-021-22429-0  
<https://www.nature.com/articles/s41467-021-22429-0#Equ1>

<sup>86</sup> *Ibidem*, ver fórmula 2, usada para el cálculo de las electronegatividades de Pauling.

<sup>87</sup> Tantardini, C., Oganov, A.R., *op.cit.* sin paginación (online).

los metales, por lo que  $D_{HgB}^{COV}$  será menor que la de otro metal, y así  $D_{AB} - D_{AB}^{COV}$  tendrá un valor mayor y la electronegatividad del Hg será alta. Sin embargo en la medida de Allred-Rochow se divide por el radio covalente al cuadrado que, a pesar de la contracción lantánida, es un valor grande para los elementos de la tercera serie de transición, si se relaciona con el radio de los otros metales.

$$\chi^{AR} = \left( \frac{3590 \times Z_{efectiva}}{r_{covalente}^2} \right) + 0.744$$

En cualquier caso el mercurio no logra hacer enlaces fuertes, ni covalentes ni iónicos, debido a la gran estabilidad que tiene el  $Hg^0$ , por ser sus dos electrones 6s muy estables y bajos en energía a causa de los efectos relativistas. En este sentido ni tiende a ganar nuevos electrones (su afinidad electrónica es cero) ni a perderlos (sus potenciales de ionización son altos en comparación con los de otros elementos análogos).

## **Estructuras en los compuestos de mercurio**

### *Estructura en estado sólido del $Hg^0$ y en los complejos en disolución*

Este es un libro sobre la química básica del mercurio, por lo que entrar en profundidad a analizar cuáles son las estructuras cristalinas de sus compuestos, es algo que queda muy lejos de mi intención, a pesar de que resulte fascinante. En los compuestos principales del mercurio iré indicando las formas cristalinas más habituales en que se presentan muchos de ellos, pero en este apartado me limitaré a resumir brevemente cuáles son las formas en las que cristaliza el mercurio puro y las geometrías más habituales que utilizan sus complejos de coordinación.

El mercurio metálico en estado sólido presenta dos fases cristalinas diferentes, la más habitual es la  $\alpha$ -Hg, que cristaliza en romboédrico cuando se comprime el mercurio líquido a temperatura ambiente y a una presión de 1.2 GPa. A partir de la fase  $\alpha$ -Hg se puede pasar sucesivamente a otras formas de cristalización, al aumentar la presión sobre el mercurio sólido, como ocurre con la forma  $\beta$ -Hg, que es la más estable a presiones en torno a 3.4 GPa y a temperaturas que se encuentran por debajo de los 79K, con celda tetragonal centrada en el cuerpo. A presiones aún mayores aparecen fases, como la  $\gamma$ -Hg monoclinica y la  $\delta$ -Hg hexagonal, que tienen gran interés por mostrar cómo el mercurio resuelve el problema de ocupación del espacio a esas presiones.

En lo que se refiere a las estructuras propias del mercurio en disolución, conviene antes que nada hacer un breve inciso sobre los acuocomplejos de ambos cationes, debido a la gran diversidad de formas en las que se presenta el  $Hg^{+2}$  en los textos habituales. El tamaño del  $Hg^{+2}$  permite que a su alrededor haya hasta 6 moléculas de agua y, de hecho, los compuestos con 2, 4 y 6 moléculas de agua, vinculadas por enlace dativo al mercurio, son viables. En general el más habitual es el  $[Hg(H_2O)_6]^{+2}$  pero a lo largo de este manual voy a utilizar preferentemente el acuocomplejo con dos moléculas de agua  $[Hg(H_2O)_2]^{+2}$  a sabiendas de que el  $[Hg(H_2O)_4]^{+2}$  y el  $[Hg(H_2O)_6]^{+2}$  son igualmente viables, debido a que en el mercurio (II) la coordinación más común es

la 2 y los intercambios suelen afectar solo a dos moléculas de agua. El completísimo manual de F.A. Cotton y G. Wilkinson ofrece diferentes opciones según el caso, utilizando el diacuocomplejo en la página 720 y recomendando el hexacuocomplejo en la 731. El tetraacuocomplejo aparece como una variante más en el artículo de Hazel Cox y Anthony J. Stace. Siempre hay que tener en cuenta que el mercurio prefiere una coordinación octaédrica con el agua, pero que cambia a tetraédrica con los halógenos.

En lo que respecta al  $\text{Hg}_2^{+2}$  todo es más sencillo dado que, como consecuencia de su enlace covalente, suele reaccionar con dos moléculas de agua<sup>88</sup>, formando ejes lineales  $\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2$  en el  $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$  probablemente a través de orbitales moleculares de antienlace del dímero o mediante híbridos sp del nivel 6. En ambos casos, enlaces lábiles, dada la gran estabilidad del  $\text{Hg}_2^{+2}$  sin complejar.

Buscando más la anécdota que otra cosa, se pueden citar ejemplos de compuestos del  $\text{Hg}^{+2}$  con las coordinaciones y las geometrías más habituales de la química de elementos de transición, recordando que, si bien no es un elemento de transición (al no emplear los orbitales d en sus enlaces, y olvidándonos de compuestos raros como el desafiante  $\text{HgF}_4$ ) tiene la facilidad de los mismos para formar numerosos compuestos de coordinación y organometálicos. Así a modo de ejemplo con número de coordinación 2 y geometría lineal puedo recuperar alguno de los anteriores, o el mismo óxido de mercurio (II), que ya ha aparecido con sus cadenas en zig-zag y en el que el entorno del Hg es bicoordinado y lineal. Con coordinación 3 y geometría plana se tiene el anión  $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_3^{-1}$  cuyos voluminosos ligandos obligan a la planaridad, para minimizar los impedimentos estéricos. El número de coordinación 4 y la geometría tetraédrica asociada podemos encontrarlo en el  $\text{HgCl}_2(\text{OAs}\Phi_3)_2$ , donde el radical fenilo viene simbolizado por la letra griega  $\Phi$ . Con número de coordinación 6 y geometría octaédrica tenemos el complejo con la etilendiamina,  $[\text{Hg}(\text{en})_3]^{+2}$ , y finalmente con un número de coordinación 8 y una geometría de antiprisma cuadrado se tiene el  $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^{-2}$  con el grupo  $\text{NO}_2^{-1}$  actuando como ligando bidentado. El gran tamaño del mercurio permite esta amplitud de coordinación, pero a pesar de los ejemplos, el número de coordinación preferido por el mercurio es 2, a pesar de su gran volumen y de su polarizabilidad, que debería favorecer a números de coordinación más altos. La tendencia a crear enlaces covalentes es, por el contrario, la explicación de esa mayoría de compuestos bicoordinados, en el caso del  $\text{Hg}_2^{+2}$  porque no puede ser de otra manera, pero en el del  $\text{Hg}^{+2}$  porque al conseguir dos electrones mediante algún enlace dativo, adquiere la estabilidad suficiente como para que no tenga que añadir ningún ligando más, al tener completo el nivel 6s y alcanzar la situación formal de  $\text{Hg}^0$ .

### *Policationes en el mercurio*

La estabilidad del enlace Hg–Hg que he explicado anteriormente hace que el  $\text{Hg}_2^{+2}$  exista en una gran cantidad de compuestos, debido a que el enlace covalente que se establece entre ambos mercurios es bastante fuerte, gracias a los efectos relativistas, que hacen que los 5d suban en energía y salgan más hacia el exterior, mientras que el 6s

---

<sup>88</sup> Cotton, F.A., op.cit. p. 723.

se contrae, de la misma forma que podría ocurrir con los 6p, aunque de una forma más suave. Así los átomos de mercurio podrán formar orbitales moleculares, o híbridos de la simetría adecuada, si preferimos la Teoría de Enlace de Valencia, entre el 6s y cualquiera de las otras dos opciones, los 5d o los 6p, dependiendo del caso concreto.

Como ya comenté antes, de pasada, esta capacidad no solo vale para que dos átomos metálicos puedan enlazar, sino que permite al mercurio formar estructuras de polimerización que no llegan a ser verdaderos clústers, pero en las que se manifiestan el alto grado de covalencia que alcanzan sus enlaces, de manera que los átomos del metal quedan siempre alineados<sup>89</sup>, unos detrás de otros. Así en el libro de Greenwood y Earnshaw vemos como ejemplo al  $[\text{Hg}_3][\text{AlCl}_4]_2$ , un compuesto iónico donde los tres átomos de mercurio están unidos por enlace covalente y en línea recta  $[\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hg}]^{+2}$ , con la misma carga +2 que ya tenía el  $\text{Hg}_2^{+2}$ . El compuesto se obtiene molturando con paciencia los tres reactivos.



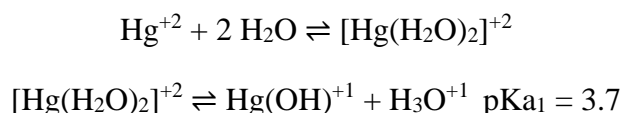
Incluso hay constancia de un compuesto con cuatro  $[\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hg}]^{+2}$  muy parecido al anterior, el  $[\text{Hg}_4][\text{AsF}_6]_2$ , donde la cadena de mercurio tiene cuatro átomos, mostrando algo que va a ser familiar en estructuras cerámicas complejas, como la que vimos anteriormente en el material  $(\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$ , posible gracias a la facilidad con la que el mercurio forma enlaces covalentes lineales y bicoordinados de gran estabilidad.

## Las características del mercurio en las reacciones clásicas de la química

### *Comportamiento ácido-base del mercurio*

El carácter ácido de un catión es proporcional a su relación carga-radio  $q^2/r$ , de manera que a mayor valor de la carga y menor radio, más ácido será en agua, pudiendo hidrolizarla y actuar como ácido, dejando un protón en el medio. Los ácidos más duros ni siquiera pueden permanecer establemente en el agua durante un breve tiempo, como ocurre con el  $\text{Ti}^{+4}$  que instantáneamente forma el óxido. Por el contrario los ácidos blandos pueden tener una relación carga-radio tan pequeña que no presentan, desde el punto de vista práctico, un comportamiento ácido-base.

El  $\text{Hg}^{+2}$  tiene un comportamiento bastante más ácido de lo que cabría esperar por su relación carga-radio, y una vez en medio acuoso neutro se produce un equilibrio ácido-base complejo en el que actúa como especie que hidroliza al agua dos veces<sup>90</sup>.



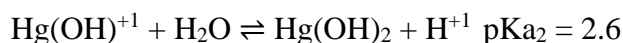
<sup>89</sup> Greenwood, N.N., Earnshaw, A., *Chemistry of the elements*, Pergamon, Oxford, 1984, p. 1410.

<sup>90</sup> Cotton, F., op.cit. p. 731.

Los valores de  $\text{pK}_{a1}$  y de  $\text{pK}_{a2}$  aparecen redondeados en Cotton, pero los he obtenido de: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/4.3Redoxyacidezmercurio\\_34845.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/4.3Redoxyacidezmercurio_34845.pdf)

Sin embargo el  $\text{Ba}^{+2}$  tiene un  $\text{pK}_a$  de 13 y el  $\text{Be}^{+2}$ , un átomo con el que el  $\text{Hg}^{+2}$  guarda cierto parecido por su tendencia a formar enlaces covalentes, de 5.5. Además es muy interesante comparar el comportamiento ácido-base del  $\text{Ca}^{+2}$  (que tiene un tamaño de 100 pm y carga +2) con el del  $\text{Hg}^{+2}$  (con un tamaño de 96 pm y carga +2), pues presentan una relación  $q^2/r$  prácticamente idéntica pero unas diferencias enormes de acidez, ya que para el  $\text{Ca}^{+2}$  el  $\text{pK}_a$  es de 12 y el  $\text{pK}_{a1}$  del  $\text{Hg}^{+2}$  es de 3.7, lo que representa un valor de constante de acidez verdaderamente alto en relación a todas estas especies con las que debiera guardar cierto parecido. En particular, en relación con la del  $\text{Ca}^{+2}$  su valor de acidez es antitético.

Además la especie anfótera  $\text{Hg}(\text{OH})^{+1}$  puede actuar también como ácido en un medio con el pH adecuado, siempre con equilibrios complicados, que tienden a la formación de  $\text{HgO}$ , que precipita y tira de las reacciones de equilibrio en su sentido, al ser insoluble. El  $\text{pK}_{a2}$  de la especie implica una constante de acidez todavía mayor, con un valor de 2.6 que la hace incluso más ácida que muchos de los ácidos orgánicos.

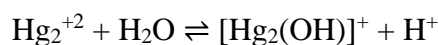


El hidróxido de mercurio (II), especie que no ha sido aislada, es completamente soluble y su formación es una reacción exotérmica<sup>91</sup> que favorece la hidrólisis y el comportamiento ácido del  $\text{Hg}(\text{OH})^{+1}$ . La explicación más plausible para esta facilidad a la hora de realizar transferencias de protones parece ser la alta covalencia de los enlaces del mercurio, tanto de la especie anfótera  $\text{Hg}(\text{OH})^{+1}$ , como del hidróxido resultante  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , así como la gran polarizabilidad del mercurio (incluso del  $\text{Hg}^{+2}$ ), que permite estabilizar los intermedios en los rearrreglos que se producen tras la hidrólisis<sup>92</sup>. No es sorprendente que, tal y como nos dicen Hazel Cox y Anthony J. Stace en su artículo, los átomos de Hg, de Sn y de Pb tengan una acidez mayor de la esperada. Sobre todo en el caso del Hg y del Pb los efectos relativistas asociados a los electrones del 6s influyen mucho en el comportamiento de los cationes y en la estabilidad de sus compuestos. La recuperación parcial de la electroneutralidad a partir de la carga +2 se puede lograr a través de enlaces dativos, por parte de moléculas de agua en el acuocomplejo, lo que estabiliza a los cationes, algo en lo que el número de moléculas de agua directamente unidas al mercurio en una primera y segunda esfera de coordinación es importante, así como lo son los impedimentos estéricos que concurren, con los procesos de intercambio de protones. El mercurio en particular, como hemos visto a lo largo de tantos puntos, puede formar enlaces muy estables de tipo covalente antes y tras la hidrólisis de la molécula del agua, gracias a la expansión amplificada de unos orbitales 5d llenos que parecen mezclarse con los orbitales del 6s, también llenos, y participar así en el enlace, intensificándolo de forma sinérgica, tal y como indican los autores de la referencia. A pesar de ello, no es fácil tener una idea clara sobre cuál es la proporción con la que los diferentes orbitales atómicos participan en estos enlaces, ni cuáles de ellos son junto a los 6s, si los 5d o los 6p. es probable que el entorno inmediato al Hg sea determinante.

<sup>91</sup> Cox, H., Stace A.J., *Molecular View of the Anomalous Acidities of  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ , and  $\text{Hg}^{+2}$* , *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2004, pp. 3939-3947, p. 3947.

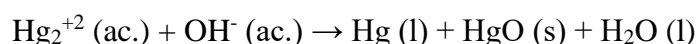
<sup>92</sup> *Ibidem*, p. 3947.

El  $\text{Hg}_2^{+2}$  es un catión ácido débil e inestable, con una sola desprotonación por hidrólisis del agua, con un pKa de 5. La reacción se produce en medio ácido, pero su valor de pKa indica ya su debilidad<sup>93</sup>:

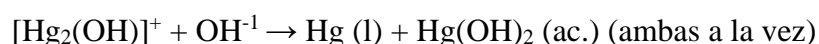
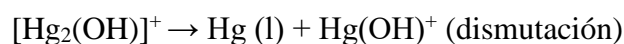
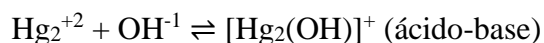


La caída en esta constante de acidez respecto a la del mercurio divalente se comprende sobre todo tras analizar el enlace que une a los dos mercurios en el dímero, un enlace covalente que permite que cada mercurio tenga una situación bastante parecida a la del  $\text{Hg}^0$ , ya que al compartir cada mercurio 1 electrón, acaban recuperando lo perdido con el enlace covalente siendo el mercurio metal, como ya sabemos, bastante estable por los efectos relativistas. Es normal que la incorporación de un grupo hidroxilo no mejore sustancialmente la situación del  $\text{Hg}_2^{+2}$ , sobre todo al tener en cuenta que el electrón recibido iría al 6p, un orbital alto en energía. En el  $\text{Hg}^{+2}$  ocurría todo lo contrario, pues los electrones iban a un orbital vacío y particularmente estable, el 6s, por lo que los productos de hidrólisis (base conjugada) eran bastante estables, lo que tiene como consecuencia el aumento de la acidez del ácido de partida, siguiendo un enfoque de Brønsted-Lowry.

No hay que olvidar, como veremos más adelante, que el  $\text{Hg}_2^{+2}$  desproporciona con gran facilidad en medio básico, por lo que además de considerar su acción como ácido, hay que tener en cuenta su compleja participación en reacciones de óxido-reducción, donde se puede oxidar a  $\text{Hg}^{+2}$  y reducir a  $\text{Hg}^0$  a través de diferentes vías que compiten entre sí. La siguiente reacción que escribo más abajo la veremos mucho en las secciones más experimentales del resto del libro y puede enfocarse desde diferentes perspectivas: como equilibrio rédox, como precipitación o como ácido-base.



La inestabilidad del dímero de mercurio (I) hace que las reacciones ácido-base se compliquen, integrando las especies de ambos estados de oxidación en complejos equilibrios del tipo que copio aquí, directamente extraído del libro de F.A. Cotton y G. Wilkinson.



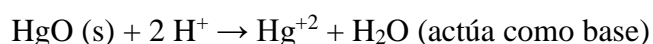
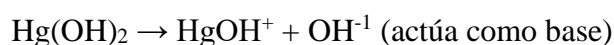
Desde el punto de vista de la basicidad, el  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  y el  $\text{HgO}$  son anfóteros y ambas especies están tan relacionadas que no pueden separarse, dado que el hidróxido de mercurio (II) es la forma soluble que tiene el óxido de mercurio (II), insoluble, de participar en complejos equilibrios ácido-base que no puedo abordar en este manual de química básica. Pero el  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  es, ante todo, una especie anfótera, por lo que en

<sup>93</sup> [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/4.3Redoxyacidezmercurio\\_34845.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/4.3Redoxyacidezmercurio_34845.pdf)



medios ácidos funcionará como base de cierta fuerza y en medios básicos se transformará en una especie aniónica<sup>94</sup> añadiendo hidroxilos. A pesar de la presencia habitual del hidróxido de mercurio (II) en muchos textos de química, durante muchos años hubo serias dudas de su existencia real y sin embargo se empleaba tal cual a la hora de describir las reacciones, porque su existencia facilitaba el proceso. Hoy día no cabe duda de su existencia, pero sigue sin haberse aislado a pesar de los esfuerzos.

Así en medio ácido tenemos reacciones que compiten entre sí y que, dependiendo del pH concreto, van en una u otra dirección:



En medio alcalino la complejidad disminuye, actuando siempre como ácido:



A pesar de la complejidad de las reacciones anteriores, que se producen por la estabilidad de muchos de los intermedios de reacción que se producen, gracias a los enlaces covalentes y a la gran polarizabilidad de la nube electrónica del mercurio, podemos simplificarlas, recurriendo a las más simples y a las que cierran la cadena, reescribiéndolas en medio ácido, neutro o básico, según convenga.

### *Óxido-reducción de los dos cationes del mercurio*

Las reacciones rédox del mercurio giran en torno a la desproporción del  $\text{Hg}_2^{+2}$  y a la tendencia a reducirse de sus dos cationes a causa de la gran estabilidad que tiene el mercurio metálico. Esta relación entre  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}_2^{+2}$  y  $\text{Hg}^{+2}$  depende de las características del medio, en particular del pH, sobre todo por las reacciones que se producen en medio alcalino. La precipitación de  $\text{Hg}^{+2}$  en forma de óxido de mercurio (II) se lleva a cabo previa formación del  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  soluble, que comienza a producirse a un pH de 2.4, para acabar precipitando por completo entre los valores de pH 5 y 12<sup>95</sup> como después comprobaremos más adelante. En cambio la especie  $\text{Hg}_2^{+2}$  dismuta a pH básico, por eliminación del  $\text{Hg}^{+2}$ , con el que siempre está en equilibrio, en forma de  $\text{HgO}$  insoluble. De la misma manera, el  $\text{Hg}_2^{+2}$  acaba desproporcionando ante cualquier agente que

<sup>94</sup> Kozin, L.Z., Hansen, S.C., op.cit. p. 112.

<sup>95</sup> Ibídem, p. 111.

elimine  $\text{Hg}^{+2}$  del medio, como sucede con ligandos que lo complejan o con precipitantes. Así compuestos donadores de electrones como el amoníaco, las aminas, el grupo hidroxilo, el cianuro, el sulfocianuro, el sulfuro y la acetilacetona, entre otros muchos de los que se emplean habitualmente en la química de coordinación, provocan que el  $\text{Hg}_2^{+2}$  dismute, al disminuir la concentración de mercurio (II) libre que está en equilibrio con la de mercurio (I)<sup>96</sup>. Este tipo de equilibrios hay que tenerlos siempre en consideración porque a la hora de mantener estable una disolución o un compuesto de mercurio (I) conviene analizar si hay alguna sustancia en el medio capaz de reaccionar con el mercurio (II), aunque este no esté aparentemente presente en la disolución.

Las reacciones de óxido-reducción básicas de la química del mercurio son:



Los valores de potencial en las tres semirreacciones de reducción son altos y positivos debido a la situación de estabilidad propia del mercurio metálico y del propio dímero de mercurio, para los que el orbital  $6s^2$  está lleno (en el caso del dímero por la compartición de los electrones del enlace). Esto evidencia la tendencia a la reducción y la cuasi nobleza del mercurio. Mientras que, por el contrario, la oxidación a  $\text{Hg}^{+2}$  es difícil, por el alto valor de los potenciales de ionización, algo que se explica por el hecho de tener que extraer los electrones de ese orbital  $6s$  tan estable, por los efectos relativistas. Esta oxidación sólo se produce en presencia de oxidantes fuertes o cuando el mercurio (II) desaparece del equilibrio al precipitar o formar un complejo robusto, nada más formarse, tirando de la reacción en su sentido. Es lógico por tanto que el potencial de la desproporción sea negativo, aunque está muy cerca del cero, dado que se forma a la vez  $\text{Hg}^0$ , que estabiliza energéticamente la situación final.



El hecho de que el  $\text{Hg}_2^{+2}$  y el  $\text{Hg}^{+2}$  estén en equilibrio, hace que se produzcan en cualquier disolución cantidades de ambos cationes que hay que tener en cuenta a la hora de analizar químicamente los resultados obtenidos. Además de ello hay que considerar que, como producto de la dismutación, se produce mercurio metálico, que tiende a escapar del medio y pasar a fase vapor, por lo que hay que tener un particular cuidado incluso con las disoluciones acuosas del mercurio.

Las reacciones de óxido-reducción en las que participa el mercurio suelen ser por tanto de reducción, aunque como veremos más adelante, la disolución oxidativa del mercurio metálico para formar compuestos operativos es muy interesante, por la doble vía para obtener  $\text{Hg}^{+2}$  o  $\text{Hg}_2^{+2}$ , según se emplee un ácido concentrado o diluido, o se use un ácido concentrado en proporción minoritaria respecto a la del metal. Un ejemplo de

<sup>96</sup> Cotton, F.A., Wilkinson, G., op.cit. p. 723.

reacción de reducción es la del cátodo de la pila de mercurio, donde el polo negativo (ánodo de la pila) está formado por la oxidación del Zn, mientras que el polo positivo (el cátodo) está representado por la reducción del mercurio<sup>97</sup>.



Este ejemplo es muy interesante porque pone de manifiesto las diferencias enormes entre Zn y Hg, dos elementos que, a pesar de ser isoelectrónicos y de que debieran compartir buena parte de su química, no solo no lo hacen, sino que se comportan de forma completamente diferente, poniendo así de manifiesto los efectos relativistas que caracterizan la química del mercurio<sup>98</sup>. El valor del potencial de la pila, 1.35V, es empírico, y se puede comparar con el valor obtenido por la pila de cadmio, considerando que el Cd no presenta efectos relativistas en el 5s, lo cual es plausible.



Según los autores del estudio referenciado, cerca del 30% del potencial de la pila de mercurio se produce gracias a efectos relativistas relacionados con la estabilización de los electrones que pasan al orbital 6s del Hg tras la reducción del HgO. Es por ello que la semirreacción de reducción del Hg<sup>+2</sup> es anómalamente favorable, con potenciales más altos y positivos de lo que le correspondería si no tuviese efectos relativistas.

Se puede decir que el Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> y sobre todo el Hg<sup>+2</sup> son cationes oxidantes que, a su vez, se reducen con facilidad, algo que ya se aprecia en los signos positivos de sus potenciales de electrodo estándar, tradicionalmente negativos para la mayoría de metales que no son nobles. Esta facilidad con la que se reducen los compuestos del Hg<sup>+2</sup>, en particular, es la razón por la que el mercurio líquido se conoce desde tiempos inmemoriales, junto a unos pocos ejemplos de metales semejantes. En este sentido, bastaba calentar el mineral cinabrio, que es HgS de color rojo, para que se produjera la descomposición de la mena con la reducción del metal al aire, sin necesidad de carbón ni de ningún reductor particularmente intenso. El mercurio líquido así obtenido se podía guardar en tinajas de arcilla o de piedra, sin que sufriera ningún tipo de oxidación al aire, permaneciendo puro en el tiempo como si fuera otro metal noble, al estilo del oro. Su inalterabilidad, que se explica con facilidad de la manera que hemos visto, pasaría a ser una señal inequívoca de su poder como medicamento o como elixir de juventud, algo que unido al color rojo sangre el cinabrio, estaría en la raíz misma del origen del mito del mercurio como vehículo de vida. Toda una paradoja de la naturaleza que destroza de un plumazo toda la parafernalia de una parte de la filosofía que insistía en basar la verdad en la apariencia externa de las plantas y de los minerales.

<sup>97</sup> Greenwood, N.N., Earnshaw, A., op.cit. p. 1398.

<sup>98</sup> Zaleski-Ejgierd, P., Pyykkö, P., *Relativity and the mercury battery*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 37, 2011, pp. 16510-16512. <https://doi.org/10.1039/C1CP21738K>

TABLA RESUMEN DE LOS DATOS FÍSICO-QUÍMICOS DEL MERCURIO<sup>99</sup>

PROPIEDADES	Au	Zn	Cd	Hg
Z/A <sup>100</sup>	79/197	30/64	48/114	80/202
Masa molar (g/mol)	196.9665	65.38	112.41	200.5
Configuración	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Valencias	+1, +3	+2	+2	+1, +2
Radio iónico (Å)	1.37 (Au <sup>+</sup> )	0.69 (Zn <sup>+2</sup> )	1.03 (Cd <sup>+2</sup> )	0.93 (Hg <sup>+2</sup> )
Radio atómico (Å)	1.50	1.31	1.48	1.48
1 <sup>er</sup> Potencial de Ionización (KJ/mol)	890	906	867	1006
2 <sup>o</sup> Potencial de Ionización (KJ/mol)	1949.3	1726	1625	1799
3 <sup>er</sup> Potencial de Ionización (KJ/mol)	2890	3859	3666	3309
1 <sup>er</sup> + 2 <sup>o</sup> Potenciales de Ionización	2839.3	2632	2492	2805
Distancia M-M en M <sub>2</sub> <sup>+2</sup> (Å)	2.5 <sup>101</sup>	2.4	3.8	2.5
Constante elástica M-M (N/m)	-	60	110	250
Entalpía de disociación ΔH <sub>d</sub> <sup>0</sup> (KJ/mol)	251.72 <sup>102</sup>	130	112	61
Tf (°C)	1064	419	321	-38.87
Te (°C)	2856	907	767	357
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	19.3	7.1	8.6	13.6
Dureza (Mohs)	2.5	2.5	2	1.5
Calor específico (JKg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	130	390 <sup>103</sup>	230	138
Calor latente de Fusión (JKg <sup>-1</sup> )	64500	111000	57000	11442.95
Calor Latente de vaporización (JKg <sup>-1</sup> )	1738000	1748000	886000	294385
Conductividad Térmica (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	318	116	96.9	8.05
Conductividad eléctrica (S/m)	44·10 <sup>6</sup>	16.8·10 <sup>6</sup>	13.7·10 <sup>6</sup>	1.1·10 <sup>6</sup>
Temperatura crítica Superconducción (K)	No tiene	0.85 <sup>104</sup>	0.517	4.2
Coefficiente dilatación volumétrica (K <sup>-1</sup> )	4.18·10 <sup>-5</sup>	8.93·10 <sup>-5</sup>	1.43·10 <sup>-4</sup>	0.181·10 <sup>-3</sup>
Afinidad Electrónica (eV)	2.3	0	0	0
Electronegatividad <sup>105</sup>	2.81	2.26	2.36	2.92
Electronegatividad <sup>106</sup>	1.42	1.66	1.46	1.44
E <sup>0</sup> (M <sup>+2</sup> /M) (V)	1.68 <sup>107</sup>	-0.76	-0.4	0.8535

<sup>99</sup> Todos los datos, salvo que se indique lo contrario, proceden de los manuales referenciados: el de F.A. Cotton, el de B. Moody, el de J.E. Huheey, el de F. Burriel Martí, el de C.E. Housecroft, el de D.F. Shriver y el de E. Arnold. En más de un caso los datos no coinciden, aunque tampoco son muy diferentes, por lo que he elegido uno de ellos.

<sup>100</sup> Número atómico/Número másico (del isótopo más abundante)

<sup>101</sup> Mohr, F., *Gold Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, p. 11

<sup>102</sup> El dato es para Au<sub>2</sub><sup>+</sup>: Owen, C.J., et al., *Bond dissociation energy of Au<sub>2</sub><sup>+</sup>: A guided ion beam and theoretical investigation*, *Journal of Chemical Physics*, 150, 17, 2019. doi.org/10.1063/1.5092957

<sup>103</sup> Así como el del Cd los he obtenido en: <https://www.nuclear-power.com>

<sup>104</sup> Tanto el valor del Zn como el del Cd los he obtenido de la página web: [www.goodfellow.com/sp/](http://www.goodfellow.com/sp/)

<sup>105</sup> De Pauling

<sup>106</sup> De Allred-Rochow

<sup>107</sup> De ε<sup>0</sup>(Au<sup>+</sup>/Au)

En la tabla de la página anterior he marcado en color rojo los valores que se salen de lo esperado y que debemos analizar con interés, dado que tras ellos se esconden, de una u otra forma, los efectos relativistas que tan determinantes son para entender la química del mercurio.

## 2. LA EXPLOTACIÓN DEL MERCURIO

### EL MERCURIO EN LA CORTEZA TERRESTRE

#### **Principales menas del mercurio**

#### *Menas del mercurio y sus yacimientos*

El mercurio es de los pocos metales que existe en estado elemental en la naturaleza, normalmente acompañando al cinabrio, mineral que es la mena principal de obtención de mercurio metálico. El sulfuro de mercurio (II) es un mineral rojo, que históricamente ha tenido un uso muy significativo como pigmento en pinturas, así como una simbología trascendental en prácticamente todas las culturas en cuyo territorio se ha encontrado en algún yacimiento de mayor o menor entidad. Debido a la importancia del cinabrio haré un estudio específico de su química en este mismo manual, dado que es la principal mena de mercurio y, como consecuencia, su química se ha desarrollado en paralelo con la del metal.

En muchos cinabrios de tipo masivo, de esos que recubren una ganga, aparecen gotas minúsculas de mercurio metálico líquido que se pueden llegar a ver a simple vista. Si se golpea el mineral, el mercurio caerá en forma de gotitas sobre el recipiente donde lo hagamos, por precaución. En el mineral cristalizado en cambio, el riesgo de que haya mercurio líquido es mucho menor, por lo que los cristales bien formados que vemos en los ejemplares procedentes de China se pueden exponer en las vitrinas sin particular problema, salvo que haya muchos, porque como veremos más adelante, el HgS también se degrada y genera gases de mercurio. Se comprende que estos ejemplares que contienen gotitas de mercurio hay que almacenarlos correctamente, y nunca expuestos de forma abierta, puesto que el mercurio se evapora con gran facilidad, contaminando el aire de la estancia en la que se encuentre el mineral. Lo ideal es usar urnas o cajitas de vidrio o plástico, sin abrirlas nunca en espacios cerrados o mal ventilados. Como es comprensible aparece sobre todo en aquellos yacimientos donde se ha producido la reducción del  $\text{Hg}^{+2}$  a Hg, como consecuencia de algún proceso geológico, asociado a volcanes o a un metamorfismo hidrotermal, que son fenómenos geológicos necesarios para la formación del cinabrio. Ejemplos de estos yacimientos con zonas de reducción en las que puede aparecer el mercurio líquido son Almadén en España, la zona minera de Monte Amiata en Italia y Moschellandsberg, en el Palatinado, Alemania<sup>108</sup>.

Además de sobre el cinabrio, hay otros minerales en los que podemos encontrar mercurio elemental, como la landsbergita, una amalgama natural de plata y mercurio

---

<sup>108</sup> Medenbach, O., Sussieck-Fornefeld, C., *Minerales*, Editorial Blume, Barcelona, 1983, p. 34. Uso esta referencia para los datos de la landsbergita también.

con una composición definida de  $\text{Ag}_5\text{Hg}_8$ , muy semejante a la que se usa para hacer los polémicos empastes dentales, y que aparece tanto formando hermosos y variados cristales, como masas informes, normalmente acompañando al mercurio en las minas de cinabrio. Se ha encontrado en yacimientos como el de Carolina en Moschellandsberg, en el Palatinado (Alemania), en Sala (Suecia), Kongsberg (Noruega) y Szlana (Hungría).

Sin embargo la mena más usada del mercurio, como ya he apuntado más arriba, es el cinabrio, el sulfuro de mercurio natural, cuyo  $\text{Hg}^{+2}$  puede reducirse fácilmente, calentando directamente el mineral por encima de los  $500^\circ\text{C}$ , como veremos en la sección correspondiente, de ahí que no le dedique más espacio en este apartado. Otra importante mena de mercurio es el mineral calomelano<sup>109</sup>, un cloruro de mercurio natural de color blanco, gris o gris amarillento, que suele aparecer como  $\text{HgCl}$  en muchos libros de minerales, pero en el que el mercurio se encuentra como  $\text{Hg}_2^{+2}$ , por lo que se debería escribir  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Puede aparecer en costras de aspecto terroso, pero también formando cristales bien facetados. Sus yacimientos más abundantes están en Terlingua, Texas (EEUU), así como en México.

### *El mercurio en la corteza terrestre*

El mercurio es un metal raro en la naturaleza, con una presencia en la corteza terrestre de en torno a  $20 \text{ ng/g}^{110}$ , siendo el cinabrio la más importante de las cincuenta posibles fuentes de mercurio, junto a los halógenos de mercurio naturales. El ciclo geológico del mercurio<sup>111</sup> está formado por compuestos volátiles ( $\text{Hg}^0$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ), por especies «reactivas» ( $\text{Hg}^{+2}$  y sus complejos con ácidos orgánicos,  $\text{HgO}$  en partículas formando aerosoles, y  $\text{HgX}_2$ ,  $\text{HgX}_3^{-1}$ ,  $\text{HgX}_4^{-2}$  donde  $\text{X} = \text{OH}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^{-1}$ ,  $\text{Br}^{-1}$ ) y por especies denominadas «no reactivas» ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  y otros organomercurícos,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$  enlazado a átomos de azufre en el humus).

### **Evolución de la extracción de mercurio en la historia**

Las minas de Almadén hicieron de España el mayor productor de mercurio del mundo y de la historia durante siglos. Los datos de extracción indican que un tercio de todo el mercurio existente en el mundo se ha extraído en este país<sup>112</sup>, lo que da una idea de la importancia para la industria de este metal de las minas de Almadén, entre otras de la península, permitiendo entender que se hayan convertido en Patrimonio de la Humanidad, junto a las de Idrija en Eslovenia. Las minas de Almadén, de Idrija y la de Santa Bárbara en Perú han sido los principales centros de producción del mercurio hasta 1850, cuando las minas del monte Amiata en Italia y las de California en Estados

---

<sup>109</sup> Dud'a, R., Luboš, R., Atlas Ilustrado de los Minerales, Susaeta, Madrid, 2002, p. 28.

<sup>110</sup> Alloway, B.J., *Heavy Metals in Soils*, segunda Edición, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1995, p. 249.

<sup>111</sup> *Ibidem*, p. 248.

<sup>112</sup> Hylander, L.D., Meili, M., *500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions*, *Science of the Total Environment*, 304, 1-3, 2003, pp. 13-27. doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00553-3

Unidos, se unieron a la producción de Almadén e Idrija, principalmente, cambiando la estructura del reparto productivo<sup>113</sup> desde ese momento en adelante.

Las minas de Almadén empezaron a producir mercurio en el 400 a.C, por lo que son las minas de explotación continua que se han mantenido durante más tiempo en primera línea. Solo fueron cerradas a partir de la normativa europea que vela por la salud y por el cuidado del medio ambiente y que ha cambiado la relación del mercurio con la sociedad. Su producción ha sido en todo momento tan ingente que históricamente solo son comparables a las de Idrija. La unidad habitual para medir la producción de mercurio es el *flask*, una medida inglesa que se puede traducir por frasco, botella o bala y que contiene unos 34.5 Kg de Hg o 76 libras<sup>114</sup> y muchas veces se emplea para dar los datos de producción con bastante precisión. Se estima que la producción de frascos o botellas de mercurio en Almadén fue de más de 7 millones desde 1500 (cuando empiezan los registros) hasta 1957, mientras que para las minas de Idrija se calculan unos 2.5 millones de frascos desde que fueron descubiertas en 1470 hasta 1957. Estas minas no obstante cerraron al dejar de ser rentables entre 1977 y 1982. A su vez, las minas de Santa Bárbara, en el Perú produjeron la cantidad de 1.47 millones de frascos desde 1556 hasta 1790, quedando prácticamente agotadas a finales del siglo XVIII.

Las minas de la región del monte Amiata, fueron explotadas regularmente a partir de 1868, a pesar de que la existencia de cinabrio en la zona era conocida desde la antigüedad, siendo utilizado incluso por los etruscos. De 1900 a 1957 se extrajeron de la zona más de 2 millones de frascos, acabando por cerrar por motivos económicos. En Estados Unidos fueron las minas californianas de Nuevo Almadén y Nueva Idrija las que se desarrollaron a partir de 1850. Nuevo Almadén fue fructífera en el periodo que va de 1850 a 1900, con 1.05 millones de frascos, decayendo mucho a partir de 1900, mientras que Nueva Idrija se desarrolló precisamente a partir de 1900, con una producción de 0.6 millones de frascos entre 1900 y 1972, fecha de su cierre.

Hoy día las minas de mercurio de la Unión Europea están cerradas, aunque los yacimientos del entorno de Almadén contienen todavía grandes cantidades disponibles de mercurio en forma de cinabrio. Esto ha provocado que las minas del sudeste asiático y las de Méjico, junto con las de América del Sur, aumenten su producción o se reabran y que empresas de países europeos, donde la explotación del mercurio se ha prohibido, lo exporten de forma pícara como deshecho peligroso, saltándose la ley, según la información que nos da Naciones Unidas<sup>115</sup>. Mientras que en China y en otras grandes potencias emergentes el mercurio sigue siendo un metal más del conglomerado industrial y productivo, en Europa se intenta eliminar, sobre todo en aquellos artículos de uso social, como termómetros, barómetros o lámparas, prohibiendo su venta. Se ve

---

<sup>113</sup> Todos los datos a partir de ahora relativos a la producción desde la antigüedad hasta el s. XX los he obtenido de: Mishra, C.P., et al., *Mercury Availability-Market Economy Countries*, Bureau of Mines information circular, Washington, 1985, pp. 3 y ss.

<sup>114</sup> Según la enciclopedia Británica: <https://www.britannica.com/technology/mercury-processing/Extraction-and-refining>

<sup>115</sup> <https://www.unep.org/interactive/trading-mercury-health-effects/>

cómo por ejemplo la producción en España pasó de ser de unas 237 toneladas en 2000 a ser inexistente, mientras que en Aidarken, ciudad y región de Kirguistán, se produjeron en ese mismo año unas 550 toneladas de mercurio, convirtiéndose en el principal centro productor de mercurio del mundo<sup>116</sup> antes de que China invirtiese grandes energías en la extracción de mercurio de sus grandes y numerosas minas. Actualmente, el reparto en la producción de mercurio ha variado mucho. Con un incremento enorme de la producción, China se ha colocado en cabeza, con 3500 toneladas en 2019, seguida de las 240 toneladas de Méjico, destinadas a la exportación, o las 100 toneladas de Tayikistán, que destacan muy por encima del resto de productores, como Perú con 40, Argentina con 30 y Kirguistán y Noruega con 20 toneladas. No obstante se estima que Perú, China y Kirguistán tienen las reservas actuales más abundantes de mercurio<sup>117</sup>. Resulta inquietante que los países más desarrollados, que supuestamente controlan y limitan el consumo de mercurio en sus territorios, hayan cedido de forma interesada la producción de mercurio a otros, en los que resulta más difícil comprobar si se están cumpliendo las medidas adecuadas de seguridad, tanto para la población como para el medio ambiente.

### 3. UNA NOTA SOBRE EL NOMBRE DEL MERCURIO

Al igual que ocurre con muchos elementos antiguos, este metal conocido desde los albores de la humanidad, tuvo muchos nombres antes de que se extendiese definitivamente el nombre con el que lo conocemos hoy día. Uno de los primeros nombres por los que se conoció al mercurio fue el término griego ὑδράργυρος o hidrargirio, en castellano, con el significado afortunado de «plata líquida», haciendo referencia a su aspecto blanco o plateado y a su carácter fluido. Y digo afortunado porque es el término con el que se le conoce hoy día en muchos idiomas, de forma paralela al de mercurio. Así encontramos *quicksilver* en inglés, *Quecksilber* en alemán, *vif-argent* en francés (en desuso hoy día), de manera que se sigue con la misma analogía del principio. Al latín pasó como *hydrargyrus*, sustantivo que se fue adaptando al latín científico como *hydrargyrium*, de donde toma las dos letras el símbolo que usamos hoy en día para representarlo en la tabla periódica, Hg.

En árabe medieval al mercurio se le designaba con hasta 120 nombres, muchos de ellos relacionados con la raíz de la palabra indoeuropea «vida», en sánscrito *ḡṭv*, que encontramos en el persa medio como *žīvak* o *zībag*, y que se relacionan claramente con los términos árabes *zi'baq* o *zībaq*, que se empleaban para denominar al mercurio, aludiendo a su carácter móvil. No obstante, teniendo en cuenta que en el seno de la cultura árabe se desarrolla la alquimia y particularmente la influyente Teoría del Azufre-Mercurio de Jabir ibn Hayyan, otros nombres del mercurio, crípticos y con un significado funcional pero oculto, se extendieron por Europa y Oriente Próximo, creando todo un universo de pseudónimos llamativos y sugerentes, como *'abd ābiq* o «esclavo volátil», *'arūs bayḍā'* o «la esposa blanca», *mā' ilāhī* o «agua divina», *rūḥ al-*

---

<sup>116</sup> Hylander, L.D., Meili, M., op.cit. p.

<sup>117</sup> George, W.M., *Mercury Data Sheet, U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries, 2020*, publicación online. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-mercury.pdf>



*ajsād* o «espíritu de la materia», entre muchos otros<sup>118</sup> como se puede encontrar en el interesante artículo de Natalia Bachour.

En español se utilizó durante mucho tiempo el término azogue para el mercurio, procedente del árabe hispánico *azzáwq* que procedería a su vez del árabe clásico *zāwūq* o *zā'ūq*, nombre que podemos reconocer en el *žīvak* o *zībag* del persa medio<sup>119</sup>.

En China, un país que puede considerarse la cuna de la alquimia, o al menos una de ellas, el mercurio se denominaba 汞 *hung*<sup>120</sup> en cantonés, mientras que en mandarín se pronunciaba *gong*, uno de los diez nombres tradicionales de los elementos que se mantuvieron de la tradición popular, lo que implica que estaban bien asentados en la cultura del pueblo llano<sup>121</sup>. En japonés, el manual Seimi Kaisou introdujo un nuevo vocablo tomado del término chino mandarín para *shuīyín*, «metal líquido» «o plata líquida», cuyos *kanji* son 水銀 pronunciado (en inglés) *suijin*, para el mercurio.

Se podría seguir con otras lenguas, pero no es el objetivo de este manual, aunque no quería dejar pasar el hecho de que el mercurio es uno de los pocos elementos históricos, conocidos desde el principio de los tiempos y que, como consecuencia, posee todo un acervo cultural de gran importancia, algo que también se puede ver en el cinabrio, y que hay que saber apreciar junto al resto de sus características físico-químicas y a su relativamente pobre reactividad química para hacernos una idea fidedigna de la relevancia del metal en la historia. La facilidad con la que se reduce, a partir del cinabrio, permitió de hecho que fuera conocido desde siempre, rodeado además de un aura de misterio, debido a su carácter metálico pero líquido, anómalo, hipnótico, más cerca del alma que del cuerpo. De ahí su uso místico en medicina y en las búsquedas más profundas de la vieja alquimia.

## 4. LA UTILIDAD DEL MERCURIO

### USOS HISTÓRICOS PERO NO CIENTÍFICOS DEL MERCURIO

#### Introducción

La metalurgia del mercurio no fue la del bronce, ni la del hierro, tampoco la de la plata o el oro. En todos los casos anteriores la función resultaba obvia, pero en el caso del mercurio no hay nada de eso. No posee ni la resistencia del bronce ni la del hierro, siendo líquido, ni tampoco la belleza útil de la plata o del oro, con los que se pueden confeccionar todo tipo de abalorios con los que decorar estancias, mobiliario o el propio cuerpo. El mercurio pasó, prácticamente desde el principio, a pertenecer a los filósofos, a los pensadores, que buscaron en él una clave oculta, pero al mismo tiempo evidente

---

<sup>118</sup> Bachour, N., *Healing with Mercury: The Uses of Mercury in Arabic Medical Literature*, *Asiatische Studien*, 69,4, 2015, pp. 831-866, p. 834. doi.org/10.1515/asia-2015-1040

<sup>119</sup> Según el diccionario de la RAE.

<sup>120</sup> Needham, J., *Science and Civilisation in China*, volumen 5, Parte 3, Cambridge University Press, 1976, p. 153.

<sup>121</sup> Chang, H., *What's in a name: a comparison of Chinese and Japanese approaches to the translation of chemical elements*, *ChemTexts*, 4, 12, 2018. doi.org/10.1007/s40828-018-0065-0

por la singularidad de la sustancia, que permitiese desde alargar la vida hasta transmutar los metales viles en oro.

## **El mercurio y la medicina**

### *El mercurio como portador de vida*

Tanto el mercurio, como el sulfuro de mercurio, han representado una fuente de vida desde tiempos inmemoriales, al menos desde el punto de vista teórico o doctrinal, porque en la práctica se han llevado a muchos por delante, como los venenos que son. El color del cinabrio recuerda al de la sangre y por la Doctrina de las Signaturas<sup>122</sup> se convertía en un trasunto de la misma, dadora de vida, por lo que aparece de manera habitual en medicamentos (que todavía se usan en Oriente). No profundizo porque el cinabrio tendrá su apartado propio en este libro, donde se abunda en este aspecto. En el caso del mercurio sucedió algo semejante, probablemente vinculado a su semejanza con la plata, esa hermana pequeña del oro que, en según qué épocas o regiones, resultaba incluso más valiosa que el metal dorado. Ya fuese por el color plateado o por su estado de líquido denso y extraordinario, el mercurio se interpretaba como un espíritu metálico<sup>123</sup>, una especie de metal en ciernes, una materia prima que no se había cuajado del todo manteniendo en su interior un abanico de posibilidades (algo que se evidenciaba cuando era capaz de convertirse en «sangre» al elaborar el bermellón), que podía explotarse con fines medicinales y espirituales, el punto de partida para indagar acerca de la naturaleza del mercurio más puro que formaba, junto con el azufre, la composición secreta del oro<sup>124</sup>.

Se pueden encontrar todo tipo de ejemplos en donde se refiere el uso del mercurio como medicamento o como elixir para alargar la vida. Son particularmente famosos los de los emperadores chinos<sup>125</sup>, que tomaban mercurio con la idea de alargar sus vidas, hasta llegar a enterrarse rodeados de grandes depósitos de mercurio, como si el metal los fuese a reanimar, al estilo de las analogías en la elaboración de la piedra filosofal que se pondrían de moda siglos más tarde. Quizás el retrato más conocido de ellos sea el del mausoleo del emperador Qin, que reinó desde el 221 al 210 a.C y que nos ha dejado todo un ejército de soldados de terracota que hoy son considerados Patrimonio de la Humanidad. Ese emperador, así como otros miembros de la nobleza tenían por costumbre, fue enterrado junto a grandes cantidades de mercurio, con un río del metal fluyendo al lado de su tumba, abrazándolo en la muerte antes de conferirle de nuevo la vida. El objetivo de tanto mercurio no era otro que aferrarse a la vida, de alguna manera encerrada o vinculada al metal. Es curioso que, como dice el artículo, el

---

<sup>122</sup> Que se puede resumir de forma rápida y burda en el hecho de que algo se relaciona con aquello a lo que se parece.

<sup>123</sup> Wisniak, J., *The history of mercury. From discovery to incommodity*, Revista CENIC, 39, 3, 2008, p. 2 (del artículo) <https://www.redalyc.org/pdf/1816/181621634010.pdf>

<sup>124</sup> Priesner, C., Figala, K., *Alquimia*, Herder, Barcelona, 2001, p. 321.

<sup>125</sup> Chiang, S., *Daoist Transcendence and Tang Literati Identities*, in *Records of Mysterious Anomalies by Niu Sengru (780-848)*, *Chinese Literature: Essays, Articles, Reviews* (CLEAR), 2007, p. 6. <http://www.jstor.org/stable/25478395>

emperador muriese precisamente como consecuencia de sus anhelos por perpetuarse, tomando cantidades de mercurio durante bastante tiempo. Incluso hoy se pueden medir los excesos de vapor metálico por encima de la tumba<sup>126</sup>.

Pero esa búsqueda de la inmortalidad, o de un elixir de juventud con el que mantenerse perpetuamente joven no fue solo una cuestión de gobernantes, fue la obsesión de una gran parte de pensadores o poetas. Me parecen maravillosos los versos del poeta Po Chu-i en los que describe el proceso de obtención del mercurio, la *young maid* del poema, por descomposición térmica del sulfuro de mercurio (II), tratando de encontrar la clave de un elixir que no llegaba nunca, en su deseo por no envejecer<sup>127</sup>. El poema lo copio directamente del artículo de Amelia Soth:

*«My grey hairs in autumn multiply  
Cinnabar in the fire melted away  
I could not save the “young maid”,  
And stop my turning to a frail old man.»*

Es inquietante conocer que el mismo Po Chu-i en su vejez nos narra cómo de entre sus amigos, es el único que ha quedado vivo, precisamente por no beber esos supuestos elixires a base de mercurio. La paradoja es cruel y está llena de una profunda enseñanza vital para aquel que quiera pensar un poco sobre el caso, incluso aplicándolo a los esfuerzos y sacrificios que hay que hacer hoy día para, supuestamente, llevar una vida feliz, y que acaban convirtiéndola en todo un calvario.

### *El mercurio como medicamento*

Sin embargo a este metal no solo se le adjudicaba un potencial conservador, al estilo sobrenatural de la fuente de la eterna juventud que Ponce de León parecía querer hallar en las lejanas tierras de La Florida. También se le asociaron propiedades curativas mucho más normales, semejantes a las que pudiera tener cualquier otro compuesto químico natural, algo más cerca ya del estilo de pensamiento de Paracelso, como cuando se usaba el mucílago como expectorante, sin base científica alguna, pero al menos, muy lejos ya de asignarle las maravillosas propiedades que habían hecho del mercurio un agente mágico capaz de saltarse las leyes de la física (siempre somos más permisivos con las de la química).

Avicena recomendaba su uso como tratamiento contra los piojos y liendres, así como para trastornos de la piel como la sarna, pero era consciente del peligro que conllevaba su empleo en otros formatos. En un formato de mezcla ampliaba su utilidad, por ejemplo para las apoplejías, donde recomendaba masajear la espina dorsal con una mezcla de mercurio y estoraque, o la inyección de aceite de mercurio en la uretra para

---

<sup>126</sup> Zhao, G., Zhang, W., Duan, Z. et al., *Mercury as a Geophysical Tracer Gas - Emissions from the Emperor Qin Tomb in Xi'an Studied by Laser Radar*, *Sci Rep*, 10, 2020. doi.org/10.1038/s41598-020-67305-x

<sup>127</sup> Soth, A., *Elixirs of Immortal Life Were a Deadly Obsession*, *Cabinet of Curiosities*, 2018, publicación online en JSTOR Daily: <https://daily.jstor.org/elixir-immortal-life-deadly-obsessions/>

tratar problemas de vejiga<sup>128</sup>, hernias o incluso como afrodisiaco. Estos ejemplos que acabo de mencionar son tan solo los que he seleccionado de entre todos los que aparecen con gran detalle en el magnífico artículo de Natalia Bachour<sup>129</sup>.

Más tarde el mercurio comenzó a aplicarse junto con grasa, aceite rancio o con vinagre y mostaza, usándose como tratamiento para nuevas enfermedades, bajo la forma de *unguentum hydrargyri cinereum* o unguento gris, como dice Bachour en su artículo<sup>130</sup>. De esta manera se comenzó a emplear para tratar la sífilis, en forma de píldoras de grasa, llenas de mercurio, como había prescrito por primera vez Paracelso<sup>131</sup>; un remedio que, a pesar de su toxicidad, se siguió empleando hasta bien entrado el siglo XIX<sup>132</sup>.

### **El complejo papel del mercurio en la alquimia**

Para abundar sobre este tema remito, dentro de este libro, al apartado correspondiente al simbolismo del cinabrio dentro de la alquimia, como arte que surge en China e India y se extiende posteriormente por el norte de África y Europa, donde adquiere muchos de los rasgos por el que hoy la conocemos. La idea de convertir el plomo, el cobre, o cualquier otro metal, en oro, no es únicamente una cuestión materialista a pesar de lo que uno *a priori* pueda pensar al respecto. Como veremos en la sección dedicada al cinabrio, un compuesto clave al igual que el mercurio en la alquimia y con el que se le relaciona, en esa búsqueda de la perfección de los metales, la lucha cognitiva por obtener oro iba aparejada a una maduración interior del alquimista, que se asociaba al perfeccionamiento necesario que se debía producir en el individuo para que lograra sus metas. Sin embargo, aquí me interesa solo el mercurio en su dimensión «química», junto con la genial idea de que el mercurio perfecto era una esencia metálica que se encontraba en todos los metales, la vía secreta para lograr el cambio en todas las materias, como refiere Nathan Sivin, en el texto de la referencia correspondiente a Joseph Needham<sup>133</sup> en el que se analiza la concepción oriental, china en particular, de la razón motriz de la transformación de la materia: «*Quicksilver, under the stimulus of the chhi of Yin and Yang for 800 years, forms cinnabar (sha); after 3000 years it forms silver; after 80,000 years it forms gold—the longer the firmer (chien), through a thousand metamorphoses and a myriad transformations*».

El mercurio perfecto, del que el metal mercurio sería una variedad impura, es uno de los dos principios, junto al azufre perfecto, claves para construir la realidad.

---

<sup>128</sup> Según la autora del artículo de referencia, no se tiene muy claro qué es ese aceite, menos mal que cayó en desuso.

<sup>129</sup> Bachour, N., op.cit. p. 844.

<sup>130</sup> *Ibidem*, p. 851.

<sup>131</sup> Michaleas, S.N., et al., *Theophrastus Bombastus Von Hohenheim (Paracelsus) (1493–1541): The eminent physician and pioneer of toxicology*, *Toxicology Reports*, 8, 2021, pp. 411-414, p 413. doi.org/10.1016/j.toxrep.2021.02.012

<sup>132</sup> Szu Shen Wong, et al., *Syphilis and the use of mercury*, *The Pharmaceutical Journal*, 8 de septiembre 2016, online. <https://pharmaceutical-journal.com/article/opinion/syphilis-and-the-use-of-mercury>

<sup>133</sup> Tomado directamente de la página web de la Universidad de Pennsylvania: <http://ccat.sas.upenn.edu/~nsivin/alch.html>

Ambos forman el oro puro según la Teoría Azufre-Mercurio de Jabir ibn Hayyan, latinizado como Geber, en la que el mercurio es el principio femenino, húmedo y frío, que predomina en los metales a modo de «exhalación húmeda», principio creador de todos los materiales que se pueden fundir<sup>134</sup>. La concepción errónea de que toda la materia estaba formada por una mezcla de mercurio y azufre, en distintas proporciones y grados de pureza, era bastante coherente y demostraba la agudeza mental de muchos de los primeros alquimistas (aunque estuviesen equivocados), que además de dedicarse a la filosofía profunda, trataban de plasmar las intuiciones metafísicas en el laboratorio. Resulta bastante lógico pensar que el azufre forma parte de cualquier materia tras comprobar que buena parte de los metales se encuentra como sulfuro en las minas donde el azufre aflora por doquier, siempre que haya habido un vulcanismo reciente. De la misma forma que pasa con el mercurio, cuya naturaleza fluida se «redescubre» en cada mineral, cada vez que se reduce un metal cualquiera de  $M^{+n}$  a  $M^0$  por tostado, saliendo del crisol en forma de metal fundido, antes de endurecerse de nuevo. Confundir metal fundido con mercurio no es difícil cuando, al solidificarse, la materia mantiene el color de la plata viva, un color que por otra parte caracteriza a la mayoría de los metales, salvo el oro o el cobre, que absorben radiación en la franja del visible. Aun así hay que tener en cuenta que este mercurio y este azufre, químicos, que podemos colocar sobre el lugar de trabajo, en la superficie de cerámica de la campana de extracción del laboratorio, no son exactamente los dos principios absolutos de los que hablaba Geber, probablemente porque, a pesar de todos sus esfuerzos y de aquellos alquimistas que le precedieron, jamás lograron elaborar otra cosa con ellos que no fuera azufre, mercurio o cinabrio, rojo o negro. Nada de oro, nada de plata, nada de otra cosa que no fuese una mezcla heterogénea de Hg, S y HgS. La química al final, resultó implacable con las interesantes fantasías de la alquimia, a la que obligaría a desdecirse tantas veces tras los experimentos fallidos, que acabaría por perderse como ese arte inútil que, no obstante, había servido para plantar los cimientos de nuestra ciencia.

## USOS HISTÓRICOS CIENTÍFICOS DEL MERCURIO

### Introducción

En este apartado voy a tratar de resumir los usos del mercurio que se basan en alguna propiedad fundamentada del metal, y por consiguiente, consistente con los conocimientos científicos que se tienen de él, en contraste con la interpretación fantástica que se hace en su empleo como elixir de vida. No voy a comentar aquí algunos de los usos propiamente químicos y que obviamente se encuentran entre los más habituales del mercurio, debido a que los desarrollaré extensamente en la parte experimental del libro, así como tampoco profundizaré acerca de la elaboración del bermellón (cinabrio artificial), la sustancia que se ha usado desde hace siglos como pigmento rojo, hasta llegar a nuestros días, ni sobre el fulminato de mercurio, que se ha empleado como percutor de explosivos, antes del desarrollo de la azida de plomo (II) y del estifnato de plomo (II), por la misma razón. Tampoco abundaré sobre la síntesis de

---

<sup>134</sup> Pérez Pariente, J., La alquimia, Catarata, Madrid, 2016, pp. 21-22.

compuestos que, durante siglos, se han usado de forma cuestionable para el tratamiento de enfermedades, como es el caso del calomelanos, ya que forma parte esencial de la química del mercurio, y cuya sencilla síntesis veremos más adelante como compuesto fundamental de mercurio (I).

### **Extracción de oro y plata**

Probablemente es el uso más antiguo del mercurio, una tradición artesanal que todavía puede encontrarse en muchas partes del mundo, donde se extrae de forma exhaustiva el oro y la plata en pequeñas explotaciones repartidas por todas partes. Su empleo se basa en la facilidad con la que el mercurio forma amalgamas con los metales nobles, así es capaz de disolver el oro y la plata que se encuentren en un molturado en forma de polvo de manera eficiente, devolviéndolos después completamente puros, tras una destilación completa del mercurio, proceso que se lleva a cabo a muy baja temperatura y por tanto es bastante económico. El lavado de oro con mercurio, procedente de aluvión o de molturado, hasta formar una amalgama sólida (puede ser líquida dependiendo de la relación de cantidades entre el mercurio y el metal noble), seguido del calentamiento directo de esa masa sólida, para obtener el oro en estado puro, era un procedimiento que ya se utilizaba en la antigüedad, como podemos leer en el artículo<sup>135</sup> de William Brooks, donde se describe el proceso que empleaban en Sardes, Turquía, en el 700 a.C. para extraer el oro. Aunque hay vestigios semejantes más antiguos incluso, como en Austria, cerca de la antigua Troya, ya en el 3000 a.C., donde usaban procedimientos muy parecidos al que más abajo describo, un protocolo seguido por los mineros actuales de todas las partes del mundo para extraer el oro a pequeña escala.

Se estima que hay unos 100 millones de personas en el mundo que dependen de esta minería artesanal, con entre 10 y 15 millones de mineros, que corren el peligro de contaminarse por un manejo inapropiado del mercurio. Forman la Minería de Oro Artesanal y en Pequeña Escala o MOAPE y son la primera causa de la presencia antropogénica de mercurio en el medio ambiente, responsable del 37% de las emisiones de este peligroso metal<sup>136</sup>. Producen entre el 20 y el 30% del oro anual por lo que no es una industria menor, y la cantidad de mercurio que se necesita es muy grande, como puede entenderse, sin que la formación de estas personas sea la adecuada, y aunque el método empleado es eficiente, requiere un uso excesivo de mercurio, que se emplea sin protección, perjudicando tanto a la gente que lo utiliza como al medio ambiente. La mena se moltura hasta reducirla a polvo, que se lava con el mercurio, hasta que todos los metales nobles se han disuelto en él, formando una amalgama que permanece en estado sólido o líquido dependiendo de la relación de metales. Se estima que solo el 10% del Hg utilizado se ha amalgamado, y el 90% restante debe retirarse y reciclarse. La destilación del mercurio amalgamado se lleva a cabo en retortas, cuyo diseño,

---

<sup>135</sup> Brooks, W., Öztürk, H., Cansu, Z., *Amalgamation and Small-Scale Gold Mining at Ancient Sardis, Turkey, Archaeological Discovery*, 5, 2017, pp. 42-59. doi: 10.4236/ad.2017.51003.

<sup>136</sup> IPEN, Informe sobre el mercurio y la minería de oro artesanal y en pequeña escala (MOAPE), 2017, artículo online: [https://ipen.org/sites/default/files/documents/ES-print-ipen-brief-asgm-v1\\_0-es.pdf](https://ipen.org/sites/default/files/documents/ES-print-ipen-brief-asgm-v1_0-es.pdf)

calidad y características son esenciales para el buen desarrollo de la destilación y para que el mercurio vapor no se acabe escapando del aparato, con el consiguiente peligro para quien trabaja sistemáticamente con él<sup>137</sup>. Peor aún es el caso habitual en el que la amalgama se hace con las manos, sin guantes ni máscaras apropiadas, en casa, junto a la familia, con el «quemado» de la amalgama llevado a cabo en cacerolas, directamente al fuego, en los mismos hogares donde se prepara la comida. Ese es el ponzoñoso día a día de muchas familias en el Tercer Mundo y en muchos países en vías de desarrollo.

### Espejos de mercurio

El primer centro reconocido de fabricación de espejos de mercurio fue el taller de los hermanos Dal Gallo, procedentes de Murano, que monopolizaron la técnica en la ciudad desde 1507, estableciendo un método que perduró en el tiempo, dominando el mercado de espejos hasta mitad del s. XVII, cuando se popularizó en Europa el proceso y aparecieron nuevos centros de fabricación, convirtiendo a este tipo de espejos en el más habitual de museos y salas de antigüedades<sup>138</sup>. Se hacían extendiendo sobre una lámina de vidrio una amalgama compleja de estaño y mercurio en la que hay fases sólidas y cristalinas<sup>139</sup> con un 19% en masa de mercurio en estaño rodeada de una fase líquida de menos del 5% de estaño en mercurio. El problema es que estas fases no son estables y el mercurio tiende a ir descendiendo, dejando huecos vacíos entre el vidrio y la amalgama, ocupando la parte inferior del espejo, facilitando la corrosión del estaño en las zonas en las que la amalgama se ha deshecho y llegando el Hg a perderse lentamente, evaporándose, pasando al aire de la habitación en la que se cuelga con el consiguiente peligro potencial para los habitantes de la casa, aunque las medidas que se han llevado a cabo en estos ambientes han dado siempre valores por debajo del límite de peligrosidad, establecido en unos 50µg/cm<sup>3</sup>.



Espejo de mercurio (1810-1820) Reino Unido.  
Imagen tomada de la colección del Museo  
Winterthur (número del objeto: 1966.0038.087)

Los espejos de mercurio dejaron de fabricarse en torno al 1900. Las razones son varias, ya que eran espejos muy pequeños y caros, y con el tiempo sufrían procesos corrosivos que provocaban la aparición de manchas oscuras que resultaban poco atractivas para piezas que, tradicionalmente, se compraban como si fueran joyas o

<sup>137</sup> IGE, El uso del mercurio en la minería del oro artesanal y en pequeña escala, 2008, artículo online: [https://ige.org/archivos/IGE/mercurio\\_en\\_la\\_Mineria\\_de\\_Au.pdf](https://ige.org/archivos/IGE/mercurio_en_la_Mineria_de_Au.pdf)

<sup>138</sup> Ver el enlace correspondiente a la página del Museo Winterthur, de donde he sacado la imagen: <https://www.winterthur.org/?src=museumcollection>

<sup>139</sup> Hadsun, P., *The tin-mercury mirror: Its manufacturing technique and deterioration processes*, *Studies in Conservation*, 38, 1993, pp. 3-16 (Para toda la información que he usado en el apartado).

artículos de lujo. No obstante, la causa principal por la que desaparecieron del mercado fue la progresiva indisposición y muerte de los artesanos que dominaban la técnica, ya que estaban continuamente manipulando mercurio en condiciones inapropiadas, por lo que el envenenamiento limitaba la longevidad de estos artesanos hasta el punto de reducir su vida laboral útil a unos diez años<sup>140</sup>.

### **Pinturas especiales anticorrosión**

Las pinturas especiales que soportan la corrosión alta del mar y que por tanto se usan en buques y sistemas o aparatos que están en contacto con el agua marina, emplean el mercurio. En los barcos estas pinturas se usan para recubrir la parte del casco que queda por debajo de la línea de flotación, debido a la gran cantidad de organismos que se adhieren a la superficie, estropeándola gravemente y aumentando el rozamiento con el agua del mar, lo que se traduce en un mayor consumo de combustible para el buque.

Históricamente se ha usado una amplia variedad de materiales para tratar de impedir este tipo de procesos, como es el uso de un ánodo de sacrificio, para minimizar la oxidación del metal, así como el recurso a recubrimientos de varios tipos para evitar que se peguen conchas y otros seres vivos. En torno al 1500 a.C. comenzaron a utilizarse planchas de plomo y de cobre en los cascos de los barcos de madera, una técnica que se ha usado hasta los siglos XIX y XX cuando aparecen metales pesados que se incorporan a los recubrimientos, particularmente mercurio, cobre y arsénico, que dejaron de emplearse sobre 1960, cuando aparece el TBT (tributilestaño) que, a pesar de su éxito inicial, afecta gravemente al medio ambiente provocando problemas tanto a animales como a las algas, alterando por deposición de metales pesados, el limo de los fondos marinos<sup>141</sup>.

Las pinturas de mercurio<sup>142</sup> se desarrollaron mucho en el siglo XX, cuando se dispersaban en goma laca los pigmentos. La fórmula que se empleaba daba una pintura de color marrón rojizo que estaba constituida por una mezcla de óxido de mercurio (II), óxido de cobre (II) y arsénico, en resina, junto a parafina y una resina de fenol-formaldehído que es termoestable y con larga vida útil. Debido bien al óxido de mercurio (amarillo-rojo según su historia térmica) o al óxido de plomo (II) de color rojo, estas pinturas solían tener un color ocre o rojizo, muy característico de la parte inferior del casco de muchos marcos, y tenían una función básicamente tóxica, con la idea de eliminar la vida de aquellos seres que se adhiriesen al casco, vegetales o animales. Además de la formulación anterior hay muchas otras que emplean diferentes tipos de resina y que se comentan en el artículo de W. J. Francis, aunque basta la anterior como ejemplo en este apartado.

---

<sup>140</sup> MARC MAISON, *Mercury mirror*, artículo online: [marcmaison.com/architectural-antiques-resources/mercury-mirror](http://marcmaison.com/architectural-antiques-resources/mercury-mirror) (Marc Maison es una reconocida casa de antigüedades)

<sup>141</sup> Demirel, Y.K., Khorasanchi, M., Turan, O., Incecik, A., *On the importance of antifouling coatings regarding ship resistance and powering*, *Low Carbon Shipping Conference*, London, 2013. [https://strathprints.strath.ac.uk/47159/1/Demirel\\_et\\_al.pdf](https://strathprints.strath.ac.uk/47159/1/Demirel_et_al.pdf)

<sup>142</sup> Francis, W.J., *Shipbottom Paints*, *Journal of the American Society for Naval Engineers*, 66, 4, 1954, pp. 857-866, p. 857.





Barcos cuyos cascos, por debajo de la línea de flotación, están pintados con una capa protectora de color rojo. El crédito es para: Терский берег, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9878791>

## Instrumental de medida y de laboratorio

Este apartado se caracteriza en gran medida por la gran versatilidad del mercurio, que se puede encontrar en termómetros, gracias a su buen coeficiente de dilatación térmica, y en barómetros, dado que su alta densidad y su carácter fluido le permiten lograr presiones del orden de la atmosférica con alturas manejables de columna, así como por ser un líquido que se puede considerar incompresible. Recordemos a su vez en este punto el partido que le sacó Torricelli al mercurio en sus míticas experiencias para medir la presión atmosférica, donde utilizaba no solo la cantidad de mercurio que cabía en un tubo de un metro de altura, sino que a su vez necesitaba una cubeta llena del metal para colocar el tubo de forma que la única apertura quedase sumergida. En realidad su módulo de Bulk es bajo para ser un metal, pero muy alto considerando que es un líquido (a mayor valor del módulo de Bulk, menor compresibilidad). Si comparamos los módulos de Bulk del agua, del mercurio y del acero<sup>143</sup> tenemos  $2.2 \cdot 10^9$ ,  $27 \cdot 10^9$  y  $140 \cdot 10^9$  Pa respectivamente, por lo que es lógico que se emplee el mercurio en medidas de precisión, donde no caben compresiones o dilataciones del líquido en función de la temperatura o de la presión ejercida, por eso se ha empleado tradicionalmente en los esfigmomanómetros, manómetros y sistemas de regulación de presión, particularmente en aquellos en los que se van a medir altas presiones. Los burbujeadores que se utilizaban en las líneas de vacío de los laboratorios

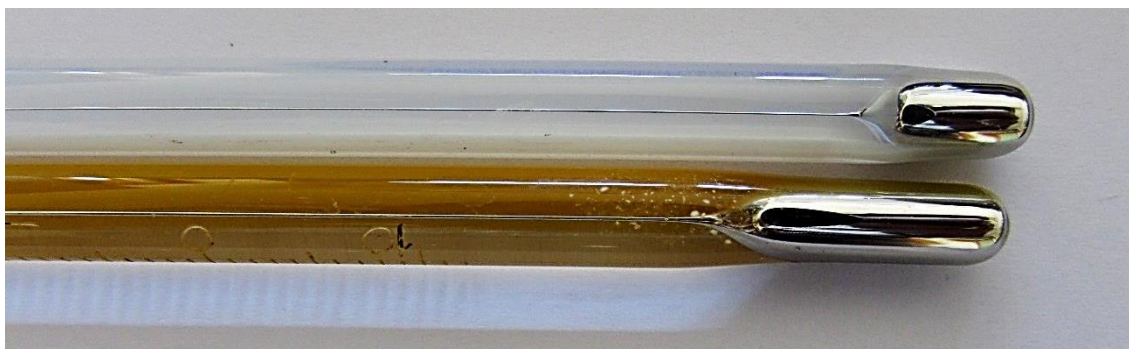


Recipiente para el mercurio del barómetro

<sup>143</sup> Katz, D.M., *Physics for Scientists and Engineers*, Cengage Learning, Boston, 2015, p. 422.

que trabajan con compuestos organometálicos también solían ser de mercurio, por su densidad y por la facilidad con la que mantenían una alta presión en el sistema, sirviendo de válvula de escape para las sobrepresiones<sup>144</sup>.

La mayor parte de los instrumentos de medida que contienen mercurio han sido prohibidos en la Unión Europea, con la idea de que el empleo del mercurio disminuya, así como la exposición al mismo de las personas. A priori se puede pensar que la utilización de mercurio se limita a los instrumentos donde el mercurio es visible en alguna parte del instrumento, pero no es así, ya que se ha utilizado en multitud de aparatos de medida muy específicos y cuyo uso en sanidad y en clínicas, hospitales o centros de salud, es muy importante<sup>145</sup>.



Dos modelos diferentes de termómetros de laboratorio

### **El mercurio en los productos farmacéuticos**

A modo de breve apunte, el mercurio se emplea en muchos preparados farmacéuticos importantes, sobre todo bajo la forma de tiomersal o de sales de fenilmercurio como el nitrato y el acetato. Su actividad fungicida y bactericida justifica su utilización, aunque ha colocado en la diana de grupos radicales a muchos de estos medicamentos, en muchos casos sin que haya una razón sólida detrás de la protesta.

Estos derivados del mercurio<sup>146</sup> se emplean en muchos preparados, por ejemplo en el líquido de conservación de las lentes de contacto, así como en productos oftálmicos; también a finales del s. XX se empleó el mersalil, un compuesto organometálico de mercurio por sus propiedades diuréticas; también en los test de embarazo; en sprays nasales con tiomersal, nitrato de fenilmercurio o acetato de fenilmercurio como conservante; y para terminar, tenemos las vacunas que emplean tiomersal como conservante, particularmente las de la rabia, el tétanos, la difteria, la de la hemofilia, la hepatitis, la gripe o la tos ferina, algo que ha hecho que los antivacunas fantaseen de forma peligrosa, achacando a la presencia del mercurio en estos productos,

---

<sup>144</sup> Martínez-Troya, D., Química de compuestos organometálicos, Trafford, Victoria, 2006.

<sup>145</sup> Algunos de ellos se pueden ver en la lista, no comprehensiva, pero bastante completa, elaborada por Health Care Without Harm dentro del programa Going Green: A Resource Kit for Pollution Prevention in Health Care, actualizada a 2001: [https://noharm-uscanada.org/sites/default/files/documents-files/1063/Hosp\\_Products\\_Containing\\_Mercury.pdf](https://noharm-uscanada.org/sites/default/files/documents-files/1063/Hosp_Products_Containing_Mercury.pdf)

<sup>146</sup> *Ibidem*.

problemas que siguen sin tener explicación como el autismo<sup>147</sup>, sin que haya absolutamente ningún argumento científico a favor de ello. Hoy en día la concentración de mercurio en estos preparados se ha disminuido hasta valores mínimos, que quedan por debajo de los niveles considerados perjudiciales.

### **El mercurio en la elaboración de sombreros**

El caso de los sombrereros locos fue proverbial, hasta el punto de que todo el gremio fue caracterizado con las mismas taras. El trastorno neurológico se explica por la utilización de nitrato de mercurio (II) en el tratamiento de las pieles de conejo, de castor o del animal con el que se elaboraba el fieltro. Tras aplicar el nitrato, normalmente introduciendo la piel en un baño con el nitrato de mercurio disuelto en agua caliente, los pelos se desenredaban y se separaban, coloreándose de rojo. Después la piel se secaba y entonces se podía separar el pelo más fino y de mayor calidad, que se plegaba en piezas a partir de las que se fabricaba el fieltro para los sombreros<sup>148</sup>. A partir del continuo uso del nitrato de mercurio (II) en condiciones por completo insalubres y sin respetar las menores medidas de seguridad, la enfermedad neuronal llamada eretismo se presentaba irremediablemente, caracterizada por un conjunto de síntomas comunes, entre los que se encontraban los temblores, la ataxia y el cansancio generalizado, síntomas que iban acompañados por trastornos de la conducta, como nerviosismo, timidez exagerada e incapacidad para afrontar situaciones sociales complejas, entre otros<sup>149</sup>.

Es fácil querer reconocer en esta figura intoxicada al famoso personaje del Sombrerero Loco de *Alicia en el País de las Maravillas* o de *A través del espejo* de Lewis Carroll, al menos parcialmente, revisando los síntomas del eretismo, pero parece que el autor tenía en mente un modelo diferente<sup>150</sup>, el de un comerciante de muebles, igualmente desequilibrado, que vivía cerca de Oxford, donde se encontraba el autor que como sabemos era un matemático de renombre, Charles L. Dodgson. No obstante, parece lógico que redefiniere el oficio para el personaje, considerando la fama de locos de la que gozan los sombrereros desde que los hugonotes franceses publicaron el secreto de la preparación del fieltro, como cuenta Waldron en su curioso artículo, y este se extendiera por todos los rincones del mundo, emponzoñando la salud de tantos artesanos, de una manera tan persistente, que parecía un requisito indispensable para ser sombrerero el perder la cabeza por completo por culpa del oficio. Afortunadamente las leyes delimitarían el problema regulando el uso del mercurio de sus talleres.

---

<sup>147</sup> No existe ninguna relación entre el empleo de mercurio en las vacunas y la aparición de problemas de tipo mental, como el autismo, cuyo causa se desconoce, además de tener en cuenta que no hay peligro alguno en la utilización específica del tiomersal o de derivados mercúricos en las vacunas.

García-Fernández, L., Hernández, A.V., Suárez-Moreno, V., Fiestas, F., La evidencia acerca de la controversia de las vacunas que contienen timerosal y su asociación con el autismo, *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública*, 30, 2, 2013, pp. 268-274. DOI:10.17843/rpmesp.2013.302.203

<sup>148</sup> El protocolo es más largo y solo he empleado la parte que me interesa. Para el resto puede consultarse el artículo en *The French Canadian Genealogist*: <https://www.tfcg.ca/hatter-old-occupation>

<sup>149</sup> O'Carroll, R.E., Masterton, G., Dougall, N., Ebmeier, K.P., Goodwin, G.M., *The Neuropsychiatric Sequelae of Mercury Poisoning*, *British Journal of Psychiatry*, 167, 1995, pp. 95-98.

<sup>150</sup> Waldron, H.A., *Did the Mad Hatter have mercury poisoning?*, *British Medical Journal*, 287, 1983, pp. 24-31. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1550196/pdf/bmjcred00586-0061.pdf>

## Las lámparas de vapor de mercurio

La historia de las lámparas de mercurio es parte de la historia de la Física y arranca en 1821 con el experimento en el que Humphry Davy quería comprobar si era o no necesario un medio para que la electricidad se transmitiese, o debía mediar «éter» necesariamente<sup>151</sup> para que la electricidad pudiera pasar a través del espacio. Al llevar a cabo la experiencia usó un único tubo, cerrado por un extremo y acodado, una especie de letra V, en la que el mercurio se quedaba en el medio. En el extremo de la izquierda (por ejemplo), que estaba cerrado y quedaba separado del mercurio por un volumen vacío, colocó un electrodo con forma de aguja, que permanecía fijo a escasa distancia del mercurio, pero sin contacto alguno con él. En el extremo de la derecha conectó en cambio una bomba de vacío, a través de una llave, con la idea de hacer vacío en el interior del tubo y saber así qué sucedería, si la corriente eléctrica sería capaz de pasar, a pesar de que no hubiese materia en el espacio. Una vez practicado el vacío entre los dos electrodos, con paciencia y considerando que el mercurio hierve si el descenso de presión es acuciado, activó una batería que se conectada a sendos electrodos y apareció de repente una luz intensa entre ellos. El arco voltaico del mercurio no solo podía atravesar sin problemas aquel espacio vacío, sino que emitía una luz potente que podía utilizarse para ver en condiciones de oscuridad. Wheatstone obtuvo el espectro de emisión del mercurio, destacando siete líneas separadas entre sí por espacios oscuros. Igualmente logró hacer los espectros del Zn, Cd, Sn, Bi y Pb, percatándose de que eran muy distintos entre sí y de que podían usarse para diferenciar los metales.

En 1855 Ångstrom estudió cómo se comporta el gas de Hg en un tubo de Geissler, que no es otra cosa que el antecedente de los tubos de descarga y fluorescentes actuales, y donde se va disminuyendo la presión de un gas interno mientras se somete a una diferencia de potencial, que es la que a fin de cuentas acaba provocando la descarga. A partir de mediados del s. XIX aparecen las primeras patentes de los bulbos de iluminación basados en este sistema de descarga, en muchos casos conteniendo mercurio como parte del gas de iluminación, destacando el modelo de Way, donde el mercurio se encontraba en contacto con la atmósfera, algo poco conveniente por su toxicidad. Un resumen no exhaustivo de estos bulbos aparece en la referencia de Mordecai B. Rubin. Sin embargo el primer modelo útil de lámpara de mercurio fue el de Aron, en 1892, formado por un tubo en U invertida, en cuyos extremos había dos electrodos de platino, cubiertos de mercurio hasta la mitad de la U invertida, en cuyo interior se había practicado el vacío<sup>152</sup>. El dispositivo emitía una luz blanca intensa pero debía ser refrigerado continuamente, por ejemplo introduciéndolo en agua. Tal era el problema del calentamiento, que el Hg se evaporaba, y recubría las paredes del bulbo más frías, disminuyendo la luminosidad del dispositivo. No fue hasta 1902 cuando Peter Cooper Hewitt patentó un modelo en el que optimizaba el enfriamiento y minimizaba el calentamiento, cuyo diseño fue clave para los que le siguieron.

---

<sup>151</sup> Para la mayor parte de este apartado uso:

Rubin, M.B., *The development of the mercury lamp*, *Bull. Hist. Chem.*, 35, 2, 2010, pp. 105-110.

[http://acshist.scs.illinois.edu/bulletin\\_open\\_access/v35-2/v35-2%20p105-110.pdf](http://acshist.scs.illinois.edu/bulletin_open_access/v35-2/v35-2%20p105-110.pdf)

<sup>152</sup> *Ibidem*, p. 107.

A principios del s. XX se desarrollaron las lámparas de cuarzo, que son completamente transparentes a la radiación ultravioleta que emiten las bombillas de mercurio, todo un problema de salud si las personas se exponen continuamente a su luz, pero que tiene grandes aplicaciones en ciencia, para construir aparatos que usan la radiación ultravioleta como parte esencial de su funcionamiento: espectrofotómetros de ultravioleta-visible, solárium, sistemas de esterilización de superficies. En muchos de estos casos las lámparas de mercurio han sido sustituidas por otras más adecuadas, pero la lámpara de mercurio sigue siendo esencial, por ejemplo, a la hora de verificar la precisión de la longitud de onda de emisión de otras lámparas. Todavía podemos encontrar muchas de estas lámparas de vapor de Hg en los laboratorios de ciencias e incluso se siguen vendiendo como curiosidades de segunda mano o antigüedades, sin tener en cuenta que tienen pequeñas cantidades de mercurio en su interior.



Lámpara de vapor de Hg, tomada de Wikipedia, crédito para Tylercat5

Hoy en día muchas de las lámparas de bajo consumo contienen mercurio en cantidades pequeñas, así a modo de ejemplo, tenemos que las lámparas fluorescentes compactas contienen entre 1 y 25 mg mientras que las lámparas de vapor de mercurio, entre 25 y 225 mg de Hg<sup>153</sup>. Cualquier tubo fluorescente típico contiene mercurio junto a una pequeña cantidad de un gas inerte, que suele ser argón. Al ser sometido a una diferencia de potencial el mercurio se excita y emite una radiación que se encuentra en parte en el ultravioleta. Esa radiación ultravioleta excita a su vez a los átomos de fósforo que recubren el vidrio del bulbo, que emiten en el visible por su parte, lo que soluciona el problema del mercurio e intensifica la luz del fluorescente. La gran ventaja de estas lámparas es que requieren muy poca energía para dar grandes cantidades de luz, por lo que forman parte de esta revolución que busca reducir el consumo de combustibles fósiles, disminuyendo la demanda eléctrica. A pesar de estas ventajas, hay que establecer un buen sistema de reciclaje que impida que el mercurio contenido en los bulbos acabe llegando al medio ambiente por una inadecuada eliminación de tubos y bombillas.

### **Baterías de mercurio**

El origen de la pila de mercurio pertenece al núcleo propio de la química, pero solo se utilizaron de forma habitual a partir de la década de los cuarenta del pasado siglo, sobre todo por el estímulo que supuso la 2ª Guerra Mundial, en la que había gran

---

<sup>153</sup> *Guide to Recycling Mercury-Containing Lamps for the Industrial, Commercial, & Institutional Sector*, publicada online por el gobierno de Canadá, *Northwest Territories, Environment and Natural Resources*: [https://www.enr.gov.nt.ca/sites/enr/files/brochures/mcl\\_recycling\\_per\\_web\\_2012\\_guide.pdf](https://www.enr.gov.nt.ca/sites/enr/files/brochures/mcl_recycling_per_web_2012_guide.pdf)

cantidad de aparatos eléctricos que requerían autonomía y gran portabilidad<sup>154</sup>. Así fue como Samuel Ruben diseñó el primer modelo, que se produjo a gran escala en 1943, bajo la presión de la guerra. Los diseños de botón que se impusieron a través de la marca Mallory<sup>155</sup>, permitieron la miniaturización de muchos de los aparatos de la época, que requerían fuentes de energía, igualmente pequeñas, pero fiables. A partir de ahí se produjo la gran expansión y desarrollo de las pilas botón de mercurio, hasta el final del siglo XX, cuando comenzó la preocupación por la contaminación del mercurio. El empleo de las pilas de mercurio para dispositivos que no son ni médicos ni militares fue entonces prohibido en muchos de los países más desarrollados, por el peligro que acompaña al metal. Estas pilas de botón, que desgraciadamente no eran recargables, se caracterizaban por su forma plana y sus pequeñas dimensiones, particularidades que las hicieron muy versátiles y adecuadas para relojes, audímetros, juguetes, calculadoras o videocámaras, hasta que han debido ser sustituidas por otros tipos de baterías menos contaminantes. Las pilas de mercurio tenían la ventaja de ofrecer un suministro de energía eléctrica constante durante varios años, con una alta densidad de carga y escasas variaciones del potencial.

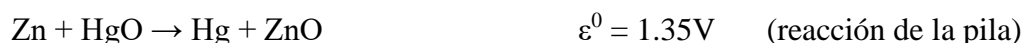


Diferentes modelos de pilas de mercurio de la compañía Mallory, 1957, entre las que podemos ver algunas de las famosas pilas botón. Imagen tomada del Science Museum Group, objeto 1957-247, crédito Ever Ready Co.

<sup>154</sup> Hintz, E., *Portable Power: Inventor Samuel Ruben and the Birth of Duracell, Technology and Culture*, 50, 1, 2009, pp. 24-57.

<sup>155</sup> <https://collection.sciencemuseumgroup.org.uk/objects/co6284/group-of-mercury-batteries-mallory-with-cases-s> (Enlace de la imagen correspondiente a las pilas Mallory)

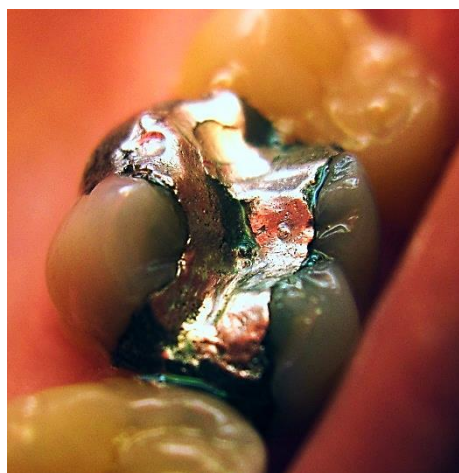
Desde el punto de vista químico, la pila en sí es fácil de entender. El ánodo es de Zn que se oxida a  $\text{Zn}^{+2}$  mientras que el cátodo está formado por el HgO, que se reduce a Hg metálico, semirreacciones que ya hemos visto anteriormente:



Estas pilas de botón de óxido de mercurio, contienen como cátodo al metal, pero todas las otras pilas de botón, que tienen por ánodo el zinc metálico, también contienen pequeñas cantidades de mercurio, que se usa para proteger al zinc de la corrosión indeseada<sup>156</sup>. La cantidad de mercurio que contienen puede superar incluso los 5 mg, de ahí la importancia de establecer un sistema de reciclaje eficiente para estas pilas que todavía son tan usadas y demandadas, debido a su pequeño tamaño, duración y buen funcionamiento. Un sustituto de las baterías de mercurio es la batería de níquel-cadmio<sup>157</sup>, que a pesar de ser más cara tiene la enorme ventaja de ser recargable, algo que es muy importante si queremos minimizar el impacto medioambiental del mercurio, que se desecha, dado que sus pilas no son reutilizables. Aun así hay que tener en cuenta que el cadmio es también muy tóxico para el medio ambiente.

### Amalgamas dentales

Las amalgamas dentales están formadas por mercurio, plata y pequeñas cantidades de estaño, cobre y zinc, metales con los que el mercurio casa bien y forma amalgamas muy estables. Al principio la mezcla tiene la forma de una pasta blanda, que se puede moldear y aplicar a las cavidades cariadas de los dientes, una vez limpias, pero no tarda en endurecerse hasta tener una dureza semejante a la del propio diente, protegiendo el hueco<sup>158</sup>. Estos empastes pueden durar de 10 a 15 años, lo que representa una durabilidad muy grande, teniendo en cuenta que estamos usando los dientes continuamente como herramienta para desgarrar y triturar la comida.



Empaste de amalgama de Hg. Imagen tomada de Wikipedia, autor Kauzio

A pesar de estas ventajas el uso de los empastes basados en amalgamas ha caído drásticamente en los últimos años, tanto por el peligro del mercurio empleado en las

<sup>156</sup> IMERC, *Fact Sheet Mercury Use in Batteries*, United States Environmental Protection Agency, 2015. [http://www.newmoa.org/prevention/mercury/imerc/factsheets/batteries\\_2015.pdf](http://www.newmoa.org/prevention/mercury/imerc/factsheets/batteries_2015.pdf)

<sup>157</sup> Malone, L.J., Dolter, T., *Basic Concepts of Chemistry*, 8ª edición, John Wiley & Sons, Nueva Jersey, 2008, p. 460.

<sup>158</sup> Raymond, K.W., *General Organic and Biological Chemistry*, 3ª edición, John Wiley & Sons, Hoboken, Nueva Jersey, 2010, p. 88.

amalgamas, como por el desarrollo de materiales más modernos, que lo han sustituido desde el punto de vista estético, mejorando el aspecto del diente reparado, dado que el color de la resina compuesta que se utiliza es blanco. Desde una perspectiva mecánica, el desarrollo de esos nuevos materiales no ha mejorado mucho, porque su resistencia y durabilidad son menores que las de los empastes de amalgama, ya que duran en torno a 5 años, aunque los últimos materiales han mejorado sustancialmente esa duración.

Las resinas compuestas se han impuesto sobre todo por los recientes estudios que indican que las amalgamas usadas en los empastes liberan lentamente Hg en forma de vapor, que se absorbe en el organismo y puede ser perjudicial a la larga. No obstante, parece que la cantidad de mercurio que liberan es inferior a la que existe en el agua y en los alimentos que tomamos, por lo que para los dentistas que apoyan el uso de amalgamas no tiene mucho sentido sustituirlas por las de resina<sup>159</sup>. Estudios realizados en profundidad no han encontrado de hecho ninguna relación entre las amalgamas de mercurio usadas como empastes y problemas de salud sobrevenidos, propios de la sintomatología de las enfermedades producidas por exposición al mercurio<sup>160</sup>, por lo que en principio, la eliminación de las amalgamas se lleva a cabo dentro de la tendencia actual que nos lleva a emplear una menor cantidad de productos y aparatos que contengan mercurio, así como por la evidente ventaja estética de las resinas compuestas, que pueden copiar perfectamente el color natural del diente en el que se aplican.

### **El dorado de metales**

Un uso muy importante del mercurio fue el de facilitar el dorado de piezas metálicas, como armaduras, empuñaduras de espadas, así como cualquier objeto de decoración que fuera de metal, particularmente acero y bronce. La técnica era muy curiosa y efectiva y se podía emplear para dorar superficies que incluso estuviesen labradas de la forma más enrevesada. De forma resumida se usaba el mercurio para amalgamar el oro, que se molturaba con el mercurio en forma de polvo muy fino, en proporciones de 1:8 (1 de oro por 8 de mercurio), de modo que se obtenía una masa densa pero moldeable, que había que calentar y mover con un alambre de hierro hasta que tuviese una textura untuosa que, tras eliminar el exceso de mercurio, podía adherirse sin dificultades a las superficies preparadas convenientemente de esos metales<sup>161</sup>. Es una técnica tan antigua que ya se usaba en tiempos del Imperio Romano, donde se aplicaba sobre plata, y que se usó profusamente en el renacimiento para realizar el dorado de muchas piezas, debido a que era más resistente que el resto de los procedimientos. Para eliminar el mercurio de la amalgama solo había que calentar el objeto dorado, que iba perdiendo el mercurio por evaporación de forma inmediata, y cuya superficie se podía pulir y bruñir posteriormente para dejarla brillante.

---

<sup>159</sup> *Ibidem*.

<sup>160</sup> Benson, J.S., *Dental Amalgam: A Scientific Review And Recommended Public Health Service Strategy for Research, Education and Regulation*, Department of Health & Human Services, 1993, p. Apéndice VIII-4.

<sup>161</sup> Hunter, E., *Fire Gilding of Arms and Armor*, Department of Arms and Armor, The Metropolitan Museum of Art, online, 2007. [https://www.metmuseum.org/toah/hd/fire/hd\\_fire.htm](https://www.metmuseum.org/toah/hd/fire/hd_fire.htm)





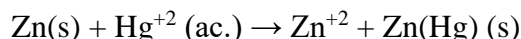
Empuñadura de espada (1881-82) dorada por el método de la amalgama de mercurio, diseñada y modelada por el francés Albert-Ernest Carrier-Belleuse. Imagen obtenida del Museo Metropolitano.

### **El reductor de Jones**

Es un ejemplo concreto de carácter muy químico del uso del mercurio metálico en los laboratorios. El poder reductor de un metal como el Zn, que tiene gran facilidad para pasar a  $Zn^{+2}$ , es grande y reduce fácilmente a los protones del medio, lo que consume al metal zinc en una reacción paralela que no interesa y provoca la aparición adicional de  $Zn^{+2}$ , algo que puede ser un problema en según qué situaciones. Sin embargo, cuando el Zn se amalgama con Hg no se reducen los protones, por lo que todo

el zinc empleado se consumirá en la reacción de reducción deseada, a pesar de que el poder reductor del zinc amalgamado se conserva casi en su totalidad<sup>162</sup>.

Este zinc amalgamado se denomina tradicionalmente «reductor de Jones» y se obtiene añadiendo polvo de zinc a una disolución de  $\text{HgCl}_2$ , lo que provoca la precipitación de una fina amalgama zinc-mercurio que tiene una propiedades reductoras muy interesantes y que permite clasificarla como «reductor auxiliar».



## 5. REACCIONES DEL MERCURIO

GENERALIDADES DEL  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}_2^{+2}$  Y  $\text{Hg}^{+2}$

### Introducción

La química del mercurio se puede organizar en torno a los compuestos de sus dos principales cationes estables, el mercurio (I) y el mercurio (II). En el caso del mercurio ambos cationes tienen una química bien diferenciada, que permite dividirlos sin grandes incoherencias en dos grandes bloques, como consecuencia de que el  $\text{Hg(I)}$  aparece siempre como el dímero  $\text{Hg}_2^{+2}$ , lo que hace que sus compuestos tengan un carácter iónico que contrasta con el importante peso covalente tan característico de los enlaces de los compuestos del  $\text{Hg}^{+2}$ . Por ello voy a seguir, al menos en la parte de exposición más teórica, con esa misma organización, describiendo primero la química básica del  $\text{Hg (I)}$  y después la del  $\text{Hg (II)}$ .

### Relación entre el $\text{Hg}_2^{+2}$ , el $\text{Hg}^{+2}$ y el $\text{Hg}^0$

#### *Existencia del $\text{Hg}_2^{+2}$*

La existencia del  $\text{Hg}_2^{+2}$  en vez de  $(\text{Hg}^{+1})_2$  ha quedado demostrada al considerar las diferentes evidencias<sup>163</sup> que a lo largo de los años han aportado los químicos sobre el enlace Hg-Hg covalente respecto a lo que sería una hipotética sal tipo  $\text{Hg}^{+1}\text{X}^{-1}$ , por ejemplo, y que nos hace escribir  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  para el calomelanos en vez de  $\text{HgCl}$ . Siguiendo el libro de Cotton y Wilkinson podemos enumerar los cinco argumentos que justifican esta opción.

a) Se sabe empíricamente que los compuestos del mercurio (I) son diamagnéticos, por lo que no tendrían electrones desapareados, pero la estructura electrónica del  $\text{Hg(I)}$  aislado es  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$  que, como consecuencia, tendría un electrón suelto, por lo que los compuestos de  $\text{Hg}^{+1}$  tendrían que ser paramagnéticos. Sin embargo la molécula  $\text{Hg}_2^{+2}$  tiene el HOMO ocupado con dos electrones por lo que sus compuestos serían diamagnéticos, tal y como sabemos que ocurre en todos los compuestos asociados al

---

<sup>162</sup> Riaño Cabrera, N., Fundamentos de Química Analítica Básica. Análisis Cuantitativo, 2ª edición, Editorial Universidad de Caldas, Manizales, Colombia, 2007, p. 267.

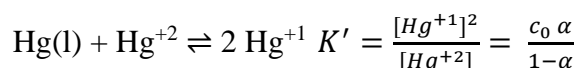
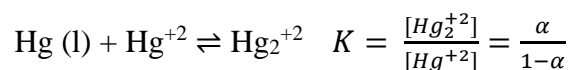
<sup>163</sup> Cotton, F.A., op.cit. p. 720.

mercurio monovalente, por lo que no deja lugar a dudas sobre la presencia del dímero en estos compuestos<sup>164</sup>.

b) En las estructuras de diferentes sales de mercurio (I) se evidencia la existencia de un enlace Hg-Hg por la reducida distancia que hay entre cada pareja de átomos de mercurio en el cristal, que indica la presencia de un enlace dirigido y covalente entre ambos metales, dos a dos. Además esas distancias no son uniformes y dependen de la electronegatividad de los átomos con los que forman el compuesto, de sus aniones correspondientes, dado que los dímeros de  $\text{Hg}_2^{+2}$  tienen un enlace puramente iónico con ellos, que afecta a la forma y al solapamiento de los orbitales que ambos átomos de mercurio emplearán para formar el dímero. Es lógico por tanto que esas distancias de enlace Hg-Hg, que ya hemos visto anteriormente, manifiesten una disminución a medida que aumente la electronegatividad del anión con el que se emparejan<sup>165</sup>.

c) El espectro Raman de una sustancia se obtiene al irradiar con luz monocromática una muestra, de manera que la mayor parte de la luz se disperse de manera elástica según las leyes de la dispersión Rayleigh, sin embargo hay una parte de esa luz que se dispersa inelásticamente, lo que conlleva un cambio de frecuencia que depende de la naturaleza química de la sustancia presente, de ahí que la forma en la que se dispersa contenga información importante sobre la estructura y la composición química de una muestra, con independencia del estado de agregación, lo que es muy interesante<sup>166</sup>. En el caso de los compuestos de la disolución acuosa del nitrato de mercurio (I) aparece una línea intensa que solo tiene sentido como vibración de estiramiento del enlace Hg-Hg.

d) Hay equilibrios entre el  $\text{Hg}^0$ , el  $\text{Hg}^{+2}$  y el Hg (I) que solo tienen sentido si ese Hg(I) es del tipo  $\text{Hg}_2^{+2}$ , pues la constante del equilibrio para la reacción de dismutación del Hg(I) solo es constante si ese Hg(I) es  $\text{Hg}_2^{+2}$ . Siguiendo el libro de Cotton (p. 721):



Se ve que  $K'$  no es una verdadera constante porque depende de la concentración inicial del  $\text{Hg}^{+2}$ , mientras que  $K$  es independiente y por tanto el equilibrio debería de ser el primero.

e) Las medidas de conductancia para las disoluciones de Hg(I) son semejantes a las de los electrolitos uni-divalentes (es decir, del tipo  $\text{X}^{-1}/\text{Hg}_2^{+2}$ ), pero no a las de los uni-univalentes (del tipo  $\text{X}^{-1}/\text{Hg}^{+1}$ ) que sería la esperable para el  $\text{Hg}^{+1}$ , por lo que se asume que serán del primer tipo y no del segundo.

<sup>164</sup> Para un estudio profundo de enlaces entre átomos metálicos resulta de gran interés:

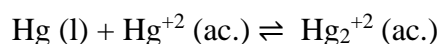
Liddle, S.T., *Molecular Metal-Metal Bonds: Compounds, Synthesis, Properties*, 1ª edición, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2015, p.1

<sup>165</sup> En Cotton, F.A., op.cit. p. 721, se pueden ver diferentes distancias Hg-Hg en función del compuesto.

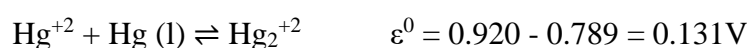
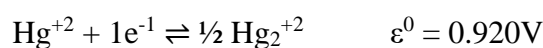
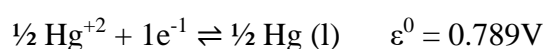
<sup>166</sup> Christen, H.R., *Fundamentos de la química general e inorgánica*, Volumen I, Editorial Reverté, Barcelona, 1986, p.167.

### Equilibrio entre el $\text{Hg}_2^{+2}$ y el $\text{Hg}^{+2}$

La existencia de un equilibrio entre el dímero de Hg(I) y el Hg(II) se puede comprobar directamente en el laboratorio, donde obtenemos una constante de equilibrio de 165 para la reacción inversa a la de dismutación del dímero y una constante de  $6 \cdot 10^{-3}$  para la reacción de dismutación.

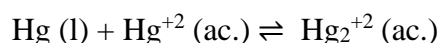


Estas constantes se pueden deducir a partir de la relación teórica que existe entre la constante de equilibrio y el potencial estándar de la reacción<sup>167</sup>, teniendo en cuenta que el potencial estándar de la reacción inversa a la desproporción se puede calcular a partir de las semirreacciones de reducción.



El valor positivo indica que la reacción de desproporción no es favorable en las condiciones anteriores, donde el dímero sería estable. A partir de ese valor de potencial de reacción estándar podemos obtener la constante del equilibrio anterior.

Así para el equilibrio:



$$\varepsilon^0 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \log_{10} \frac{[\text{Hg}_2^{+2}]}{[\text{Hg}^{+2}]}$$

$$\varepsilon^0 = \frac{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ mol} \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1}} \cdot 2.302 \ln \frac{[\text{Hg}_2^{+2}]}{[\text{Hg}^{+2}]}$$

$$\varepsilon^0 = 0.0591 \ln \frac{[\text{Hg}_2^{+2}]}{[\text{Hg}^{+2}]} = 0.0591 \ln K_{298}$$

$$0.131 = 0.0591 \ln K_{298}$$

$$K_{298} = 165$$

La constante de dismutación será por tanto la inversa de la anterior, es decir,  $6 \cdot 10^{-3}$ , un cifra que se puede interpretar fácilmente en relación a las especies que participan en el equilibrio anterior, donde no se encuentra el mercurio líquido, que está en una fase diferente, por lo que es cosa de los dos cationes principales del mercurio. El valor de  $6 \cdot 10^{-3}$  nos indica que la constante del equilibrio de dismutación es menor que 1 y que la concentración de  $\text{Hg}_2^{+2}$  por tanto debe ser mayor en el equilibrio que la de

---

<sup>167</sup> Moody, B., op.cit. pp. 498-499.

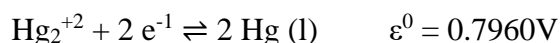
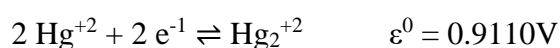
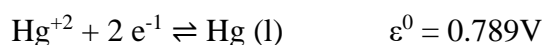
$\text{Hg}^{+2}$ , lo que se aprecia muy bien en la reacción inversa, donde se ve que por cada catión de  $\text{Hg}^{+2}$  debe haber en disolución 165 cationes del dímero  $\text{Hg}_2^{+2}$ :

$$K_{298} = \frac{[\text{Hg}_2^{+2}]}{[\text{Hg}^{+2}]} = 165$$

Por lo que la desproporción no sería mayoritaria en dichas condiciones, algo que se observa también en el valor del potencial rédox de dicha dismutación del  $\text{Hg(I)}$ , que es negativo,  $\varepsilon^0 = -0.131\text{V}$ , algo propio de reacciones no espontáneas. Pero las tres semirreacciones de reducción en las que participan los dos cationes del mercurio tienen valores bastante parecidos, altos y positivos, lo que muestra la gran tendencia del metal a reducirse<sup>168</sup>. Esta circunstancia marcará la química del mercurio y caracterizará la desproporción del  $\text{Hg}_2^{+2}$  que si bien no es termodinámicamente viable, en realidad se produce nada más haya factores que afecten al equilibrio que acabamos de analizar, como ligandos o precipitantes que eliminen del medio al  $\text{Hg}^{+2}$  y hagan que la reacción se desplace hacia la derecha, algo que ocurre muchas veces, como ya he indicado en puntos anteriores, con compuestos como el amoníaco, la acetilacetona y aniones donadores de electrones, como las aminas, hidroxilos, cianuros, tiocianuros y sulfuros.



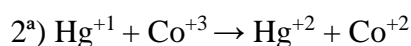
Los valores que ofrece el libro de F. A. Cotton para estas semirreacciones son ligeramente diferentes, pero el resultado del potencial de la reacción anterior sería prácticamente el mismo. Es interesante, a la hora de comprender la estabilidad del dímero, ver que el potencial rédox más alto y positivo de las diferentes semirreacciones de reducción es el que lleva del  $\text{Hg}^{+2}$  al dímero  $\text{Hg}_2^{+2}$ , circunstancia que contrasta con lo que ocurre con el  $\text{Cd}^{+2}$  y sobre todo el  $\text{Zn}^{+2}$ , que son muy estables en cambio.



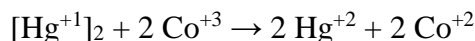
Otra cuestión de interés que se trata en el manual de F. A. Cotton son las diferencias que hay en los mecanismos y las cinéticas de la oxidación del  $\text{Hg}_2^{+2}$  a  $\text{Hg}^{+2}$  dependiendo de si la especie oxidante aporta uno o dos electrones. Uso el texto de A. G. Sykes para profundizar en ello<sup>169</sup>. Así cuando la oxidación se lleva a cabo mediante un oxidante fuerte, como es el caso del  $\text{Co}^{+3}$  la reacción se produce en dos pasos, con ruptura del dímero y formación de  $\text{Hg}^{+1}$  como intermedios, siendo la segunda de las reacciones la más rápida, porque la primera es más lenta como consecuencia de conllevar la ruptura del dímero, que ya sabemos es muy estable. De la misma manera parece que ocurre con la  $\text{Ag}^{+2}$  o con el  $\text{Ce}^{+4}$ , tal y como se puede leer en la referencia indicada.

<sup>168</sup> Cotton, F.A., op.cit. p. 722.

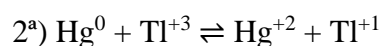
<sup>169</sup> Sykes, A.G., *Kinetics of Inorganic Reactions*, Pergamon Press, Oxford, 1966, p. 170.



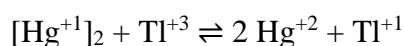
Reacción global:



En cambio cuando la oxidación se produce con un oxidante algo más débil, entonces no hay una rotura como en el caso anterior, sino que se produce directamente una dismutación, con posterior oxidación del mercurio metálico a  $\text{Hg}^{+2}$ . Es lo que se produce cuando el  $\text{Hg}_2^{+2}$  reacciona con el  $\text{Mn}^{+3}$  o con el  $\text{Tl}^{+3}$  donde primero el  $\text{Hg}(\text{I})$  desproporciona y después se oxida el  $\text{Hg}^0$  a  $\text{Hg}^{+2}$ .



Reacción global:



Según el libro de F. A. Cotton la vía primera se da con los oxidantes que toman 1 electrón, mientras que la segunda vía se daría con los que toman 2 electrones, por lo que la explicación es ligeramente distinta, aunque no incompatible, con la que se da en el libro de A. G. Sykes.

### *La desproporción forzada del $\text{Hg}_2^{+2}$ ante ligandos y precipitantes del $\text{Hg}^{+2}$*

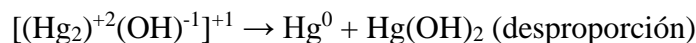
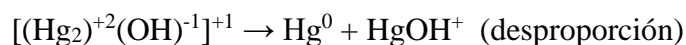
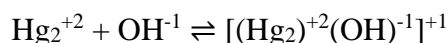
El dímero de mercurio (I) es estable en medio ácido, pero hay que tener en cuenta que es parte de un equilibrio de dismutación que se establece siempre en medio acuoso y que se ve afectado por las variaciones de las concentraciones de los dos cationes de mercurio que participan.



Si a través de formación de complejos o por precipitación eliminamos  $\text{Hg}^{+2}$  del medio, el equilibrio se desplazará hacia la derecha<sup>170</sup>, provocando que todo el  $\text{Hg}(\text{I})$  desproporcione a pesar de ser estable, generando siempre mezclas de  $\text{Hg}^0$  y  $\text{Hg}^{+2}$ , permaneciendo el mercurio metálico disperso en el precipitado resultante, oscureciéndolo hasta el punto de ocultar por completo su color, tal y como ocurre con el  $\text{HgO}$  que, siendo amarillo a temperatura ambiente, acaba viéndose gris o negro, como se aprecia en las imágenes del experimento correspondiente. En estas reacciones, al igual que en las de oxidación del  $\text{Hg}_2^{+2}$ , hay diferentes pasos, siendo las rupturas del dímero los pasos que se consideran lentos, como consecuencia de la estabilidad de su enlace.

<sup>170</sup> Armstrong, A.M., Halpern, J., *Kinetics of the oxidation of mercury (I) by thallium (III) in aqueous solution*, *Canadian Journal of Chemistry*, 35, 1957, p. 1022.  
<https://cdnsiencepub.com/doi/pdf/10.1139/v57-139>

La reacción con el hidróxido ha sido estudiada cinéticamente y aparece descrita en el libro de Cotton.



## QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DEL Hg (I)

### Introducción

El  $\text{Hg}^{+1}$  como tal no tiene existencia en fase acuosa y todos los compuestos en los que encontramos al mercurio con esta valencia formal son realmente derivados del dímero  $\text{Hg}_2^{+2}$  cuya estabilidad ya hemos analizado.

### El acuocomplejo de Hg (I)

El  $\text{Hg}_2^{+2}$  forma un complejo con el agua, de manera que dos moléculas de agua se disponen a su alrededor, como ya hemos visto con anterioridad, consecuencia de la covalencia del enlace Hg-Hg, que sigue existiendo en el acuocomplejo, formando un eje lineal O-Hg-Hg-O para el  $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$  que puede actuar como contracción de aniones como el perclorato o el nitrato. En este sentido se conocen los compuestos solubles  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en los que se ve que el número de moléculas de agua es variable<sup>171</sup>, por lo que habría que analizar en qué medida es agua de cristalización o agua de coordinación. El gran tamaño del mercurio, y en este caso, el de toda la estructura del  $\text{Hg}_2^{+2}$ , hace que la posibilidad de que se distribuyan las moléculas de agua a su alrededor, sea mayor, al disminuir los impedimentos estéricos. Además la deslocalización de la carga +2 por toda la molécula de  $\text{Hg}_2$  hace que sea más difícil establecer enlaces dipolares con las moléculas de agua, ya que la carga es más difusa<sup>172</sup>, de ahí que sea habitual un bajo número de coordinación en la solvatación del agua, lo que se traduce en una mayor labilidad de enlace con el disolvente y en una solubilidad menor para los compuestos del dímero que para los correspondientes compuestos del  $\text{Hg}^{+2}$ . Recordemos que los compuestos de mercurio (I) son todos puramente iónicos y eso es algo que dificulta la formación de grandes esferas de hidratación en este caso.

### Óxido de mercurio (I) e hidróxido de mercurio (I)

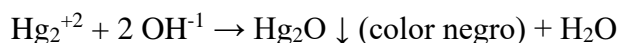
No se ha aislado ningún óxido de mercurio (I) del tipo  $\text{Hg}_2\text{O}$  a pesar de los intentos y de que en manuales<sup>173</sup> como el de F. Burriel Martí se utilice para explicar algunos de los cambios que se producen, tras la inmediata precipitación de un sólido negro, al añadir  $\text{OH}^{-1}$  a una disolución de  $\text{Hg}_2^{+2}$ . Aunque después se diga que el  $\text{Hg}_2\text{O}$

<sup>171</sup> Cotton, F.A., op.cit.p.725.

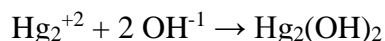
<sup>172</sup> Moody, B., op.cit. p. 499.

<sup>173</sup> Burriel Martí, F., et al., Química Analítica Cualitativa, Paraninfo, 1992, p. 438.

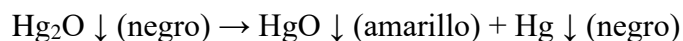
acabe dismutando en HgO y Hg, se entiende que se forma para descomponerse instantáneamente. El Hg<sub>2</sub>O sería un compuesto de color negro, mientras que la mezcla HgO y Hg tendría un color gris oscuro. Según el libro *Mercury Handbook* de Leonid Kozin y Samuel Hansen, el Hg<sub>2</sub>O es un compuesto real, pero inestable, que se descompone con dismutación, en presencia de agua, donde es insoluble y tiene un pKs de 22.79 (se supone que a 25°C, pero no he encontrado referencia a la temperatura).



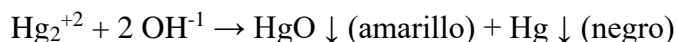
La reacción no se daría en un paso, como he indicado arriba, sino en dos:



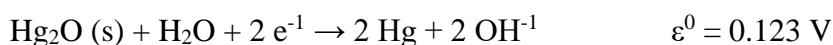
Después, rápidamente, ese precipitado negro se va tornando gris a medida que desproporciona, como ya he descrito. La mezcla del HgO amarillo y del Hg negro, dispersado en él, sería de color gris. Es un proceso que se aprecia perfectamente en las reacciones químicas que podemos llevar a cabo en el laboratorio y sobre el que volveré más adelante.



Como veremos más adelante, el libro de Cotton rechaza incluso la existencia de ese Hg<sub>2</sub>O al que considera simplemente como la mezcla del Hg y del HgO<sup>174</sup>. Los cambios de color se explicarían en tal caso como consecuencia de la maduración del precipitado y del tamaño de las partículas del mismo.



El manual de Kozin da incluso una receta para la obtención del Hg<sub>2</sub>O sólido, que consiste en exponer el mercurio líquido a vapor de agua, a una temperatura de 100°C, y que parece ser cuestionada por algunos científicos. Describe incluso una semirreacción de óxido-reducción para el Hg<sub>2</sub>O, con su potencial rédox respecto al electrodo de referencia del hidrógeno y que en el sentido de reducción quedaría como:



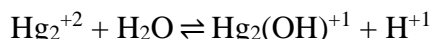
El Hg<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> tampoco ha sido aislado, y debido a la estabilidad del Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> sería una base más fuerte que el HgO. Sería un hidróxido insoluble con un pKs de 23 a 25°C, tal como aparece en el manual de F. Burriel, en el Apéndice VI, pero que en otros libros se cuestiona, aunque como hemos visto más arriba, el *Mercury Handbook* lo usa como intermedio inestable a la hora de sintetizar el Hg<sub>2</sub>O, igualmente inestable. A pesar de que no se ha aislado, algunos compuestos muy parecidos como el [(Hg<sub>2</sub>)<sup>+2</sup>(OH)<sup>-1</sup>]<sup>+1</sup>, simplificado Hg<sub>2</sub>(OH)<sup>+1</sup>, pueden servir como punto teórico de conexión con un supuesto

<sup>174</sup> Cotton, F.A., op.cit. p. 723.

Cf. Pataki, L., Zapp, E., *Basic Analytical Chemistry*, Pergamon Press, Budapest, 1980, p. 106. (Donde se dice lo mismo, que no ha sido preparado, al menos hasta la fecha de publicación).



hidróxido de mercurio (I) del que hasta ahora no hay ni rastro sólido, dado que el  $\text{Hg}_2^{+2}$  dismuta rápidamente, reacción donde el  $\text{Hg}_2^{+2}$  actúa de ácido débil:



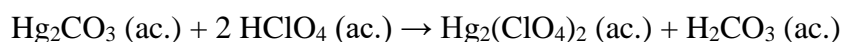
### Formación de oxosales de Hg(I)

En las oxosales, el mercurio (I) participa como catión de las mismas, formando nitrato de mercurio (I), carbonato de mercurio (I) o sulfato de mercurio (I) principalmente, es decir,  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  que suelen descomponerse a medida que se calientan, descomposición que cursa con dismutación del dímero a Hg metálico y HgO, que se colorea de rojo con el aumento de temperatura<sup>175</sup>.

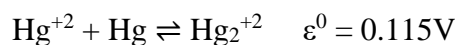
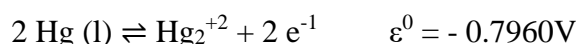
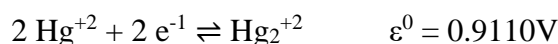
a) Perclorato de mercurio (I)<sup>176</sup>:

Es una sal muy soluble de la que se conocen dos hidratos, el  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  que es el más común y el dihidrato  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , que se forma por deshidratación del anterior a temperaturas por encima de los 36°C. Al igual que el nitrato, tiende a hidrolizar el agua, por lo que produce disoluciones ácidas.

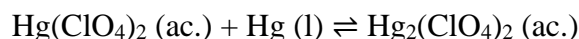
Se puede obtener un perclorato de mercurio (I) polihidratado a partir de la disolución de carbonato de mercurio (I) en ácido perclórico a unas concentraciones concretas, generando un ácido carbónico que se descompone en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .



También se obtiene esta sal a partir de su análoga de mercurio (II), que es inestable en agua, cuando hay mercurio metálico, produciéndose una interesante reacción en la que el  $\text{Hg}^{+2}$  se reduce a  $\text{Hg}_2^{+2}$  y el Hg metálico se oxida a  $\text{Hg}_2^{+2}$ . Podemos ver que la reacción es viable:



Por tanto se obtiene  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$  que está completamente disociado en agua:



b) Carbonato de mercurio (I)<sup>177</sup>:

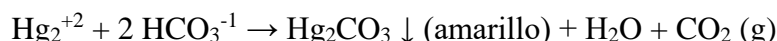
El carbonato es una sal insoluble, con un pKs de 16.1 a 25°C, de color pardo amarillento e inestable por dismutación, que se suele sintetizar mediante la adición del carbonato o del hidrogenocarbonato de sodio a una disolución de  $\text{Hg}_2^{+2}$  por lo que

<sup>175</sup> Moody, B., op.cit. pp. 499-500.

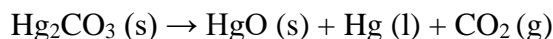
<sup>176</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit.p. 116.

<sup>177</sup> Ibidem, p. 499.

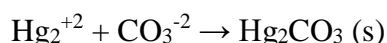
precipita  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  que sin embargo no tarda en oscurecerse hasta adquirir un característico tono grisáceo, por la coexistencia del  $\text{HgO}$  amarillo y del  $\text{Hg}$  negro.



Sin embargo basta calentar para que desproporcione por completo:



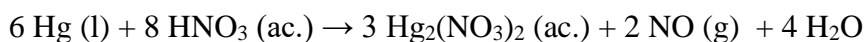
Con el carbonato la reacción se produce igualmente, con dismutación del mercurio del carbonato al aumentar el pH<sup>178</sup>:



c) Nitrato de mercurio (I)<sup>179</sup>:

Es una sal muy soluble que, como hemos visto, suele venir dihidratada, con las dos moléculas de agua formando parte de la esfera de coordinación del mercurio como acuocomplejo. Así tenemos el dihidrato  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que es una de las sales más habituales del mercurio, dado que se obtiene como resultado de disolver el metal líquido con ácido nítrico diluido o con ácido nítrico en proporciones deficitarias respecto a la proporción del mercurio. El color del nitrato de mercurio (I) es blanco, pero debido a que se suele obtener con una acidez moderada, puede llegar a hidrolizar al agua si el pH es demasiado alto (por ejemplo neutro) y formar un nitrato alcalino  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$  que es de color amarillo limón, por el que se reconoce fácilmente de forma visual la presencia del  $\text{Hg}_2^{+2}$  frente al  $\text{Hg}^{+2}$ . El  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  es una sustancia de aspecto cristalino, algo que se ve cuando se evapora un poco el agua de la disolución, porque es muy soluble en agua donde, como he dicho, hidroliza, siendo además soluble en ácido nítrico diluido y frío. Su densidad es de  $4.8 \text{ g/cm}^3$  y se funde a los  $70^\circ\text{C}$ .

Se obtiene a partir de mercurio metálico, que reacciona con ácido nítrico diluido o ácido nítrico concentrado, pero en una proporción minoritaria respecto a la del mercurio. Entonces se da la reacción de oxidación del mercurio elemental a mercurio (I), mientras que si el ácido estuviese concentrado o si la proporción fuese estequiométrica, entonces se obtendría el mercurio (II).



La disolución del nitrato de mercurio (I) en agua genera disoluciones ácidas, pues hidroliza al agua como he indicado, siguiendo el texto de Pradyot Patnaik, quedándose con un grupo hidroxilo, por lo que solo es estable en medios ácidos. La reacción a pH neutro sería:

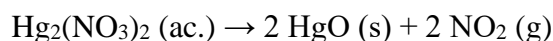


---

<sup>178</sup> Burriel, F., op.cit. p. 439.

<sup>179</sup> Patnaik, P., Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, 2003, p. 573, edición en PDF.

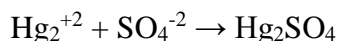
Como suele ocurrir con los compuestos de mercurio (I) suelen desproporcionar a medida que se calientan, y en el caso del nitrato, también al ser irradiado por la luz del sol, produciéndose Hg y Hg<sup>+2</sup>, que queda como nitrato de mercurio (II), que a su vez se descompone a alta temperatura, formando HgO y NO<sub>2</sub>. Como el dióxido de nitrógeno se va en forma de vapor marrón anaranjado, lo que queda es una sustancia sólida amarilla que no tarda en volverse roja, al cambiar el tamaño de partícula con el aumento de temperatura.



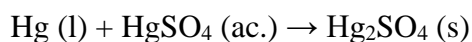
Es un reactivo primario en la química del mercurio, por lo que se suele usar como punto de partida para muchos de los compuestos del Hg(I), pero también para el dorado sobre metal y para el envejecimiento del bronce. Sus disoluciones son estables si están en medio ácido y no se exponen al oxígeno.

#### d) Sulfato de mercurio (I)<sup>180</sup>:

El Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es una sal blanca insoluble, con pKs de 6.1 a 25°C, que se puede obtener al mezclar Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> y el anión sulfato añadido en forma de sal soluble, pero también el propio ácido sulfúrico concentrado y en caliente puede reaccionar con el mercurio metálico, estando en exceso respecto al ácido, para oxidarlo a Hg (I). Es una reacción parecida a la que lleva a cabo el HNO<sub>3</sub> para formar el Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



La formación del Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se produce sobre la superficie del mercurio en el interesante experimento del «corazón de mercurio», tal y como vemos más adelante, aunque ahí, y como recubrimiento, no se observa su carácter cristalino. Las interrelaciones existentes entre el sulfato de mercurio (I) y el (II) dificultan de hecho saber exactamente cuál es el sulfato mayoritario sobre la gota en esa experiencia de la Química Recreativa. Como vemos el sulfato de mercurio (II) sobre el mercurio metálico se convierte en sulfato de mercurio (I).



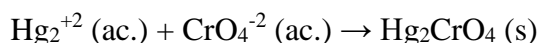
#### e) Cromato de mercurio (I)<sup>181</sup>:

El cromato de mercurio (I) es una sal insoluble con un pKs de 8.7 a 25°C, de color rojo parduzco a la temperatura ambiente y que, al calentarla, se reestructura, formando vistosos cristales rojo vivo que permanecen con esa estructura cristalina una vez se ha enfriado el cromato. El cambio es tan llamativo como rápido y sorprendente.

---

<sup>180</sup> Moody, B., op.cit. p. 500.

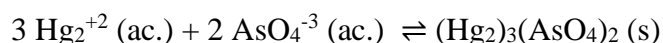
<sup>181</sup> Burriel, F., op.cit. p. 440.



En el completísimo libro de Nicholas Eastaugh se cita este cromato, junto con el de Hg (II) como una sustancia que se ha empleado para elaborar pigmentos, como el naranja de cromo, pero no es de las más habituales debido a que en aceite se oscurece demasiado, no permaneciendo el color por el que se le habría deseado utilizar. Además existe cierta confusión entre los cromatos de sendos cationes<sup>182</sup> en los libros donde se explican las recetas de pintura.

f) Ortoarseniato de mercurio (I)<sup>183</sup>:

El  $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$  es una sal insoluble de mercurio (I) con un pKs de 30.7 de color rojizo o pardo rojizo que se forma al añadir el anión arseniato  $\text{AsO}_4^{-3}$  al mercurio  $\text{Hg}_2^{+2}$ .



En la estructura cristalina de esta sustancia se sigue manteniendo el típico enlace iónico del Hg–Hg, propio de los compuestos del Hg (I), parecido a una estructura de mancuerna (como dice el artículo de Matthias Weil), con los tetraedros de los arseniats situados de tal manera y distancia de los mercurios, que parece existir un enlace dirigido Hg–O<sup>184</sup>. Encontramos dos fases con estructuras diferenciadas  $\alpha$  y  $\beta$ .

g) Otras sales oxoácidas del mercurio (I)<sup>185</sup>:

Además de los compuestos anteriores, sobre los que he abundado un poco, hay otros muchos que tienen también interés pero con los que no he trabajado en el laboratorio. Para una lista exhaustiva de ellos, masa molar y estructura, en caso de que se conozca, así como para el color de la sustancia cristalizada, se puede consultar el *Mercury Handbook* de Leonid Kozin y Steve Hansen, que es sin dudas uno de los más completos, si no el que más, de todos los que podemos consultar. Así tenemos el diarseniato (V) de mercurio (I) como  $(\text{Hg}_2)_2(\text{As}_2\text{O}_7)$ , el borato  $\text{HgB}_4\text{O}_7$  del que se conocen hasta dos fases estructurales en estado sólido, el clorato de mercurio (I)  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_3)_2$ , así como los otros dos análogos de los halógenos, el bromato de mercurio (I)  $\text{Hg}_2(\text{BrO}_3)_2$  que es una sustancia de color blanco y de aspecto cristalino, y el yodato de mercurio (I) del que también se conocen dos fases,  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ .

La variedad de los fosfatos es muy interesante, y de entre ellos hemos visto ya algunos, el fosfato de mercurio (I) del que existen el  $\alpha$ - $(\text{Hg}_2)_3(\text{PO}_4)_2$  y el  $\beta$ - $(\text{Hg}_2)_3(\text{PO}_4)_2$  ambos de color naranja según indica el texto, así como un dihidrogenofosfato de mercurio (I)  $\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . También hay bastantes variantes de molibdatos de mercurio

<sup>182</sup> Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., Siddall, R., *The Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments*, Volumen 1, Elsevier, Burlington, 2004, p. 258.

<sup>183</sup> Rich, R., *Inorganic Reactions in Water*, Springer, Heidelberg, 2007, p.300.

<sup>184</sup> Weil, M., *A Second Modification of Mercury(I) Orthoarsenate(V): Preparation and Crystal Structure of  $\beta$ - $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$* , *ChemInform*, 35, 41, 2004, pp. 859-864.

<sup>185</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., *Mercury Handbook*, RSC Publishing, Cambridge, 2013, pp. 282 y ss.

(I), como son los casos del  $\alpha$ - $\text{Hg}_2\text{MoO}_4$  y del  $\beta$ - $\text{Hg}_2\text{MoO}_4$ , junto a otros semejantes con uniones Mo–Mo. También el nitrito de mercurio (I), como  $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2$  del que existe una gran variedad de variantes, al enlazar fácilmente con el Hg otros ligandos como hidroxilos y grupos nitrato, entre otros.

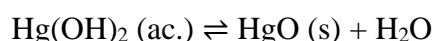
Además de todos los anteriores aparecen muchos derivados con aniones mixtos, cuyas combinaciones diversifican un tanto los productos de la química del Hg (I) que, a pesar de lo que pueda parecer, es bastante más pobre que la del Hg (II), cuyos compuestos son más estables, al no estar sometidos a una desproporción, y como consecuencia mucho más variados.

### Haluros de Hg (I)

Los haluros del mercurio (I) se encuentran entre los principales compuestos del metal y por supuesto del catión monovalente. El calomel o calomelanos en concreto  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ha sido tradicionalmente uno de los compuestos de mercurio más importantes y con mayor versatilidad de uso, a pesar de que es inadecuado para la mayor parte de tratamientos médicos para los que se usaba, por no incidir en la toxicidad derivada tanto de su obtención como de su uso.

#### a) Fluoruro de mercurio (I)<sup>186</sup>:

El  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  es un sólido de color amarillo, que se descompone a los 570°C y que se oscurece al quedar expuesto a la luz ambiental, por lo que es bastante inestable. Es algo más soluble en agua que el cloruro, pero se disuelve con hidrólisis y desproporción del mercurio (I), de manera que al final genera los típicos productos de siempre: HgO y Hg. Es muy interesante ver cómo se recurre al hidróxido de mercurio (I) en la cadena de reacciones para explicar la formación final de los productos de dismutación.



En el manual de B. Moody dan la reacción anterior resumida:



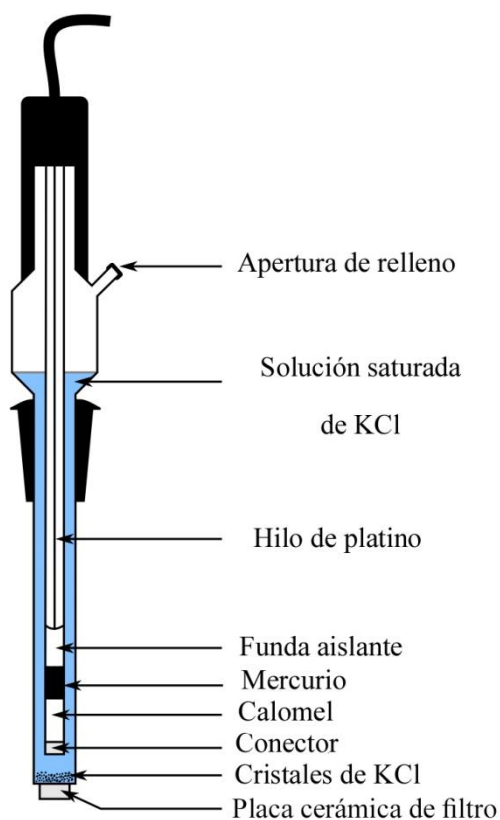
#### b) Cloruro de mercurio (I)<sup>187</sup>:

Este compuesto es el más importante de los haluros de mercurio (I) y desde el punto de vista histórico ha sido utilizado en farmacología a modo de medicamento, en el tratamiento contra la sífilis y como antiséptico, como ya he señalado en secciones anteriores. También se ha utilizado para controlar las plagas de larvas y gusanos, o como fungicida, en agricultura, mientras que en otras ramas de la industria se ha

<sup>186</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit.p. 87.

<sup>187</sup> Ibidem, p. 89, y Patnaik, P., op. cit. p. 565.

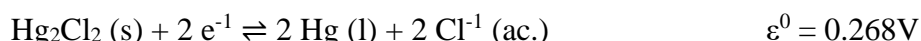
utilizado como colorante verde oscuro, por ejemplo en pirotecnia, o como pigmento en las lacas que se emplean en la cerámica.



Esquema del electrodo de calomelanos. Tomado de Wikipedia. Trabajo propio de Eolindel.

Por supuesto es muy importante su empleo como electrodo de referencia en el conocido como electrodo de calomelanos<sup>188</sup>, que es un electrodo de segunda clase, dado que el mercurio interacciona con los aniones cloruro que le llegan, formando la sal insoluble  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Al lado he puesto un esquema del mismo cuyas etiquetas he traducido al castellano a partir del original referenciado. Es un electrodo donde hay una interfaz de contacto entre el mercurio metálico y esta sal insoluble de carácter iónico. La interfaz se logra simplemente añadiendo  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  sobre el mercurio, en un tubo de ensayo que va a servir de recipiente para el electrodo, mientras una disolución de KCl se empleará como vehículo de los cloruros y un alambre de platino para el de los electrones. El puente salino está lleno de KCl y su tubo en U invertida termina en una punta de capilar o en una placa de filtro de cerámica, como vemos en el dibujo.

Hay modelos muy compactos que se emplean hoy día con ventaja, donde el puente salino está dentro del tubo pero separado a su vez del recipiente interno donde está contenido el Hg y la sal. La reacción del electrodo y su potencial de reducción dependen solo de la actividad del cloruro, la única especie que está en disolución:



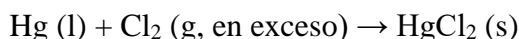
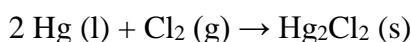
Si la disolución de KCl está saturada, entonces el electrodo se denomina electrodo de calomelanos saturado y el valor de su potencial de electrodo es de 0.242V.

El  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  es una sal blanca insoluble que tiene un pKs de 17.9 a 25°C y una temperatura de fusión de 525°C, fusión que solo se logra sometiendo al compuesto a alta presión, dado que a presión ambiental sublima a los 383.7°C con desproporción. No obstante, esta desproporción comienza a temperaturas más bajas, debido a la gran tendencia de estos compuestos de Hg(I) a estabilizarse en cualquier estado de agregación, o incluso al exponerse a la luz, generando mercurio elemental. De hecho la entalpía de desproporción para el  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  es muy negativa, de unos -506.26 KJ/mol, lo que nos indica cuánto de favorable es la reacción de dismutación a alta temperatura:

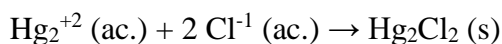
<sup>188</sup> Landolt, D., *Corrosion and surface Chemistry of Metals*, EPFL Press, Lausana, 2007, pp. 45-46.



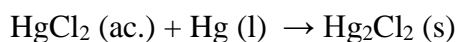
El calomelanos se puede sintetizar haciendo pasar una cantidad controlada de  $\text{Cl}_2$  gaseoso a través de mercurio líquido y en caliente, considerando que el exceso de gas cloro oxidaría al Hg(I) en Hg(II), obteniéndose  $\text{HgCl}_2$  en vez de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . La pequeña cantidad de  $\text{HgCl}_2$  que aparece a pesar de las precauciones se puede eliminar con agua, ya que el cloruro de magnesio (II) es soluble, mientras que el de mercurio (I) es insoluble, por lo que basta filtrar para tener  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  puro.



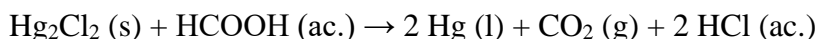
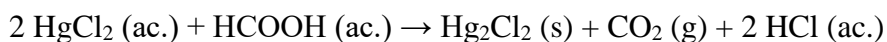
No obstante en la parte práctica voy a obtenerlo añadiendo una disolución de  $\text{NaCl}$  a la disolución ácida de  $\text{Hg}_2^{+2}$ , de manera que precipite el  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  aunque sabemos que por la precipitación el producto que se obtiene contendrá impurezas.



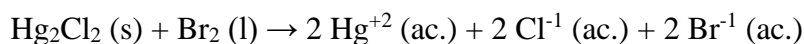
Otra forma que incluyo, siguiendo el libro de Pradyot Patnaik consiste en calentar  $\text{HgCl}_2$  con  $\text{Hg}$ , lo que forma  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , que sublima y se puede atrapar, aunque para ello haya que controlar que la temperatura no supere nunca los  $383.7^\circ\text{C}$ , para evitar que desproporcione.



En el libro de Bernard Moody incluyen una reacción de síntesis por reducción del  $\text{HgCl}_2$  con ácido fórmico y calentando, con la indicación de que si el fórmico está en exceso se produce la reducción total del  $\text{Hg}_2^{+2}$  a  $\text{Hg}$  líquido. Esta reacción forma parte también de la química del  $\text{Hg}^{+2}$ .



El cloruro de mercurio (I) se disuelve<sup>189</sup> en agua regia y en agua de bromo, en este segundo caso por la oxidación del  $\text{Hg}_2^{+2}$  a  $\text{Hg}^{+2}$  y la correspondiente reducción del  $\text{Br}_2$  a  $\text{Br}^{-1}$ .

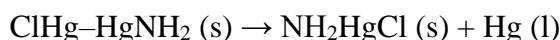


Una reacción de interés del  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , además de su descomposición térmica y de su reacción con cloro gaseoso para dar el  $\text{HgCl}_2$ , es la que se produce con el amoníaco y que es la responsable de su nombre de calomelanos, donde *καλός* (*kalos*) significa «bonito» y *μέλας* (*melas*) quiere decir «negro», por lo que se entiende que su significado en español, hace referencia al  $\text{ClHg-HgNH}_2$ , un aducto de mercurio que se acaba descomponiendo en  $\text{HgCl}(\text{NH}_2)$  de color blanco, pero que se ve de hermoso color

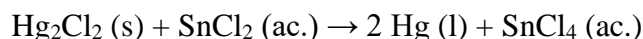
---

<sup>189</sup> Burriel, F., op.cit. p. 439.

negro por la desproporción del  $\text{ClHg-HgNH}_2$  que paralelamente genera Hg disperso en el amidocloruro de mercurio (II),  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ , lo que hace que se vea negro o gris oscuro.

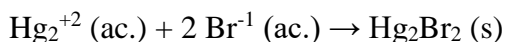


El calomelanos se reduce a mercurio líquido usando el  $\text{SnCl}_2$  en disolución, dejando un precipitado de color gris que parece una simple capa de polvo.

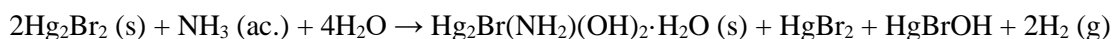
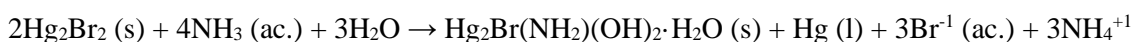


c) Bromuro de mercurio (I)<sup>190</sup>:

El  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  es una sal blanca insoluble, de aspecto cristalino, con un pKs de 22.3 a 25°C y que tiene una química parecida a la de la sal análoga de cloro. Se puede obtener a partir de una reacción de disolución anódica de mercurio en  $\text{HBr} (\text{ac.})$ , precipitando el  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , al ser insoluble, aunque en la parte práctica lo voy a obtener añadiendo una disolución de  $\text{KBr}$  en agua a la correspondiente disolución de  $\text{Hg}_2^{+2}$  que igualmente precipita  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  en el fondo del tubo de ensayo. Al calentar el  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  se colorea de amarillo y en cualquier caso presenta una llamativa fluorescencia de intenso color rosa salmón a la luz negra.



La reacción entre el  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  y el amoníaco genera compuestos de tipo complejo que precipitan tras varias reacciones, formando especies básicas mixtas cuya química solo puede ser estimada. Las siguientes reacciones son de hecho una propuesta muy plausible sobre lo que puede ocurrir<sup>191</sup>:



Los usos del bromuro de mercurio (I) son más reducidos que los del cloruro, pero se emplea en la obtención del mercurio (en su refinado), como vía para la preparación de compuestos organometálicos del mercurio, en catálisis de reacciones de química orgánica y en dispositivos de fotoacústica, que se emplean en medicina para monitorizar propiedades fisiológicas que pueden relacionarse con enfermedades.

d) Yoduro de mercurio (I)<sup>192</sup>:

Este compuesto es una sal insoluble de color amarillo brillante, con un pKs de 28.3 a 25°C, pero que dismuta rápidamente, generando precipitados amarillo-verdosos en determinadas condiciones, como consecuencia de la formación de  $\text{Hg} (\text{l})$ , disperso por el precipitado amarillo, oscureciéndolo y dándole un llamativo aspecto verdoso.

<sup>190</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit.p. 96.

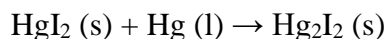
<sup>191</sup> Rich, R., op.cit. p. 303.

<sup>192</sup> Ibidem, p. 101.

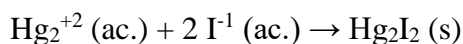


Tiene la particularidad de volverse anaranjado rojizo al calentarse, recobrando su color amarillo original al enfriarse nuevamente. Como ocurría en los casos anteriores, el  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  desproporciona al exponerse a la luz, dando  $\text{HgI}_2$  y  $\text{Hg}$  (l).

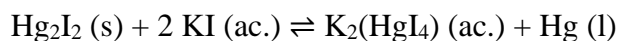
Su síntesis se puede llevar a cabo de diferentes maneras, semejantes a las que hemos visto para otros haluros. Así el yoduro de mercurio (II) reacciona con mercurio líquido por calentamiento, a una temperatura menor de  $290^\circ\text{C}$ .



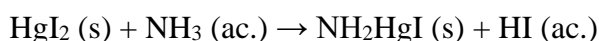
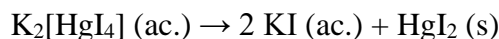
De la misma manera se obtiene haciendo reaccionar  $\text{HgCl}_2$  con  $\text{SnCl}_2$  en una disolución de KI en alcohol en agua. Sin embargo, en el laboratorio, se genera fácilmente añadiendo una disolución de KI en agua sobre la de  $\text{Hg}_2^{+2}$  en medio ácido nítrico acuoso, lo que provoca la formación y precipitación inmediata del  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  que se produce con dismutación parcial, salvo que se controle la relación de cantidades de los reactivos, como se verá al llevar a cabo la reacción en el laboratorio.



Si el KI en disolución está en exceso entonces el yoduro de mercurio (I) desproporciona y se obtiene un anión de yodo y mercurio, el tetrayodomercuriato (II) que es la reacción de formación del reactivo de Nessler, que se emplea para detectar pequeñas cantidades de amoníaco o amonio, por el color naranja tan reconocible que exhibe en los positivos concentrados de amoníaco. Ese color de hecho oscila entre el amarillo y el pardo, dependiendo de la cantidad de amoníaco que haya en el medio.



Este  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  reacciona con el amoníaco o con el amonio formando un amidoyoduro de mercurio (II) que rápidamente se descompone en agua dando la base de Millon, cuya estructura no se ha desentrañado todavía<sup>193</sup> (al menos no he encontrado nada definitivo en la literatura salvo varias alternativas interesantes). Las reacciones del reactivo de Nessler con el amoníaco, sin considerar la estructura de la base de Millon, que es de tipo polimérico y que suele representarse como  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I}$  (sin considerar el agua) son las siguientes:



Esta opción es solo una de entre todas las que he encontrado para explicitar el yoduro de la base de Millon, que es un precipitado de color marrón rojizo. En el libro de V. K. Ahluwalia el catión es un anillo formado por  $\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-\text{NH}_2$  que ni siquiera reproduzco por las discrepancias existentes en la bibliografía.

<sup>193</sup> Ahluwalia, V.K., Dhingra, S., Gulati, A., *Practical Chemistry, Universities Press, Hyderabad, 2005, p.28.*

## Otras sales del mercurio (I)

Entre estas sales del mercurio (I) encontramos compuestos interesantes como el sulfocianuro de mercurio (I),  $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ , y los derivados de los complejos cianurados del  $\text{Fe}^{+2}$  y del  $\text{Fe}^{+3}$ , el ferrocianuro de mercurio (I) o  $\text{Hg}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  con  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Hg}_2^{+2}$  que se puede escribir como  $(\text{Hg}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  con  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Hg}_2^{+2}$ , y el ferricianuro de mercurio (I) o  $\text{Hg}_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  de  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Hg}_2^{+2}$ , que se puede escribir como  $(\text{Hg}_2)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

### a) Tiocianato de mercurio (I)<sup>194</sup>:

El tiocianato o sulfocianuro de mercurio (I) es un precipitado de color blanco con un pKs de 19.6 a los 25°C. Su color blanco se pierde por desproporción de forma rápida, generando precipitados de color grisáceo, con un tono verdoso o nacarado que dan al precipitado un aspecto y una textura, al menos visualmente, muy curiosa.

La reacción de desproporción acaba produciendo  $\text{Hg}$  y  $\text{Hg}^{+2}$ , que en medio ácido puede reaccionar con el  $\text{SCN}^{-1}$  y formar especies diversas, que están en equilibrio y disueltas en el medio, incoloras, por lo que pasan desapercibidas, como  $\text{HgSCN}^{+1}$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_3^{-1}$  y  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{-2}$ . Al desaparecer  $\text{Hg}^{+2}$  del equilibrio para formar los tiocianatos, la dismutación se desplaza rápidamente hacia la derecha, por lo que al final se forma  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , un compuesto mucho más soluble en agua que el de mercurio (I), pero que también se considera insoluble, de color beige o blanco amarillento.



Para obtener el tiocianato de mercurio (I) se mezcla una disolución de  $\text{Hg}_2^{+2}$  con otra de  $\text{KSCN}$ , entonces aparece un precipitado de color gris oscuro o verde oscuro de  $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$  que, si se desea obtenerlo más puro, basta agitarlo en la oscuridad para que se convierta por completo en  $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ . No obstante la mezcla directa produce una gran cantidad de  $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$  a pesar de que esté contaminado con  $\text{Hg}$  y  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  procedentes de una desproporción parcial, y de hecho, la diferencia de color y de textura entre los primeros precipitados del  $\text{Hg}_2^{+2}$  y del  $\text{Hg}^{+2}$  es enorme. La idea de agitar en la oscuridad se debe a que a la luz, como suele ocurrir con los compuestos de  $\text{Hg}_2^{+2}$ , estimula la desproporción. El tiocianato de mercurio (I) puede filtrarse y purificarse adicionalmente, lavándolo con agua hirviendo varias veces y secándolo a vacío, utilizando por ejemplo un Büchner y un kitasato.

### b) Hexacianoferrato (II) de mercurio (I) y hexacianoferrato (III) de mercurio (I)<sup>195</sup>:

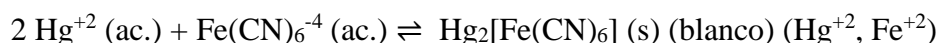
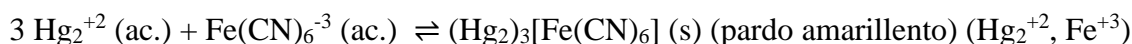
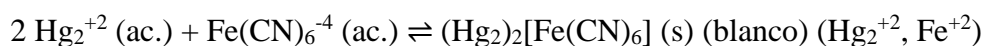
El mercurio forma sales en las que el anión puede ser un compuesto de coordinación, como el ferrocianuro y el ferricianuro. En cada uno de los casos el compuesto es muy parecido y es bastante habitual que se produzcan a la vez, como consecuencia de reacciones de óxido-reducción paralelas a la reacción de precipitación. El ferrocianuro de mercurio (I) o hexacianoferrato (II) de mercurio (I),  $\text{Hg}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,

<sup>194</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit.p. 108.

<sup>195</sup> Burriel, F. op.cit. p. 1001. Solo una tabla con indicaciones de color y solubilidad.

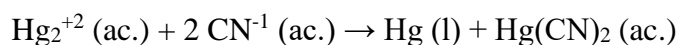
con  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Hg}_2^{+2}$ , es una sal insoluble de color blanco, mientras que el ferricianuro de mercurio (I) o hexacianoferrato (III) de mercurio (I),  $\text{Hg}_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , de  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Hg}_2^{+2}$ , es una sal también insoluble pero de color pardo amarillento. Debido a que hay reacciones de óxido-reducción cruzadas, donde el  $\text{Fe}^{+2}$  y el  $\text{Fe}^{+3}$  pueden convertirse el uno en el otro, al menos parcialmente, según las condiciones de reacción, de la misma manera que el  $\text{Hg}_2^{+2}$  y el  $\text{Hg}^{+2}$ , conviene estudiarlas todas juntas y con cierta profundidad, algo que he hecho en la parte experimental, sobre todo por la belleza de las imágenes.

La síntesis de estos compuestos es sencilla, dado que basta mezclar la disolución del catión de mercurio deseado con el compuesto de coordinación de hierro en el estado de oxidación correspondiente, cuidando de que el pH se mantenga dentro de los límites apropiados (la facilidad con la que el  $\text{Fe}^{+2}$  se oxida a  $\text{Fe}^{+3}$  a pH básico es conocida), pero la posibilidad de que se presenten reacciones paralelas indeseadas también es bastante habitual. Para ver más particularidades sobre estas reacciones, consultar la parte experimental del libro, donde se hace un análisis más detallado, comparando los diferentes procesos químicos entre sí sobre las imágenes, algo que en este caso facilita la comprensión de lo que está sucediendo.



c) Reacción con cianuro<sup>196</sup>:

Ya he indicado que, con ligandos o precipitantes con los que el  $\text{Hg}^{+2}$  reacciona formando compuestos muy estables, la desproporción del  $\text{Hg}_2^{+2}$  es inmediata. En este caso, el  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  es muy soluble en agua, pero tiene una constante de disociación de  $2.9 \cdot 10^{-35}$ , extremadamente pequeña, lo que implica que el compuesto está siempre asociado, por lo que prácticamente no deja libre  $\text{Hg}^{+2}$ . Esto tira de la reacción de dismutación hacia la formación de  $\text{Hg}$  y  $\text{Hg}^{+2}$ , impidiendo que se forme el  $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ . No obstante, según algunos investigadores, podría obtenerse el cianuro de mercurio (I) a través de reacciones realizadas en medios no acuosos y a baja temperatura<sup>197</sup>, aunque lo más probable es que se lleve a cabo la reacción de desproporción:



d) Oxalato de mercurio (I):

El oxalato de mercurio (I),  $\text{Hg}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ , forma una sal insoluble de color blanco, con un pKs de 13 a 25°C. Tiene muchas semejanzas con otras sales con aniones orgánicos de este tipo, como el acetato de mercurio (I),  $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{-COO})_2$ , que también

<sup>196</sup> Burriel, F., op.cit. p. 440.

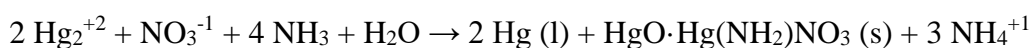
<sup>197</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit.p. 107.

es una sal blanca e insoluble, pero con un pKs en este caso de 9.4, que nos indica que es mucho más soluble en agua que el oxalato. En general suelen tener escasa importancia en relación a sus compuestos análogos del mercurio (II).

e) Reacción del mercurio (I) con amoníaco<sup>198</sup>:

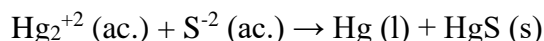
Esta reacción se parece mucho a la que el calomel tiene con el amoníaco en medio acuoso. Se basa en la facilidad con la que dismuta el  $\text{Hg}_2^{+2}$  cuando se encuentra con compuestos que reaccionan de manera estable con el  $\text{Hg}^{+2}$ , quitándolo del equilibrio y por tanto obligando al  $\text{Hg}_2^{+2}$  a formar más metal divalente, que continuará reaccionando con el ligando o con el agente precipitante hasta que no quede nada de  $\text{Hg}_2^{+2}$  que suministre más catión divalente (desde el punto de vista del equilibrio, claro).

En este caso se forma mercurio y una sal básica amidomercúrica que es de color blanco pero que, como consecuencia del mercurio dispersado en la misma, se ve de una tonalidad negra. Es un precipitado semejante al que se produce tras aplicar el reactivo de Nessler, pero cambiando el grupo nitrato por el yodo. Básicamente está formado por el óxido de mercurio (II) y por el amidonitrato de mercurio (II).



f) Reacción entre el sulfuro y el  $\text{Hg}_2^{+2}$  para dar sulfuro de mercurio (II)<sup>199</sup>

De la misma manera que ocurre con el amoníaco y con otras bases de Lewis que forman productos altamente insolubles con el  $\text{Hg}^{+2}$ , el dímero de mercurio  $\text{Hg}_2^{+2}$  dismuta de forma inmediata nada más entrar en contacto con el anión sulfuro, precipitando mercurio metálico y sulfuro de mercurio (II).



Esta reacción es bastante interesante cuando se lleva a la práctica con el  $\text{H}_2\text{S}$  gaseoso, producido a partir de sulfuro de hierro (II), sobre todo porque el  $\text{H}_2\text{S}$  (g) no desprotona en medio ácido, que es aquel en el que habitualmente tenemos el  $\text{Hg}_2^{+2}$  junto con el grupo nitrato, lo que obliga a alcalinizar la disolución del mercurio (I) para que desprotona el  $\text{H}_2\text{S}$  que burbujea a su través. Obviamente si se parte de una disolución de  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  y de otra de escamas de  $\text{Na}_2\text{S}$  no hay problema alguno. Al aumentar el pH de la disolución la química del  $\text{Hg}_2^{+2}$  se complica y aparecen otras reacciones paralelas que compiten con la de formación de sulfuro de mercurio (II), un compuesto que es tan insoluble que al final es el producto de reacción mayoritario. Lo más interesante, no es tanto ese conflicto de reacciones, sino el juego entre el  $\alpha$ -HgS de color rojo sangre y el  $\beta$ -HgS de color negro, al que le dedico una sección completa de este libro, más adelante, y que puede consultarse para completar este apartado, así como el correspondiente a la reacción del sulfuro con el  $\text{Hg}^{+2}$ . Estos cambios de color en el HgS forman parte de su atractivo y durante muchos años provocaron confusión en los investigadores y

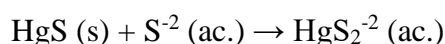
---

<sup>198</sup> Burriel, F., op.cit. p. 439.

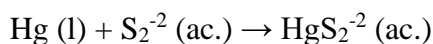
<sup>199</sup> Ibidem, p. 439.

conservadores de pinturas murales como las de Pompeya, donde se utilizaba el bermellón para colorear paredes enteras. Muchas de ellas se habían ennegrecido tras su descubrimiento, y algunos científicos creyeron erróneamente reconocer a la variedad negra de  $\beta$ -HgS en el nuevo compuesto ennegrecido que había sustituido al otro, de color rojo sangre.

Una curiosa reacción de este compuesto es la redisolución del sulfuro de mercurio (II) en una disolución de sulfuro concentrado, formando tiosales, algo que también ocurre cuando el catión de partida es el  $\text{Hg}^{+2}$ , solo que con el  $\text{Hg}_2^{+2}$  queda como residuo el Hg metálico en el fondo.



Con el mercurio líquido también se da un proceso de óxido-reducción en presencia de polisulfuros, en medio básico, por el que el Hg se oxida a  $\text{Hg}^{+2}$  y el anión disulfuro  $\text{S}_2^{-2}$  (o polisulfuro  $\text{S}_n^{-2}$ ) se reduce a sulfuro  $\text{S}^{-2}$ .



## QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DEL Hg (II)

### Introducción

El  $\text{Hg}^{+2}$  es el catión de mercurio que tiene una química más abundante y variada, no tanto porque sea muy estable, sino porque el catión de mercurio (I), el  $\text{Hg}_2^{+2}$ , tiende a dismutar con el aumento de la temperatura y ante especies que forman compuestos insolubles o compuestos de coordinación muy estables con el  $\text{Hg}^{+2}$ , que se convierte así en el catión con mayor presencia en la química básica del mercurio, así como en su química de coordinación y en la química organometálica.

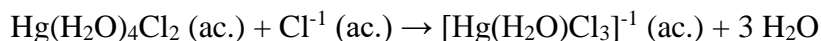
### El acuocomplejo de Hg (II)

El  $\text{Hg}^{+2}$  suele formar complejos de tipo octaédrico con el agua, de manera que el  $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  es el acuocomplejo más habitual para el mercurio (II). No obstante la unión del  $\text{Hg}^{+2}$  con sus ligandos es muy lábil, de hecho en la serie de los acuocomplejos de los metales de postransición<sup>200</sup>  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2} \approx [\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2} < [\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ , la labilidad del complejo de mercurio es la mayor, por lo que es normal que existan fases con 2, 4 y 6 moléculas de agua. A pesar de todo la tendencia del  $\text{Hg}^{+2}$  a formar compuestos covalentes y enlaces con un alto componente de covalencia está ahí y dirige a la participación en complejos con bajo número de coordinación, siendo el 2 el más común en este sentido. Pero desde un punto de vista iónico, sin dejar de estar basado en enlaces de tipo dativo, pero con una mayor componente iónica, el número de coordinación tiende a aumentar, considerándose entonces el de 6 como el más apropiado. En algunos casos de este libro he utilizado el acuocomplejo con 2 moléculas de agua  $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$  para remarcar que el mercurio tiene esa tendencia a la

---

<sup>200</sup> Bertini, I., *Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry*. Volume II, EOLSS Editors, Oxford, 2009, p.27.

bicoordinación, pero los otros números de coordinación son igualmente válidos. También hay que tener en cuenta que, aunque el  $\text{Hg}^{+2}$  suele estar hexacoordinado con el agua, la tendencia cambia con los halógenos, para los que la coordinación tetraédrica es la más estable<sup>201</sup>, algo que puede suceder con otros ligandos y que, unido a la labilidad propia de estos ligandos, hace que las estructuras sean variables y tengan gran dinamismo, sobre todo en el  $\text{Hg}^{+2}$ .



### **Óxido de mercurio (II), hidróxido de mercurio (II) y su peróxido<sup>202</sup>**

#### a) Características del HgO

El óxido de mercurio (II) es uno de esos compuestos que resultan muy atractivos de estudiar en el laboratorio debido a que cambia de color con la temperatura, pasando del amarillo brillante al rojo y del rojo al negro a los 400°C, antes de descomponerse térmicamente a los 500°C<sup>203</sup>. Ese HgO de color negro vuelve a ser rojo al enfriarse. El HgO rojo se ha usado como sustancia electroactiva en determinados tipos de pilas secas, también se ha usado como pigmento en pinturas, como catalizador en reacciones orgánicas, y como antiséptico en ungüentos o pomadas de uso tópico. No hay diferencias químicas entre el óxido rojo y el amarillo, salvo el tamaño de partícula, que en el rojo está formado por partículas de unos 2  $\mu\text{m}$  que forman estructuras cristalinas bien definidas, mientras que en el amarillo, las partículas están peor definidas y tienen un tamaño de partícula menor, de 1  $\mu\text{m}$ <sup>204</sup>. En el libro de Patnaik los tamaños son diferentes, indicando que el óxido es rojizo cuando el tamaño de partícula es mayor de 8 $\mu\text{m}$ , mientras las que son menores de 5 $\mu\text{m}$  se aprecian de color rojo, existiendo un rango entre 5 y 8  $\mu\text{m}$  en los que el color es intermedio. De cualquier forma el HgO de color amarillo es más reactivo que el rojo, debido a su menor tamaño de partícula y, como consecuencia, a su mayor superficie de contacto. Al calentar el compuesto amarillo sus partículas aumentan de tamaño y el color se aprecia cada vez más rojo<sup>205</sup>.

El óxido de mercurio (II) es una sustancia insoluble en agua y etanol, con un pKs de 25.6, aunque hay que considerar que su solubilidad depende del pH ya que el HgO se disuelve en ácidos diluidos y en presencia de yoduros o cianuros de metales alcalinos, formando aniones complejos. El óxido tiene una dureza en la escala de Mohs de 2.5 y una densidad de 11.14  $\text{g}/\text{cm}^3$ , que varía ligeramente del rojo al amarillo. La

<sup>201</sup> López Gutiérrez, J., et al., Evaluación del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por metales pesados en el acuífero de la Plana de Castellón-Aplicación al caso del mercurio, Instituto Geológico Minero, online, 2007, P. 290.

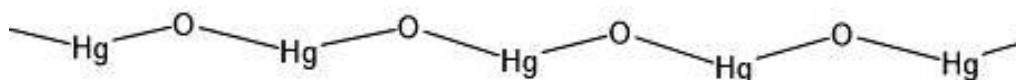
<sup>202</sup> Patnaik, P., op.cit. p. 575 y Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit.p. 110.

<sup>203</sup> En Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit.p. 113 aparece en cambio que el HgO comienza a descomponerse a los 603°C aunque en la página 110 indica 500°C un valor que corrobora el libro de Paitnik.

<sup>204</sup> Estas medidas las he obtenido de: Rumayor, M., Díaz-Somoano, M., López-Antón, M.A., Martínez-Tarazona, M.R., *Mercury compounds characterization by termal desorption*, Talanta, 114, 2013, pp. 318-322. doi: 10.1016/j.talanta.2013.05.059. (ver la página 7 del archivo obtenido online: <https://core.ac.uk/download/pdf/36131535.pdf>)

<sup>205</sup> Wiberg, E., Holleman, A.F., Wiberg, N., *Inorganic Chemistry*, Academic Press, San Diego, 2001, p. 1313.

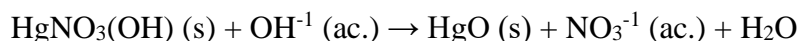
estructura del óxido de mercurio (II) ya sea del rojo o del amarillo está constituida por cadenas largas de mercurio y oxígeno enlazadas en zigzag, donde el ángulo Hg–O–Hg es de 109° y el O–Hg–O es de 179°, que son valores muy cercanos al tetraédrico y al lineal. Es una estructura interesante porque el mercurio la usa, con variaciones mínimas, en bastantes de sus sólidos.



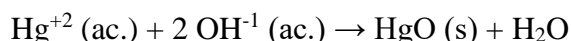
## b) Obtención del HgO

La obtención del HgO es muy variada y según el procedimiento elegido el resultado será la variante amarilla o la roja. En general en las vías húmedas se obtiene el óxido amarillo debido a que la precipitación es purulenta y el tamaño de partícula es menor, en cambio, en las vías secas, se suele emplear el calor, por lo que es la variante de color rojo la que se obtiene preferentemente. Aún con todo, hay alternativas para obtener uno u otro color en cada una de las vías.

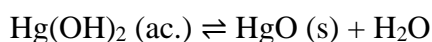
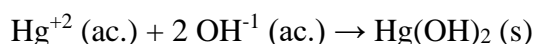
El HgO amarillo se obtiene sin problemas mezclando una disolución ácida de  $\text{Hg}^{+2}$  y  $\text{NO}_3^{-1}$  con una base, de manera que se forma  $\text{HgNO}_3(\text{OH})$  que precipita formando sales de color blanco, y forma HgO a partir de un pH de 2.4 aumentando la precipitación a medida que aumenta el pH. El HgO es ligeramente soluble a un pH muy alto, presentando una solubilidad de  $10^{-4}\text{M}$ , pero la cantidad disuelta es mínima. La reacción de formación en dos pasos es la siguiente<sup>206</sup>:



De forma global se tiene la reacción tal y como aparece en muchos de los manuales:



Si en vez de partir del  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  se parte de otra sal soluble y se alcaliniza, en vez de tener los dos pasos anteriores tendremos la formación del dihidróxido de mercurio previamente, lo que es una cuestión muy interesante, a causa del carácter elusivo e inestable de dicho dihidróxido. El  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  existe como compuesto intermedio, soluble en agua, pero que se descompone rápidamente, eliminando una molécula de agua y precipitando en forma de HgO, de color amarillo<sup>207</sup>.



<sup>206</sup> Burriel, F., op.cit. p. 443.

<sup>207</sup> Wang, X., Andrews, L., *Infrared Spectrum of Hg(OH)<sub>2</sub> in Solid Neon and Argon*, *Inorganic Chemistry*, 44, 1, 2005, pp. 108-113. doi.org/10.1021/ic048673w

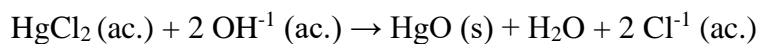
La segunda reacción es un equilibrio que se encuentra desplazado hacia la formación del óxido, de forma que la constante de equilibrio es de 100. Esta reacción se puede hacer también con el dímero  $\text{Hg}_2^{+2}$  como hemos visto en el punto correspondiente, aunque el  $\text{HgO}$  resultante aparece de un color gris oscuro por la presencia de mercurio metálico, por la dismutación del dímero o del  $\text{Hg}_2\text{O}$  resultante en primer momento, según se quiera considerar.

El  $\text{HgO}$  es un compuesto particularmente estable de la química del mercurio, por lo que muchas reacciones acaban produciéndolo. Así ocurre cuando se mezcla una disolución de  $\text{HgCl}_2$  hirviendo con otra de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  agitando continuamente hasta que se produce la precipitación de  $\text{HgO}$  en su variante roja.

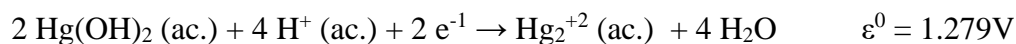
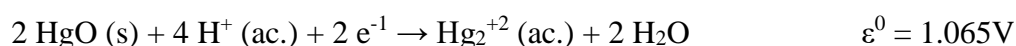
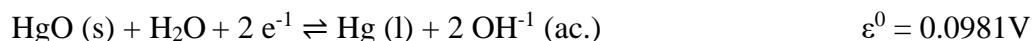


Es una reacción análoga a la que se da si se usa una disolución en exceso de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  y se añade a una disolución en caliente de  $\text{Hg}^{+2}$ , entonces se forma también  $\text{HgO}$  rojo, siendo otra de las pocas formas de obtener el compuesto rojo a través de la vía húmeda. Estos conceptos de «vía húmeda» y «vía seca» me resultan particularmente queridos porque mantienen la misma idea alquimista tan recurrida a la hora de elaborar el bermellón.

En cambio, si partimos de  $\text{HgCl}_2$  y en vez de usar el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o el  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  para alcalinizar la disolución, se emplea  $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$ , se obtiene el  $\text{HgO}$  amarillo a temperatura ambiente. Hay que recordar que  $\text{HgCl}_2$  es un compuesto covalente y soluble en agua, por lo que no disocia, y hay que arrancarle el cloro por sustitución.



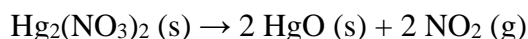
En el libro de Kozin y Hansen se reseña también la formación del  $\text{HgO}$  a través de una electrolisis en medio básico, con un ánodo de mercurio líquido, que se transforma en  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  en disolución o en  $\text{HgO}$ , que precipita inmediatamente, en forma de sólido amarillo. Algunas de las semirreacciones, escritas como es habitual en el sentido de reducción, son las siguientes:



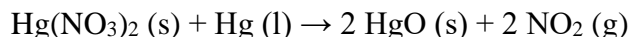
El  $\text{HgO}$  rojo se suele obtener normalmente calentando suavemente alguna sal de mercurio (II), como el  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , o de mercurio (I) como el  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . La sal se descompone, liberando dióxido de nitrógeno en forma de vapor anaranjado, muy ostensible, y oxígeno, en el caso de la sal de  $\text{Hg}^{+2}$ .



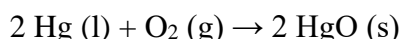




Pero también según el libro de B. Moody el nitrato de mercurio (II) puede reaccionar con el Hg líquido, calentando suavemente, en una reacción que es económicamente rentable para la industria.

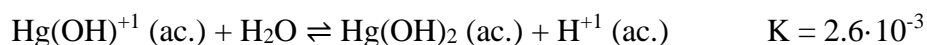
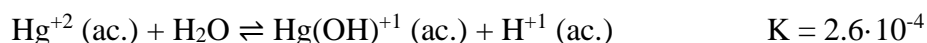


Por calentamiento del mercurio se da la reacción de obtención en seco del HgO de color rojo, bien en atmósfera de O<sub>2</sub>, de ozono o bien expuesto al mismo aire. Es una reacción favorecida por una presión alta de oxígeno, en la que el mercurio se oxida a la temperatura de 450°C.

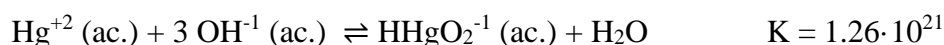
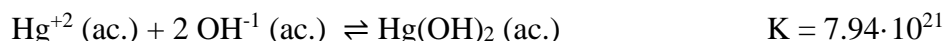
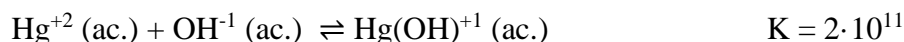


### c) Características del Hg(OH)<sub>2</sub>

El Hg(OH)<sub>2</sub> es una sustancia parcialmente soluble en agua, con un pKs de 26 a una temperatura aproximada de 20°C, que tiene características anfotéricas y que se produce por hidrólisis del agua, causada por el Hg<sup>+2</sup>, aunque son equilibrios que en medio ácido o incluso neutro, están poco desplazados hacia la formación del hidróxido, como podemos ver en el libro de Cotton y Wilkinson (p.731). La existencia del Hg(OH)<sub>2</sub> no es aceptada por todos, aunque se asume que la especie que se encuentra en agua, en equilibrio con el HgO sólido, solo puede ser esa<sup>208</sup>. El Hg(OH)<sub>2</sub> comienza a precipitar en torno a pH = 2 pero la precipitación solo es cuantitativa entre un pH de 5 y de 12, por lo que la solubilidad es significativa en un rango bastante amplio del pH. Son los mismos valores que se dan para el HgO, que comienza a precipitar a 2.4 de pH y alcanza la precipitación completa en el rango dado para el hidróxido. Se entiende la confusión entre ambos compuestos, favorecida por la inmediata descomposición del hidróxido nada más precipita, lo que imposibilita su aislamiento como sólido, pudiendo ser detectado solo en disolución en el medio acuoso.



Sin embargo en medio básico, la formación de estas especies se encuentra muy favorecida, como se aprecia en las constantes, que tomo del libro de F. Burriel Martí *et al.* (p.1023) para la serie de reacciones.

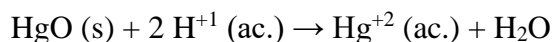
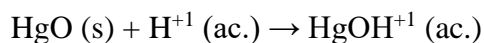
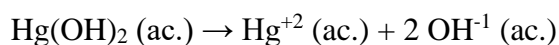
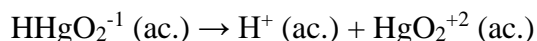
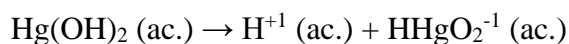


<sup>208</sup> Cotton, F.A., Wilkinson, G., Gaus, P.L., *Basic Inorganic Chemistry*, 3ª edición, John Wiley & Sons, Hoboken, Nueva Jersey, 1995, p. 495.

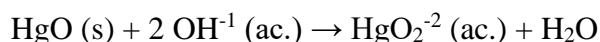
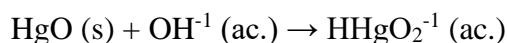
Una cuestión importante es que a pesar de que la formación de  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  esté muy favorecida en medio básico, la cantidad del  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  que se mantiene en disolución es, como máximo, de  $10^{-4}\text{M}$ , tal como ocurre con el  $\text{HHgO}_2^{-1}$ , con  $10^{-4}\text{M}$  como valor máximo de concentración. Cuando el  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  supera esa cantidad, precipita, y entonces pierde la molécula de agua inmediatamente, formándose el  $\text{HgO}$ . Como vemos, el hidróxido de mercurio (II) es insoluble pero la química correspondiente a la pequeña proporción que permanece en disolución tiene gran interés a la hora de comprender los mecanismos de formación del  $\text{HgO}$ . Esta es la razón de que en algún momento se pueda asumir que el  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  es parcialmente soluble.

El carácter anfótero del  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  se aprecia al estudiar el equilibrio que mantiene con el  $\text{HgO}$ , de forma que el  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  se considera el compuesto intermediario clave en muchos de los pasos del óxido sólido a la fase líquida, bien como  $\text{HgO}_2^{-2}$ , como  $\text{HHgO}_2^{-2}$  o como el mismo  $\text{Hg}^{+2}$  si el pH es ácido. Se considera que el hidróxido es más básico que ácido cuando se encuentra en los medios correspondientes.

Así en medio ácido tenemos las siguientes posibilidades<sup>209</sup>:



Mientras que en disoluciones alcalinas tenemos bastantes menos:

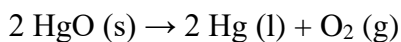


#### d) Las reacciones del $\text{HgO}$

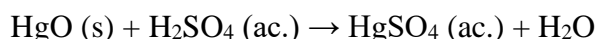
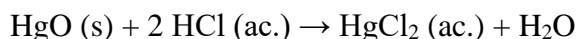
Las reacciones en las que participa el óxido de mercurio (II) son bastante variadas, para ser un compuesto de mercurio, y se caracterizan principalmente por la facilidad con la que se reduce el metal a mercurio elemental. La reacción de descomposición térmica es la más famosa de todas, al menos históricamente hablando, dado que fue la que usó Joseph Priestley para descubrir el oxígeno, paralelamente a Scheele. Para ello tomó  $\text{HgO}$  rojo, encerrado en una ampolla, y enfocó luz procedente del sol sobre el compuesto, utilizando una lupa, hasta que se descompuso el óxido, creando «aire deflogisticado», es decir, aire al que se le había quitado el flogisto, ese viejo fluido de Stahl supuestamente responsable de la inflamabilidad de las

<sup>209</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit.p. 112.

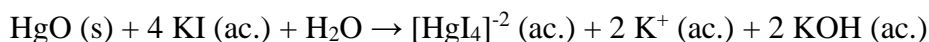
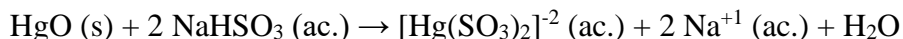
sustancias<sup>210</sup>. En realidad fue Lavoisier quien le dio nombre al gas descubierto a través de la reacción de descomposición del óxido de mercurio (II), que se produce a los 500°C.



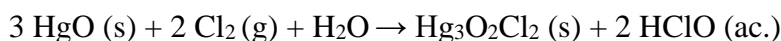
El óxido de mercurio (II) también reacciona con los ácidos, debido a su carácter alcalino, para dar las sales correspondientes a una típica reacción de neutralización, salvo por el hecho de que la sal en este caso no es iónica, sino covalente, por el  $\text{Hg}^{+2}$ . Ejemplos de estas son las reacciones que copio a partir del libro de Patnaik.



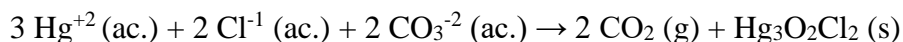
El HgO se redisuelve con algunos compuestos con los que el mercurio forma aniones complejos que son muy solubles en agua y tienen unas constantes de formación elevadas. De esta manera reacciona con sulfitos o con yoduros, formando derivados muy estables que pueden cristalizar, como el  $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$  en la primera reacción, o el  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  de la segunda.



También participa en reacciones de formación de ácidos oxoácidos de los halógenos en su estado de oxidación más bajo. Así permite obtener el ácido hipocloroso, al reaccionar con el dicloro en medio acuoso, generando a su vez el cloruro básico de mercurio (II)<sup>211</sup> de color amarillo rojizo.



El  $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  (s) se puede escribir como  $2 \text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$  donde se muestra su carácter mixto<sup>212</sup>, que también se puede obtener a partir del  $\text{Hg}^{+2}$  cuando reacciona con el cloruro y con el carbonato<sup>213</sup>.



Como ya he comentado antes, entre las reacciones más características están las reacciones de reducción, en las que se obtiene el mercurio metálico. Una de las más interesantes es la que se produce con el sulfuro de mercurio (II) calentando suavemente

---

<sup>210</sup> American Chemical Society International Historic Chemical Landmarks, *Discovery of Oxygen by Joseph Priestley*, acceso online en septiembre de 2021:

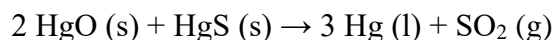
<http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/josephpriestleyoxygen.html>

<sup>211</sup> Sharma, D., *A Handbook of Analytical Inorganic Chemistry*, International Scientific Publishing Academy, Nueva Delhi, 2005, p. 256.

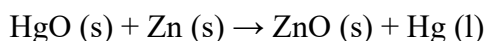
<sup>212</sup> Aurivillius, K., Stålhandske, C., *The crystal structure of Hg<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a compound with three-coordinated mercury(II)*, *Acta Cryst.*, B30, 1974, pp. 1907-1910.

<sup>213</sup> Burgot, J.L., *"Ionic Equilibria" in Analytical Chemistry*, Springer, Nueva York, 2012, p. 551.

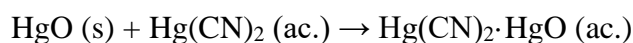
la mezcla. Es una buena manera de obtener mercurio líquido puro (siempre y cuando los reactivos también lo sean), dado que el dióxido de azufre se escapa a la atmósfera, al ser un compuesto gaseoso.



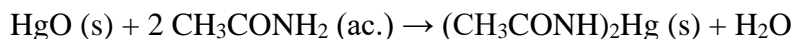
O con el metal de zinc, uno de los reductores más habituales en el mundo de la química inorgánica, usando polvo o limaduras del metal y calentando.



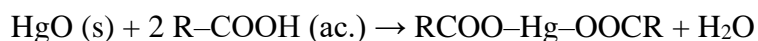
El HgO se solubiliza cuando reacciona con una disolución saturada de cianuro de mercurio (II), Hg(CN)<sub>2</sub>, formando el oxicianuro de mercurio (II), que es soluble en agua y cristaliza en forma de sal blanca<sup>214</sup>.



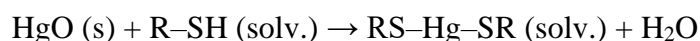
Algo parecido ocurre con compuestos orgánicos con átomos de nitrógenos donadores de carga, con los que el mercurio reacciona con una facilidad sorprendente. Así sucede con el nitrógeno de la acetamida, entre otros muchos compuestos semejantes, como la succinimida, formando toda una serie de derivados semejantes, al estilo de la acetamida de mercurio (II).



Igualmente pasa con los acetatos y con los compuestos semejantes al acetato, donde el enlace se produce entre el Hg y el oxígeno, dando una gran variedad de compuestos cuando se parte del HgO amarillo, donde el acetato de mercurio (II) es tan solo una de las opciones más simples, al emplear el ácido acético. Para ver toda una serie de estos compuestos, aconsejo consultar la referencia<sup>215</sup>, muchos de los cuales se proyectaban para servir como aditivos a lubricantes.



La reacción con los mercaptanos o tioles es también de gran importancia ya que abre todo un capítulo de reacciones en la química orgánica. En la reacción con el mercurio forman enlaces Hg-S que son estables y que pueden formar cadenas largas, incluyendo en ellas átomos de haluros sin dificultad<sup>216</sup>, lo que después encuentra aplicaciones prácticas en orgánica. El medio de reacción suele ser benceno o cloroformo, disolventes donde los mercaptanos y sus derivados son solubles.



---

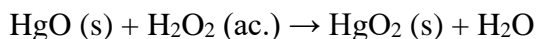
<sup>214</sup> Pohanish, R.P., *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*, 5ª edición, William Andrew, Nueva York, 2008, p. 1610.

<sup>215</sup> Dec, S., *The Synthesis and Evaluation of mercurial (II) acetates and related triphenyl phosphine complexes as high temperatura lubricant additives*, *Technical Memorandum MAN*, 64, 4, 1963, obtenido online: <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA375181.pdf>

<sup>216</sup> Greenwood, N.N., Earnshaw, A., op.cit. p. 1416.

#### e) El peróxido de mercurio (II)<sup>217</sup>

El peróxido de mercurio es un compuesto de color rojo, que es explosivo y puede estallar al impactar o calentarse. Sin embargo, cuando en la disolución donde se sintetiza, hay trazas de HNO<sub>3</sub>, entonces la reacción entre el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% en volumen y el HgO de color rojo, que suele implicar una descomposición explosiva, se estabiliza, y permite que se forme el HgO<sub>2</sub>, que queda en forma de sustancia roja, Este peróxido de mercurio estalla nada más se golpea, se calienta o se frota con rudeza contra una superficie áspera<sup>218</sup>.



Otras formas de obtener este peligroso compuesto nos la ofrece la referencia de Kozin y Hansen, donde el HgO en su variedad amarilla reacciona con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% y a una temperatura de -15°C, para evitar que explote. Una alternativa consiste en añadir el agua oxigenada junto con carbonato de potasio a una disolución de HgCl<sub>2</sub> en alcohol y agua, precipitando HgO<sub>2</sub> en el seno de la disolución hidroalcohólica.

Además del peróxido de mercurio (II) el texto describe la síntesis de compuestos relacionados que contienen el anión [O–Hg–O]<sup>2-</sup> a partir de HgO fundido junto con peróxidos alcalinos. Para profundizar en ello se puede buscar en el manual de los dos autores de la referencia principal de este apartado.

#### Formación de oxosales de Hg(II)

Las oxosales del catión mercuríco tienen una gran importancia ya que muchas de ellas se emplean como compuestos de partida para la síntesis de otros más complejos. Entre ellas voy a seleccionar aquellas que me parecen de mayor relevancia a la hora de describir la química básica del mercurio, que es el objetivo del manual.

#### a) Perclorato de mercurio (II)<sup>219</sup>

El perclorato de mercurio (II) es una sal de color blanco que se presenta hidratada con una, dos o seis moléculas de agua. Es una sal muy soluble, que hidroliza en agua en torno a un 37% a 0.5M<sup>220</sup> generando un compuesto mixto de óxido y perclorato, cuya fórmula al cristalizar es Hg<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, análoga a la del cloruro básico de mercurio (II) que ya hemos visto, 2 HgO·Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Al estilo de muchos otros compuestos con perclorato, el de mercurio se utiliza en la industria pirotécnica<sup>221</sup>, como el clorato de mercurio (II), debido a que ambos son altamente explosivos y sensibles a los impactos, por lo que se emplean tradicionalmente como iniciadores, llamados

<sup>217</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit.p. 114.

<sup>218</sup> Urben, P., *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*, 7ª edición, Elsevier, Cambridge, 2007, p. 1705.

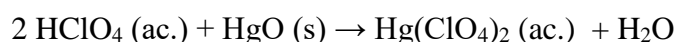
<sup>219</sup> Kočovský, P., *Mercury (II) Perchlorate, Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Hoboken, Nueva Jersey, 2001, DOI: 10.1002/047084289X.

<sup>220</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit.p. 116.

<sup>221</sup> Compilation of comments on the lists of mercury waste, United Nations Environment Programme, Minamata Convention on Mercury, Osaka, 2019.

también explosivos primarios, al estilo del fulminato, que es el más característico del grupo<sup>222</sup>.

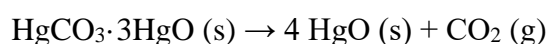
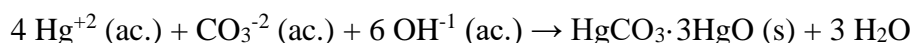
Esta oxosal puede ser preparada calentando una disolución de ácido perclórico al 60% en agua, a una temperatura de entre 40 y 60°C, durante un tiempo de uno a cinco minutos, agitando en su seno una cantidad de HgO. Como vemos, no es sino una reacción de neutralización del tipo que he mostrado en el apartado del óxido de mercurio (II), considerando la covalencia que suelen presentar los compuestos del Hg(II), aunque en este caso el perclorato hidroliza en un 37%. El libro de Kozin y Hansen da una variante de esta reacción con HgCO<sub>3</sub> en vez de HgO.



Otra forma de preparación consiste en mezclar acetato de mercurio (II) con ácido perclórico, usando como disolvente tetrahidrofurano (THF) o 1,2-dimetoxietano (DME).

#### b) Carbonato de mercurio (II)<sup>223</sup>

El carbonato de mercurio (II) no existe como tal, al menos no se ha obtenido nunca de forma aislada. En su lugar se forma el carbonato básico de mercurio (II), una especie de compuesto mixto insoluble, constituido por el óxido de mercurio (II) y el carbonato de mercurio (II), que cristalizan conjuntamente formando un solo compuesto con estequiometría definida. Así el 3HgO·HgCO<sub>3</sub> es el compuesto que precipita como sustancia insoluble, cuya fórmula se puede representar también como Hg<sub>4</sub>O<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>. Es un compuesto de color amarillento, naranja o pardo rojizo, que es bastante inestable y que se descompone nada más se calienta, formando HgO de color rojo<sup>224</sup> y emitiendo profusamente burbujas de dióxido de carbono.



Una característica que tiene interés analítico es que el carbonato no logra que precipite el mercurio (II) si en la disolución hay aniones de los halógenos (de yoduro) o de tiocianato, de ahí que el Hg<sup>+2</sup> aparezca en el grupo 2º de la marcha analítica del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, donde están los iones de los elementos que permanecen en disolución tras haber añadido una concentración de 0.5M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, de hervirla y de centrifugarla. Esta circunstancia hace que haya que ser muy cauto a la hora de ejecutar la marcha analítica, dado que el mercurio aparece en diferentes itinerarios dependiendo del conjunto de iones que lo acompañan.

---

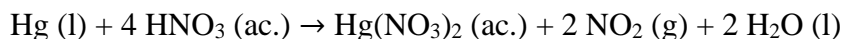
<sup>222</sup> Urben, P., *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*, 8ª edición, Elsevier, Cambridge, 2017, p. 201.

<sup>223</sup> Burriel, F., op.cit. p. 444.

<sup>224</sup> El texto de F. Burriel indica que el HgO formado es amarillo, pero por la temperatura debe de ser la variante roja. De hecho es lo que indica el texto de: Perry, D.L., *Handbook of Inorganic Compounds*, 2ª edición, CRC Press, Boca Ratón, 2011, p. 271.

### c) Nitrato de mercurio (II)<sup>225</sup>

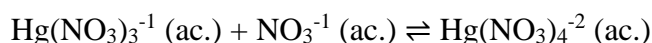
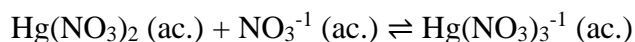
El nitrato de mercurio (II) es una sal blanca, muy soluble en agua, que se suele tener en forma de monohidrato o de dihidrato<sup>226</sup>, fundiendo a los 79°C y con una densidad de 4.3 g/cm<sup>3</sup>. Se forma al hacer reaccionar Hg líquido con HNO<sub>3</sub> concentrado y en exceso, o al menos, en cantidad estequiométrica. Entonces el Hg se oxida a Hg<sup>+2</sup> y el grupo nitrato se reduce a dióxido de nitrógeno, NO<sub>2</sub> gaseoso, que se reconoce rápidamente por su color naranja o marrón y por su olor picante. La reacción de formación es la siguiente<sup>227</sup>.



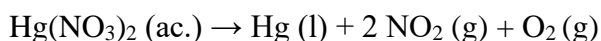
También se puede obtener irradiando con luz el compuesto análogo de Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> o hirviendo la disolución en agua del compuesto, en ambos casos se produce el nitrato de mercurio (II) por dismutación:



Una cuestión muy interesante es que el nitrato de mercurio (II) se mantiene en disolución acuosa prácticamente sin disociar, lo que evidencia el carácter covalente de sus enlaces. Sin embargo el nitrato se descompone si baja la concentración de ácido nítrico presente, dado que entonces el Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hidroliza el agua y acaba formando especies aniónicas complejas que hay que considerar, pues interfieren en las reacciones.



Entre las reacciones que da el nitrato tenemos la típica reacción de descomposición térmica, que origina diferentes productos según la temperatura que se utilice. En este sentido, si el calentamiento es suave, la oxido-reducción hace que el grupo nitrato se reduzca a dióxido de nitrógeno, mientras que el O<sup>-2</sup> se oxida a O<sub>2</sub> (g), generando paralelamente HgO, pero si es intenso, entonces se reduce el Hg<sup>+2</sup> por completo a Hg, además de la oxidación del O<sup>-2</sup>, que pasa a oxígeno.



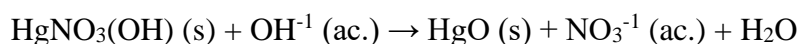
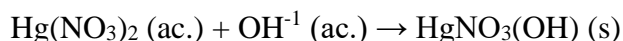
Como ya sabemos, el Hg<sup>+2</sup> precipita en forma de HgO con la mínima presencia de la base, de hecho lo hace ya en medio bastante ácido (a partir de un pH de 2.4), generándose el tradicional óxido a partir del Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en disolución acuosa, que en primer lugar da el nitrato básico HgNO<sub>3</sub>(OH), una sal de color amarilla, que no tarda en descomponerse.

---

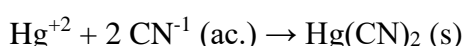
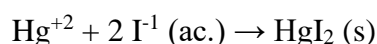
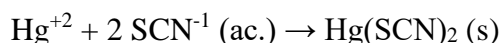
<sup>225</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit.p. 115.

<sup>226</sup> Aunque según el libro de Kozin y Hansen, son el octahidrato, el monohidrato y el hemihidrato (como más habitual).

<sup>227</sup> Patnaik, P., op.cit. p. 561.



El  $\text{Hg}^{+2}$  de estas disoluciones de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  se puede complejar rápidamente con desplazamiento del grupo  $\text{NO}_3^{-2}$  (dado que la molécula no está disociada) por aniones como  $\text{SCN}^{-1}$ , el  $\text{Cl}^{-1}$  o el  $\text{CN}^{-1}$ .



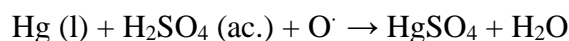
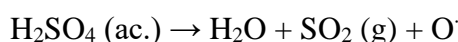
El nitrato de mercurio (II) es una sal primaria y, como vemos, esencial a la hora de obtener multitud de compuestos del mercurio, por lo que es el punto de partida para la síntesis de muchos de ellos.

#### d) Sulfato de mercurio (II)<sup>228</sup>

El  $\text{HgSO}_4$  es una sal que tiene color blanco como monohidrato y amarillo como dihidrato, en ambos casos tiene aspecto granular o cristalino, e higroscópica, con una densidad de  $6.47 \text{ g/cm}^3$  y que se descompone en agua, formando un compuesto mixto de sulfato y óxido de mercurio, que se suele denominar sulfato básico de mercurio (II), formado por dos unidades de  $\text{HgO}$  por cada unidad de  $\text{HgSO}_4$ , por lo que en general se suele escribir como  $2\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$ , que es insoluble y tiene un color amarillo<sup>229</sup>. La reacción en agua es inmediata<sup>230</sup>:



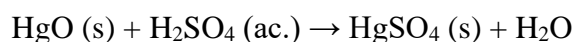
El compuesto se puede obtener según el libro de B. Moody añadiendo una disolución concentrada de ácido sulfúrico caliente sobre mercurio metálico, lo que forma  $\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La reacción se da en dos pasos<sup>231</sup>:



La reacción global es:



También se puede obtener disolviendo  $\text{HgO} (\text{s})$  en ácido sulfúrico concentrado.



<sup>228</sup> Patnaik, P., op.cit. p. 578.

<sup>229</sup> Dikshith, T.S.S., *Hazardous Chemicals: Safety Management and Global Regulations*, CRC Press, Boca Ratón, 2013, p. 263.

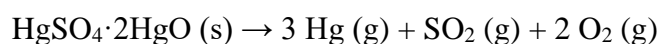
<sup>230</sup> Bernays, A.J., *The Student's Chemistry*, Lewis & Son, Londres, 1869, p.302.

<sup>231</sup> Moody, B., op.cit. p. 181.



Como vemos es imposible obtener el HgSO<sub>4</sub> precipitado directamente a partir de los sulfatos y el Hg<sup>+2</sup>. Es decir, el sulfato de mercurio (II) no es soluble en agua, no se puede disolver en agua, porque se descompone de forma inmediata, pero una disolución en la que haya Hg<sup>+2</sup> y SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> es perfectamente estable y no precipita el HgSO<sub>4</sub>, contrariamente a lo que uno podría esperar<sup>232</sup>. Esa es la razón por la que el Hg<sup>+2</sup>, en la marcha analítica del carbonato, está en el grupo 6º y no en el 4º, donde se encuentran los cationes que han precipitado con una disolución de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Entre las reacciones principales en las que participa el HgSO<sub>4</sub> tenemos la descomposición térmica a 575°C<sup>233</sup>, donde se producen mercurio y óxidos de azufre. No obstante, en la literatura, aparecen evidencias de que la descomposición térmica del sulfato de mercurio (II) es compleja, con dependencia con el programa de calentamiento que se ejecute, produciéndose en una primera fase HgO, formando HgSO<sub>4</sub>·2HgO antes de descomponerse por completo, dando mercurio en estado vapor a causa de la alta temperatura<sup>234</sup>:



El sulfato de mercurio (II) se utiliza como electrolito en baterías, así como un tipo de catalizador en reacciones orgánicas, como en la transformación de acetileno en acetaldehído, e incluso como reactivo para clarificar el vino<sup>235</sup>, lo que ha causado algún que otro envenenamiento. También se utiliza todavía en la extracción del oro y de la plata tras el molturado y tostado de piritita.

#### e) Cromato de mercurio (II)<sup>236</sup>

El cromato de mercurio (II) es una sustancia insoluble, de color variable, pero que suele estar entre el amarillo y el rojo, dado que existen diversas formas en las que se presenta, dependiendo de las condiciones de reacción. Así se tiene un α-HgCrO<sub>4</sub> de color naranja oscuro y monoclinico, un β-HgCrO<sub>4</sub> de color amarillo y ortorrómbico, mientras que también hay una forma monohidratada HgCrO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O de color naranja y que cristaliza en triclinico, e incluso otras variedades dihidratadas o hemihidratadas. Además hay toda una serie de compuestos semejantes, con importantes variaciones, como la sal básica HgCrO<sub>4</sub>·HgO de color rojo, tan típica entre las sales oxoácidas del

<sup>232</sup> Rich, R., op.cit. p. 303.

<sup>233</sup> Sui, Z., Zhang, Y., Li, W., Orndorff, W., Cao, Y., Pan, W., *Partitioning effect of mercury content and speciation in gypsum slurry as a function of time*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 3, 2015. DOI:10.1007/s10973-015-4403-9.

<sup>234</sup> Stern, K.H., *High Temperature Properties and Thermal Decomposition of Inorganic Salts with Oxyanions*, CRC Press, Boca Ratón, 2001, p. 66.

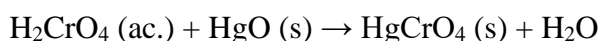
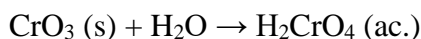
Cf. Rumayor, M., Díaz-Somoano, M., López-Antón, M.A., Martínez-Tarazona, M.R., op.cit. p. 9.

<sup>235</sup> Mrak, E.M., Stewart, G.F., *Advances in Food Research*, Volumen V, *Academic Press*, Nueva York, 1954, p. 419.

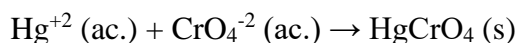
<sup>236</sup> Stöger, B., Weil, M., *Hydrothermal Crystal Growth and Crystal Structures of the Mercury(II) Chromates(VI) α-HgCrO<sub>4</sub>, β-HgCrO<sub>4</sub>, and HgCrO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O*, *ChemInform*, 37, 35, 2006, pp. 708-714. DOI:10.1002/chin.200635008

mercurio o el cromato (III) de mercurio (II)  $\text{HgCr}_2\text{O}_4$  con estructura de espinela, sin que tenga mucho sentido en un libro tan básico como éste profundizar más al respecto.

El pH es importante a la hora de determinar qué compuesto de entre los anteriores precipita, de ahí que haya que precisar un poco en qué rango de pH nos vamos a mover si queremos obtener uno u otro. La elaboración general de estos compuestos se hace añadiendo  $\text{CrO}_3$  a una cantidad recién precipitada de  $\text{HgO}$  de color amarillo, obtenido previamente a partir de una disolución de  $\text{HgCl}_2$  a la que se le ha echado  $\text{NaOH}$ . Si la reacción entre el trióxido de cromo se lleva a cabo a  $\text{pH} = 5$ , o sea ligeramente ácido, entonces se forma el cromato básico  $\text{HgCrO}_4 \cdot \text{HgO}$ ; a un  $\text{pH} = 3$  con un aumento de  $\text{CrO}_3$  produce el  $\text{HgCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; mientras que a un  $\text{pH} = 1$ , se obtienen las formas  $\alpha$  y  $\beta$  del  $\text{HgCrO}_4$ . En todos los casos, los autores de la referencia de este punto, calentaron la disolución de reacción entre el  $\text{HgO}$  y el  $\text{CrO}_3$  a  $200^\circ\text{C}$  durante 4 días, purificando las sustancias después con la intención de obtener sus diagramas de r-X. La reacción se lleva a cabo vía ácido crómico, como si fuera una neutralización más, sin olvidarnos de la covalencia del cromato de mercurio (II).

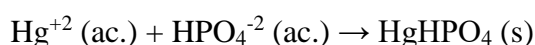
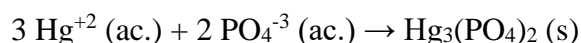


Otra forma de obtener el precipitado es mezclar directamente un cromato soluble con una disolución de  $\text{Hg}^{+2}$ , donde precipitará el  $\text{HgCrO}_4$  en alguna de las formas anteriores, dependiendo del pH resultante. Para ello se puede partir de una disolución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , alcalinizando levemente el medio para desplazar el equilibrio hacia la formación de cromato, mientras que la disolución de  $\text{Hg}^{+2}$  está a un pH en torno a 1. Basta con añadir poco a poco la disolución de cromato en la del mercurio para que se forme  $\text{HgCrO}_4$  en alguna de sus dos fases.



#### f) Fosfato de mercurio (II)<sup>237</sup>

El  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$  es una sustancia insoluble de color blanco, con un pKs de 45.1 y una solubilidad de  $1.4 \cdot 10^{-8}$  mol/L. Es el principal precipitado en las disoluciones en las que el ácido fosfórico reacciona con el  $\text{Hg}^{+2}$ , aunque el hidrogenofosfato también aparece en menor proporción, igualmente como especie de color blanco,  $\text{HgHPO}_4$ .

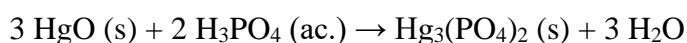


Otra posible síntesis<sup>238</sup> se hace a partir de  $\text{HgO} (\text{s})$  en una disolución de ácido fosfórico (3g de  $\text{HgO}$  en 50 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado), buscando la reacción de

---

<sup>237</sup> Wagh, A.S., Singh, D., Jeong, S.Y., *Mercury stabilization in chemically bonded phosphate ceramics*, online, 2000, pp. 1-9.

neutralización que genera los compuestos covalentes que estamos viendo, con una estructura polimérica que es bastante habitual en los compuestos de fósforo, en lugar de una sal iónica típica.



En la misma referencia de antes indican también la formación del fosfato de mercurio (II) a partir de acetato de mercurio (II) y de ácido fosfórico (10 ml de  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  a 0.3M, 10 ml de  $\text{HNO}_3$  a 2.5M y 10 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado), que permite una mejor formación de cristales, algo fundamental para los autores, que buscaban conocer la estructura del cristal. En general, los fosfatos de mercurio (II) están formados por cadenas que forman una red tridimensional de cadenas de enlaces de este tipo,  $-\text{Hg}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{Hg}-$ , que se repiten en el espacio, generando un polifosfato  $[\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2]_n$  tan insoluble que se usa para eliminar mercurio del medio. Esa capacidad para fijar el mercurio que se encuentra en la naturaleza, en lagunas o en el agua del mar, es una función importantísima en la recuperación de aquellos medioambientes que han sido contaminados por cationes de mercurio. No he encontrado más utilidades a gran escala del fosfato de mercurio (II) aunque el fosfato de etilmercurio se ha utilizado como fungicida en muchos países, con el consiguiente problema posterior de contaminación, sobre todo de gramíneas.

g) Otras sales oxoácidas del mercurio (II)<sup>239</sup>

Tal y como ya ocurriera con el mercurio (I) hay muchas oxosales del mercurio (II) que no voy a tratar en este libro, ya sea porque no se trate de química elemental, o porque simplemente no me parezcan lo bastante interesantes como para destacarlas de entre los muchos compuestos semejantes que hay. Así tenemos toda una familia de arseniatos de mercurio (II), como el  $\text{Hg}_3(\text{AsO}_4)_2$ , junto al que hay otros tantos, formados como haluros mixtos; el hidroxibromato de mercurio (II), de fórmula  $\text{Hg}(\text{OH})\text{BrO}_3$ , o el análogo hidroxiclorato de mercurio (II),  $\text{Hg}(\text{OH})\text{ClO}_3$ , halógeno para el que sí existe un clorato de mercurio (II),  $\text{Hg}(\text{ClO}_3)_2$ , o el yodato de mercurio, del que existen dos fases,  $\alpha\text{-Hg}(\text{IO}_3)_2$  y  $\beta\text{-Hg}(\text{IO}_3)_2$ . También señalo aquí de pasada las oxosales que el mercurio forma con el selenio, como el selenito de mercurio (II), que tiene tres estructuras posibles,  $\alpha\text{-HgSeO}_3$ ,  $\beta\text{-HgSeO}_3$  y  $\gamma\text{-HgSeO}_3$ , o el seleniato de mercurio (II),  $\text{HgSeO}_4$ , que son análogas a las que forma con el telurio, que ni siquiera cito. Incluso algunas que el mercurio construye con los metales de transición, como el dicromato de mercurio (II),  $\text{HgCr}_2\text{O}_7$ , que podría haber comentado en el apartado del cromato, o el vanadato (V) de mercurio (II),  $\text{HgV}_2\text{O}_6$ , del que existen dos estructuras distintas.

Además de las anteriores hay decenas de ejemplos de sales oxoácidas mixtas, donde aparece el hidroxilo, halógenos, grupos donadores de electrones como cianuros, sulfocianuros y otros semejantes que dan una gran riqueza a la química del  $\text{Hg}^{+2}$ , sobre

<sup>238</sup> Aurivillius, K., Nilsson, B.A., *The crystal structure of mercury(II)phosphate,  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$* , *Zeitschrift für Kristallographie, Bd*, 141, 1975, pp. 1-10.

<sup>239</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., *op.cit.* p. y ss. 282.

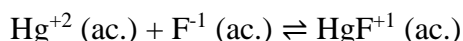
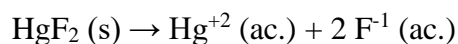
todo si la comparamos con la del  $\text{Hg}_2^{+2}$ , mucho más pobre, y que dismuta con muchos de los ligandos o precipitantes que sí reaccionan bien con el mercurio divalente, cuya tendencia a formar complejos de coordinación es más propia de los metales de transición que de los de postransición, a los que pertenece, sin considerar los nuevos descubrimientos que parecen acelerar su reclasificación como elemento de transición. También cabe recordar su avidez por enlazar con un nitrógeno donador de electrones tanto de compuestos orgánicos como de inorgánicos, lo que amplía su química de forma significativa, como veremos más adelante de forma somera, debido a que esta parte de la Química, tanto la química de coordinación como la de organometálicos, se escapa por completo de los humildes objetivos de este libro.

### Haluros de Hg (II)

Los haluros del mercurio (II) forman un grupo de gran relevancia química, donde destaca el  $\text{HgCl}_2$  por ser una molécula que participa en gran número de reacciones. Destaca sobre todo la diferencia que hay entre el  $\text{HgF}_2$  y el resto de haluros. El fluoruro de mercurio (II) es un compuesto indiscutiblemente iónico, por la dificultad existente para un solapamiento adecuado entre los orbitales del mercurio y los del flúor, lo que impide que se forme un enlace covalente entre ambos elementos, cosa que sí se produce en el resto, que de hecho son moléculas covalentes<sup>240</sup>. Es importante tener esto en consideración porque se tiende a ver muchos haluros de metales como iónicos, mientras que eso es algo que contrasta enormemente con la realidad del mercurio. Otro rasgo de interés es la tendencia a formar complejos tetracoordinados de geometría tetraédrica, aunque también los hay bicoordinados y por tanto lineales. Apenas hay ejemplos del resto de geometrías o de números de coordinación.

#### a) Fluoruro de mercurio (II)<sup>241</sup>

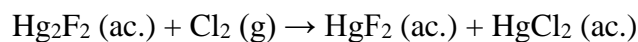
Es un compuesto cristalino de color blanco que disocia por completo en agua, incluso en agua fría, medio en el que es totalmente soluble. El  $\text{HgF}_2$  por tanto es un compuesto verdaderamente iónico, algo poco habitual en los derivados del  $\text{Hg}^{+2}$ , y que cristaliza por evaporación, formando el dihidrato amarillo  $\text{HgF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , hidratación que muestra a su vez el carácter iónico del enlace. Sin embargo hay un equilibrio de formación de  $\text{HgF}^{+1}$  cuya constante de formación es mayor que uno, aunque no hay acuerdo sobre su valor exacto, por lo que este catión existe habitualmente en las disoluciones del fluoruro de mercurio (II) y es importante considerarlo para comprender los equilibrios del fluoruro de mercurio en agua.



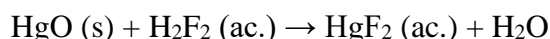
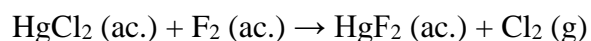
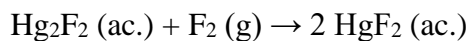
El  $\text{HgF}_2$  puede sintetizarse, como indica el libro de Kozin y Hansen, a partir del  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ , por exposición al cloro, que actúa como oxidante, a unos 270°C de temperatura.

<sup>240</sup> Cotton, F., op.cit. pp. 731-732.

<sup>241</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit. p. 87.



Sin embargo hacer esa misma reacción empleando flúor como oxidante soluciona los problemas que ocasiona la reacción anterior, que paralelamente produce cloruro de mercurio (II)<sup>242</sup>. En esa misma referencia se indican otros dos procedimientos de gran interés:



En este último caso aparece la especie  $\text{H}_2\text{F}_2$  que es el dímero que el ácido fluorhídrico forma en disolución acuosa cuando las concentraciones del mismo están por encima de 1M, para valores más bajos se encontraría como HF, disociado parcialmente, como le corresponde a un ácido débil con sus características. El HF no solo dimeriza a concentraciones superiores a 1M sino que forma el polímero  $(\text{HF})_n$  con una «n» variable que depende de la concentración<sup>243</sup>.

La utilidad del  $\text{HgF}_2$  se restringe hoy día a su utilización en la fluoración de compuestos, en particular de los orgánicos, donde incluso se puede lograr una fluoración selectiva bajo condiciones concretas de radiación en el rango del ultravioleta-visible<sup>244</sup>.

#### b) Cloruro de mercurio (II)<sup>245</sup>

El cloruro de mercurio es un compuesto covalente que se encuentra apenas ionizado en agua, donde se disuelve moderadamente, con una solubilidad de 7.4g en 100 ml de agua a 20°C. Esta solubilidad aumenta considerablemente en presencia de aniones cloruros, con los que se compleja. Cristaliza como una sustancia de color blanco, estable en agua, con una densidad de 5.6 g/cm<sup>3</sup> y con una temperatura de fusión de 276°C. Sus disoluciones acuosas presentan el problema, típico en los compuestos de mercurio, de que el  $\text{HgCl}_2$  escapa fácilmente cuando éstas entran en ebullición, lo que representa un grave peligro tanto en el laboratorio como sobre todo, en la industria. Es el compuesto de mercurio (II) que más se ha utilizado en la industria, a pesar de su toxicidad, por lo que tiene una gran funcionalidad.

Históricamente se le conoce por el nombre de «sublimado corrosivo» y se ha aplicado en todo tipo de industrias, debido a su carácter reactivo y a su gran solubilidad en diferentes medios, además del agua, como en alcohol, éter, acetona o acetato de etilo, e incluso, aunque ya bastante menos, en compuestos orgánicos como el benceno o el

---

<sup>242</sup> Sicius, H., *Zinkgruppe: Elemente der zweiten Nebengruppe*, Springer, Dormagen, 2017, p. 35

<sup>243</sup> Babic, V., *Increasing the porosity of zeolites*, Tesis doctoral Universidad de Caen, online, 2021, p. 19.  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03167919/document>

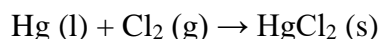
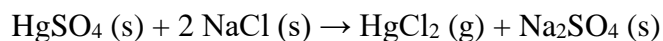
<sup>244</sup> <https://www.alfa.com/es/catalog/011533/>

<sup>245</sup> Patnaik, P., op.cit. p. 566.

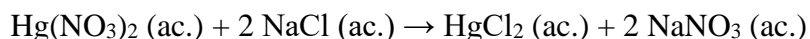
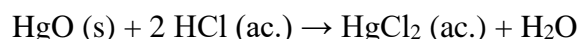
disulfuro de carbono. Se ha utilizado para fabricar un tipo concreto de pila seca, también en el galvanizado del aluminio, en el grabado sobre acero o para la impresión de tela. A su vez se ha empleado tradicionalmente como compuesto para preservar la madera, para el curtido de la piel, como desinfectante y antiséptico de uso tópico, e incluso en la agricultura se ha usado como pesticida, a pesar de su toxicidad<sup>246</sup>. En muchos de estos usos se aprecia su carácter tóxico, que justifica que funcione bien para preservar materiales de tipo orgánico, aunque por otra parte nos deja el problema de la inevitable contaminación que produce, no solo directamente, sino también al incorporarse a los ciclos naturales. También se ha empleado en el revelado fotográfico, donde se usaba para aumentar la blancura de las luces<sup>247</sup>. En definitiva, un compuesto químico de primera línea histórica que, afortunadamente, ha ido siendo sustituido por otros menos nocivos particularmente desde que el mercurio mostró su cara más terrible, tras los acontecimientos de Minamata.

A pesar de todo, sigue siendo un reactivo esencial en el laboratorio, sobre todo como reactivo de partida a la hora de elaborar otros compuestos de mercurio, en síntesis orgánica y en analítica.

El HgCl<sub>2</sub> suele sintetizarse a partir de la vía seca, calentando bien el sulfato de mercurio (II) y el cloruro de sodio para que el cloro desplace al grupo sulfato, bien el mercurio metálico, expuesto a gas cloro en exceso, como indica el libro de B. Moody, o el de Patnaik, que repite los ejemplos. Al calentar hay que tener en cuenta que el HgCl<sub>2</sub> sublima, por lo que hay que recogerlo apropiadamente, en forma pura.



En la vía húmeda se puede recurrir de nuevo al HgO y hacer que reaccione con ácido clorhídrico, o directamente echar una disolución de NaCl sobre la disolución de partida de Hg<sup>+2</sup>, que es lo más simple.

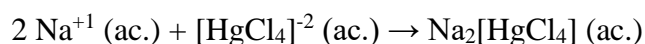
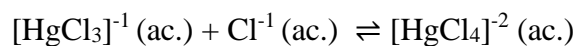
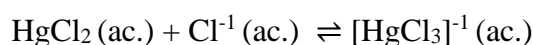
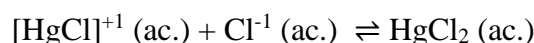
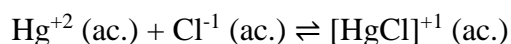


El HgCl<sub>2</sub> es un compuesto soluble y que tiene muy poca tendencia a disociar, pero en concentraciones de ion cloruro que se encuentran entre 10<sup>-3</sup> y 1M es normal que aparezcan pequeñas cantidades de complejos iónicos además del HgCl<sub>2</sub>, como HgCl<sup>+1</sup>, HgCl<sub>3</sub><sup>-1</sup> y HgCl<sub>4</sub><sup>-2</sup>. Sin embargo, a medida que la concentración de cloruro sube y se

<sup>246</sup> Glasgow, H., *Mercury Salts as Soil Insecticides*, *Journal of Economic Entomology*, 22, 1, 1929, pp. 335-340. (Es interesante la fecha del artículo, mucho antes de que estallase la polémica por el mercurio). Cf. Theissen, K., Weil, D., Giftm J., *Summary Review Of Health Effects Associated With Mercuric Chloride, Health Issue Assessment. U.S. Environmental Protection Agency*, Washington, 1992  
Localizador: EPA/600/R-92/199 (NTIS PB95201745).

<sup>247</sup> Fuentes de Cía, A.M., Robledano Arillo, J., "La identificación y preservación de los materiales fotográficos", en *Manual de documentación fotográfica*, Editorial Síntesis, 1999, p. 6.  
[https://www.angelfuentes.es/PDF/Identificacion\\_preservacion.pdf](https://www.angelfuentes.es/PDF/Identificacion_preservacion.pdf)

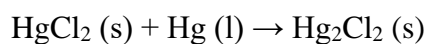
encuentra en exceso, los aniones complejos son cada vez más estables y numerosos, hasta el punto que, en compuestos insolubles de otros halógenos, como el bromo o el yodo, se redisuelven a medida que el haluro está en exceso, igual que ocurre con el  $\text{HgCl}_2$ , solo que en este caso ya está en disolución, por lo que no se nota. Si se evaporan lentamente estas disoluciones pueden cristalizar compuestos como  $\text{Na}_2[\text{HgCl}_4]$  o mezclas con aniones semejantes, como el  $\text{Na}[\text{HgCl}_3]$  que se forman a medida que se producen los equilibrios de formación de complejos siguientes, donde el de formación de la especie neutra es el que está más favorecido en condiciones estequiométricas de cloruro respecto al mercurio.



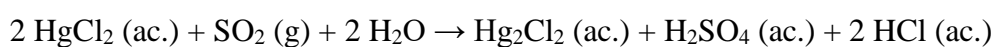
Cuando la concentración de cloruro libre es de 1M, la especie que se encuentra presente de forma mayoritaria es  $\text{HgCl}_4^{-2}$ , algo que se entiende aplicando el principio de Le Chatelier, por el mero hecho de tener equilibrios. De modo que hay que ajustar la concentración de cloruro que va a quedar libre para saber cuál es el compuesto de mercurio que vamos a obtener, aunque el compuesto mayoritario para valores intermedios del cloruro es  $\text{HgCl}_2$ . En el completísimo manual de Kozin y Hansen se trata todo este apartado con mucho detalle.

El sublimado corrosivo participa en todo tipo de reacciones, lo que justifica que se haya empleado y aún se use en numerosos procesos industriales y agrícolas de gran importancia económica.

La reducción de  $\text{Hg}^{+2}$  a  $\text{Hg}_2^{+2}$  o a Hg metálico, es una de las formas más habituales con la que el cloruro de mercurio (II) participa en la química del mercurio. En particular las reacciones de reducción se pueden llevar a cabo usando bastantes tipos de compuestos, gracias a la relativa facilidad con la que se reduce el  $\text{Hg}^{+2}$ . Así tenemos que calentando  $\text{HgCl}_2$  en mercurio líquido se obtiene el calomel<sup>248</sup>.

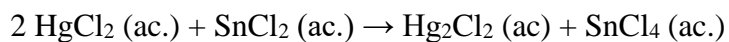


También se pueden usar como reductores el  $\text{SO}_2$ , el oxalato de amonio o el estaño (II), que se oxidan respectivamente a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a  $\text{CO}_2$  o a  $\text{Sn}^{+4}$ .

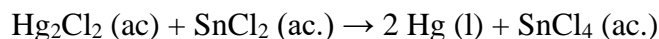



---

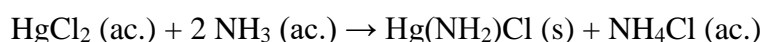
<sup>248</sup> Gopalan, R., *Inorganic Chemistry for undergraduates*, Universities Press, Hyderabad, 2009, p. 667.



En la reducción con  $\text{SnCl}_2$  se puede incluso llegar al Hg metálico.



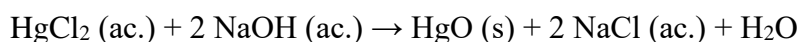
Una de las reacciones más particulares del  $\text{HgCl}_2$  y que ayuda a distinguirlo del calomelanos es la que se produce con el amoníaco<sup>249</sup>, donde en vez de dar un precipitado de color negro, genera el amidocloruro de mercurio (II), llamado «precipitado blanco infusible»  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ , que se descompone por sublimación y que tiene un carácter covalente con enlaces  $\text{H}_2\text{N}-\text{Hg}-\text{Cl}$ .



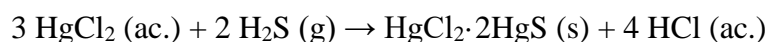
Esta reacción cambia radicalmente cuando en el medio se tiene cloruro de amonio, produciendo el cloruro de diaminmercurio (II), llamado «precipitado blanco fusible», que se escribe como  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}_2$  y que es un compuesto iónico con catión complejo, con los amoníacos unidos al mercurio mediante dos enlaces de tipo dativo  $[\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ . Este cloruro de diaminmercurio (II) también se obtiene<sup>250</sup> haciendo pasar una corriente seca de amoníaco a través de una disolución de cloruro de mercurio (II) en acetato de etilo, donde es soluble el  $\text{HgCl}_2$ . En la referencia de A. H. Wells se abunda sobre los dos precipitados blancos, el infusible y el fusible, explicando con detalle sus estructuras.



En presencia de bases fuertes el  $\text{HgCl}_2$  se descompone, dando el óxido de mercurio (II) de color amarillo, probablemente el compuesto de mayor utilidad en la química del mercurio.



Igualmente sucede cuando se encuentra con el  $\text{H}_2\text{S}$  (g), con quien el mercurio tiende a formar el sulfuro de mercurio (II), una sustancia tan estable e insoluble que fija de manera muy eficiente al mercurio que se encuentra en la naturaleza, tanto  $\text{Hg}^{+2}$  como  $\text{Hg}_2^{+2}$ . Estas reacciones de formación de especies del tipo  $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgS}$  (de un color que va del blanco al negro) son comunes a los halógenos,  $\text{HgX}_2 \cdot 2 \text{HgS}$ , y son sensibles a la luz, estando relacionadas de alguna manera con la degradación de las pinturas hechas con bermellón ( $\text{HgS}$  artificial) o cinabrio (natural). En la sección correspondiente al pigmento de sulfuro de mercurio (II) puede encontrarse un poco más desarrollado. El estudio que se reseña en la referencia es muy interesante en cualquier caso<sup>251</sup>.



<sup>249</sup> Wells, A.F., Química Inorgánica Estructural, Reverté, Barcelona, 1978, p. 965.

<sup>250</sup> Moody, B., op.cit. p. 502.

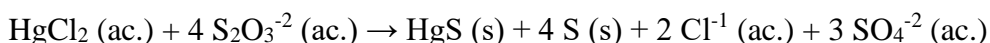
<sup>251</sup> VVAA, Literature Survey on Phototropism, en Publications of Goddard Space Flight Center, Volumen II Space Technology, NASA, 1964, p. 1175.



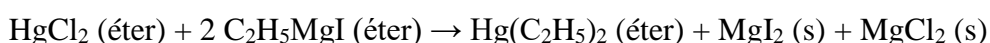
O con el tiosulfato<sup>252</sup>, con el que reacciona de forma diferenciada, según la proporción que guarde el HgCl<sub>2</sub> con el S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup>. Si la relación es de 3:2 a favor del HgCl<sub>2</sub> entonces se forma el precipitado insoluble Hg<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub> de color blanco.



Sin embargo, una proporción de 1:1 entre el HgCl<sub>2</sub> y el S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup> da:



El HgCl<sub>2</sub> también se usa en la síntesis de compuestos de organomercurio, sobre todo por ser soluble en éter dietílico, un solvente típico de la química organometálica, por ejemplo actuando sobre un compuesto de Grignard al que es capaz de arrancar el grupo alquílico correspondiente, para formar el dialquilmmercurio. La reacción tira bien gracias a la estabilidad de las sales, que precipitan nada más formarse. Copio la reacción que ofrece Patnaik, aunque más adelante incluyo un breve apartado sobre compuestos organometálicos de mercurio. Como suele ocurrir, los reactivos de estas reacciones tan peculiares deben estar desoxigenados y deshidratados para que los productos no se descompongan (el propio Grignard es sensible al oxígeno y al agua).



### c) Bromuro de mercurio (II)<sup>253</sup>

El HgBr<sub>2</sub> comparte muchas de las características de la química del HgCl<sub>2</sub> aunque en este caso es mucho menos soluble, generando precipitados en forma de niebla, en vez de los precipitados densos y con cuerpo bien definido que genera el yoduro. En estado sólido el HgBr<sub>2</sub> es una sustancia cristalina de color blanco, donde hay constancia de que, a pesar de que el Hg está rodeado de seis átomos de bromo, solo dos de ellos están a una distancia más corta, precisamente los dos con los que mantiene un enlace de tipo covalente<sup>254</sup>. Es sensible a la luz, por lo que debe guardarse en botes de color oscuro.

En el agua, el HgBr<sub>2</sub> participa en toda una serie de equilibrios semejantes a los del cloruro en el compuesto anterior, donde la especie dominante es HgBr<sub>2</sub> con un K<sub>ps</sub><sup>255</sup> de 19.21 a 25°C, un valor bastante alto, pero debido a que hay muchas otras especies en juego, la cantidad que precipita es menor de la esperada. Así en el equilibrio hay Br<sup>-1</sup>, Hg<sup>+2</sup>, HgBr<sup>+1</sup>, HgBr<sub>3</sub><sup>-1</sup>, HgBr<sub>4</sub><sup>-2</sup>, todas especies solubles, claro está, junto con HgBr<sub>2</sub> que se puede considerar insoluble. La solubilidad del HgBr<sub>2</sub> en agua varía mucho con la temperatura, sobre todo en torno a los 164°C, fenómeno que se debe a que a esa temperatura la disociación hace que HgBr<sub>2</sub> pueda reaccionar con el Br<sup>-1</sup>, formando [HgBr<sub>3</sub>]<sup>-1</sup> que puede reaccionar con el Hg<sup>+2</sup> presente, dando Hg[HgBr<sub>3</sub>]<sup>+1</sup> y Hg[HgBr<sub>4</sub>] que son especies muy solubles en agua y capaces de tirar de los equilibrios en donde está implicado el HgBr<sub>2</sub> insoluble, solubilizándolo en mayor grado.

<sup>252</sup> Rich, R., op.cit. p. 301.

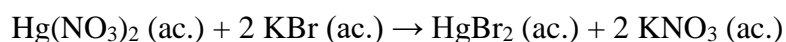
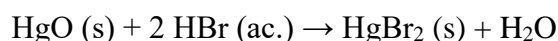
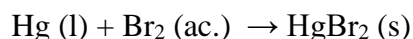
<sup>253</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit. p. 97.

<sup>254</sup> Cotton, F.A., op.cit. p. 732.

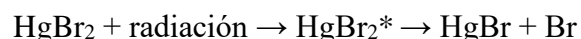
<sup>255</sup> Dean, J.A., *Lange's Handbook of Chemistry*, edición 15, McGraw Hill, 1999.

De cualquier forma, lo único que me interesa remarcar con todo esto es la complejidad de los equilibrios entre el HgBr<sub>2</sub> neutro y las especies iónicas relacionadas, algo que se explica por la estabilidad y facilidad con la que se produce el enlace covalente entre el Hg y el Br, capaz de subsistir sin romperse en compuestos y en escenarios diferentes, siendo ambos un ácido y una base blandas de Pearson. El bromuro de mercurio (II), al ser de carácter covalente, se disuelve bien en líquidos orgánicos, lo que permite su uso en catálisis orgánica, por ejemplo en la reacción de glicosilación o glucosilación del nitrógeno de un anillo pirrólico<sup>256</sup>, pero también se emplea como reactivo de interés en química analítica, así como en la industria del mercurio, facilitando su refinado.

Se puede obtener de manera absolutamente análoga a la del caso anterior, por lo que las reacciones son las mismas que las del HgCl<sub>2</sub>. El mercurio líquido se calienta suavemente de manera que reaccione en cantidades estequiométricas con el bromo, como agua de bromo o en estado líquido, lo que se convierte en una mezcla curiosa y única. El HgBr<sub>2</sub> que se forma queda como un sólido blanco en el fondo del recipiente.



En lo que respecta a las reacciones en las que participa, son prácticamente las mismas que las del HgCl<sub>2</sub> aunque hay pequeñas diferencias. Una diferencia interesante y relevante es la mayor reactividad del HgBr<sub>2</sub> con la radiación lumínica, que hace que se descomponga en radicales libres tras excitarse en el aire, generando toda una química que es de gran importancia medioambiental, debido a que el bromo se encuentra formando parte del ciclo del mercurio a través de su presencia, junto al Hg, en el agua del mar. Una reacción posible (al ser vía radicales y en la atmósfera, se usan modelos matemáticos de predicción de estabilidades) es la siguiente<sup>257</sup>:

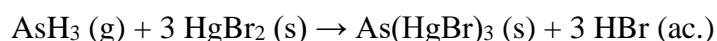


Otra reacción específica es la que da con el arsano y que se usa para la detección del arsénico en una muestra. En general se trata la muestra con zinc para reducir el arsénico a arsénico elemental, para después transformarlo en AsH<sub>3</sub>, que es tóxico y gaseoso, pero que reacciona con el HgBr<sub>2</sub> formando un compuesto de color amarillo-marrón cuya intensidad es un indicativo de la cantidad de arsénico existente<sup>258</sup>.

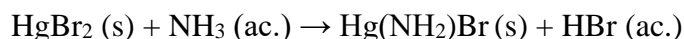
<sup>256</sup> Bogdan, N., Bogza, S., Bousta, D., Chupakhina, T., Grafov, A., Holembiovskaya, O., et al., *The First Glycosides with Pyrazolo[3,4-C]isoquinoline Aglycone Moiety. Synthesis and NMR Structure Investigation*, ChemRxiv, 2020. D O I: 10.26434/chemrxiv.12936881.v1

<sup>257</sup> Jun, S. et al., *Photochemistry of HgBr<sub>2</sub> in methanol investigated using time-resolved X-ray liquidography*, Physical Chemistry Chemical Physics, 12, 2010, pp. 11536-11547. doi.org/10.1039/C002004D

<sup>258</sup> VVAA., Distribución, Determinación y Remoción de Arsénico en Aguas, Jornadas Talles en la Universidad Tecnológica Nacional de Buenos Aires, online, 2016, p. 90

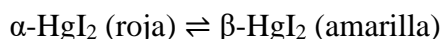


La reacción con el amoníaco, análoga a la del  $\text{HgCl}_2$ , también se da, formándose el amidobromuro de mercurio (II). En la referencia se comenta cómo se sintetizó el compuesto solo de pasada, porque el objetivo era establecer su estructura<sup>259</sup>:

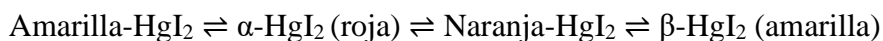


#### d) Yoduro de mercurio (II)<sup>260</sup>

Es el último haluro de la serie y aunque no se diferencia demasiado de los anteriores, presenta algunas diferencias que hacen que sea uno de los compuestos más interesantes del mercurio. El  $\text{HgI}_2$  es un compuesto covalente e insoluble, con un pKs bastante alto de 28, y que tiene un color precioso, intenso y vivo, ya sea en su variedad amarilla o en la roja. La forma alotrópica roja se denota como  $\alpha\text{-HgI}_2$  y es tetragonal, mientras que la amarilla es la  $\beta\text{-HgI}_2$  y es ortorrómbica. El equilibrio entre ambas formas se logra en una franja de temperaturas que va de 127 a 130°C, pasando de la roja a la amarilla.



Curiosamente hay formas metaestables que aparecen según el procedimiento usado para obtener el  $\text{HgI}_2$  y que suelen pasar rápidamente a la forma más estable que se encuentre más cerca en el intervalo térmico. Así hay un  $\text{HgI}_2$  amarillo-metaestable a temperatura ambiente, que debería ser  $\alpha\text{-HgI}_2$  y por tanto rojo, que se forma por sublimación o por cristalización en una disolución en la que el compuesto sea soluble. La temperatura de transición es de 25°C, por lo que una vez superada, la forma se transforma en  $\alpha\text{-HgI}_2$ , algo que también puede suceder tras una mera sacudida o por una adición extra de yoduro a la disolución madre. Una segunda forma se da en el punto de transición entre la  $\alpha\text{-HgI}_2$  y la  $\beta\text{-HgI}_2$ , a los 127°C, donde aparece una variante metaestable naranja- $\text{HgI}_2$  que no tarda en resolverse al subir la temperatura, formando el  $\beta\text{-HgI}_2$  amarillo definitivo. Son cambios muy bonitos de ver en el laboratorio. La forma roja también se convierte en amarilla a los -180°C<sup>261</sup>, una transformación que no incluyo en el esquema de más abajo. La serie de equilibrios de cambios de fase sería:



25°C

127°C

127-130°C

Una de las características más interesantes del precipitado es que cuando se forma tiene un aspecto denso, pero no cristalino, y sin embargo, basta calentarlo unos segundos para que adopte su color rojo intenso y muestre una estructura muy cristalina

---

<https://ria.utn.edu.ar/bitstream/handle/20.500.12272/4174/Distribucion%2C%20determinacion%20y%20remocion%20de%20arsenico%20en%20agua.pdf?sequence=5&isAllowed=y>

<sup>259</sup> Nijssen, L., Lipscomb, W.N., *The Structure of Mercuric Amidobromide*, *Acta Crystallographica*, 5, 1952, pp. 604-605. doi.org/10.1107/S0365110X52001684

<sup>260</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit. p. 103.

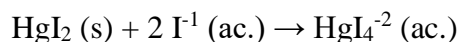
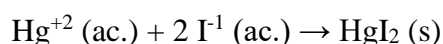
<sup>261</sup> Patnaik, P., op.cit. p. 572.

que es particularmente llamativa. Desde un punto de vista estructural, la forma roja  $\alpha$ - $\text{HgI}_2$  se basa en tetraedros de  $\text{HgI}_4$  que comparten algunos de sus vértices<sup>262</sup>, formando láminas, mientras que la forma amarilla  $\beta$ - $\text{HgI}_2$  es molecular, desapareciendo el entramado anterior<sup>263</sup>. Como suele ocurrir, ambas fases tienen características físico-químicas parecidas pero no iguales, siendo la fase roja más densa con  $6.36 \text{ g/cm}^3$  y la más soluble en agua (aunque se considera también insoluble), mientras que la amarilla por su parte es la única que tiene punto de fusión, a  $259^\circ\text{C}$ , y de ebullición, a  $354^\circ\text{C}$ , valores propios de los compuestos covalentes.

Al igual que ya ocurriera con los otros dos haluros de mercurio covalentes, el  $\text{HgI}_2$  es relativamente soluble en disolventes orgánicos, así como en dioxano o cloroformo, lo que permite su uso en química orgánica.

El yoduro de mercurio (II) es un compuesto importante, no solo como reactivo de laboratorio, sino que tiene un gran uso en otras ramas, particularmente en su forma aniónica de tetrayodomercuriato (II). Como reactivo de Nessler se emplea para determinar la presencia de amonio o de amoniaco en una disolución, y en el reactivo de Meyer hace lo mismo con los alcaloides, mientras que como reactivo de Thoullet se usa en geología para separar los metales pesados de las rocas. El  $\text{K}_2\text{HgI}_4$  se ha empleado con éxito como antiséptico para la piel en preoperatorio y como germicida en general<sup>264</sup>, se ha usado en tintas termosensibles o en sistemas de registro de la radiación infrarroja, aprovechando su termocromía<sup>265</sup>. Antaño se empleó como pigmento en óleos, tanto en su variante roja como en la amarilla, con el nombre de «escarlata de yodo» para la primera, y artistas de la talla de Turner lo usaron a pesar de su toxicidad<sup>266</sup>.

La síntesis del  $\text{HgI}_2$  se hace de la misma manera que se obtuvieron los otros haluros de mercurio (II). Una opción consiste en combinar estequiométricamente una disolución de  $\text{Hg}^{+2}$  y otra de  $\text{I}^-$ , lo que produce un  $\text{HgI}_2$  de color amarillo que no tarda en colorearse, tornándose en rojo. Si la concentración de yoduro es excesiva, el  $\text{HgI}_2$  se redissuelve formando el anión  $\text{HgI}_4^{-2}$ , que por evaporación del disolvente puede dar especies del tipo  $\text{K}_2\text{HgI}_4$ .



Esa sal  $\text{K}_2\text{HgI}_4$  que se hace cristalizar en medio básico con  $\text{KOH}$ , por evaporación, es el reactivo de Nessler, muy empleado para detectar la presencia tanto de amoniaco como de amonio. Otra disolución de esa misma sal forma el reactivo de

<sup>262</sup> A pesar de que me apasiona la química inorgánica estructural, este libro la deja a un lado, sin embargo en el libro de Kozin y Hansen se puede analizar con cierto detalle.

<sup>263</sup> Cotton, F.A., Wilkinson, G., op.cit. p 732.

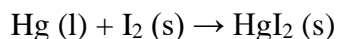
<sup>264</sup> Lawrence, J., Strauss, M.J., *Dermatitis due to potassium mercuric iodide*, *Jama Dermatology*, 30, 1934, pp. 76-79. doi:10.1001/archderm.1934.01460130084012.

<sup>265</sup> Chivian, J.S., Claytor, R.N., Eden, D.D., Hemphill, R.B., *Infrared recording with Thermochromic  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$* , *Applied Optics*, 11, 11, 1972, pp. 2649-2656.

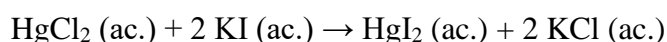
<sup>266</sup> Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., *Pigment Compendium*, Elsevier, Oxford, 2008, p. 264.

Meyer, que se colorea en presencia de alcaloides<sup>267</sup> sin que esto sirva para diferenciarlos. La disolución de Thoullet<sup>268</sup> consiste en una disolución de agua saturada en KI, KOH y HgI<sub>2</sub>.

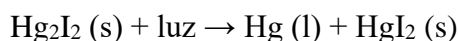
Otra forma semejante a las citadas para otros halógenos es la exposición del metal elemental al halógeno, en este caso por molienda, donde el I<sub>2</sub> sólido se debe de empapar previamente en alcohol etílico.



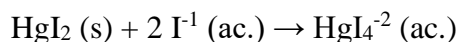
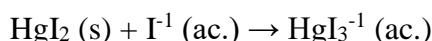
La reacción por intercambio de halógeno es también muy utilizada<sup>269</sup>:



También se puede obtener por desproporción del mercurio (I) del Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub> con determinadas frecuencias de la luz, dejando como productos HgI<sub>2</sub> y Hg<sup>270</sup>.



Las reacciones en las que participa el HgI<sub>2</sub> son básicamente las mismas que describí para los otros halógenos, pero tenemos aquí un elemento añadido que no se presenta en los otros casos, al menos no de forma tan patente, y es la facilidad con la que el mercurio enlaza con este no metal, que es una base de Lewis tan blanda como el mercurio, siendo éste un ácido. En este sentido forman una pareja de enlace ideal, dos átomos voluminosos cuyas nubes electrónicas son muy polarizables y cuyos orbitales solapan particularmente bien, lo que permite que muchos intermedios de reacción sean más estables de lo habitual. La reacción de reducción del mercurio metálico a mercurio (I) o a metal es característica, así como la formación de aniones por inclusión de más átomos de halógeno como ligandos, algo que amplía la química de los compuestos de yodo. Por ello es importante volver a señalar la formación de aniones de mercurio<sup>271</sup> que tan importantes son a la hora de formar el reactivo de Nessler, la base de Millon o el reactivo de Meyer.



Siguiendo el libro de P. Patnaik tenemos que el reactivo de Nessler, que no es otro que el tetrayoduro de mercurio (II), reacciona con el amoniaco de una manera tan certera que se ha usado durante muchos años como la prueba más habitual para detectar

---

<sup>267</sup> Burriel, F., op.cit. p. 445.

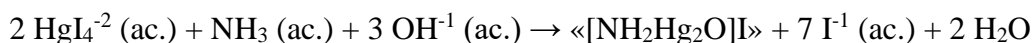
<sup>268</sup> Foxworth, R.D., et al., *Heavy Minerals of Sand from Recent Beaches of the Gulf Coast of Mississippi and Associated Island*, Mississippi Geological Survey, 93, 1962, p. 53.  
<https://www.mdeq.ms.gov/wp-content/uploads/2017/06/Bulletin-93.pdf>

<sup>269</sup> Ganguly, A., *Fundamentals of Inorganic Chemistry for Competitive Examinations*, Segunda Edición, Pearson, Nueva Delhi, 2012, p. 12-41.

<sup>270</sup> Sahoo, B., et al., *Inorganic Chemistry*, PHI Learning, Nueva Delhi, 2012, p. 811.

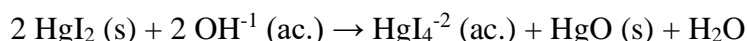
<sup>271</sup> Rich, R., op.cit. p. 303.

la presencia de amonio o amoniaco en una muestra. El compuesto «[NH<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>O]I» es el yoduro de la mase de Millon, una masa insoluble de color rojizo cuya estructura química se ha descrito de forma muy diversa

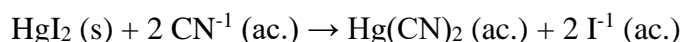


Algunas de las sales que forma el tetrayoduro de mercurio (II) con metales de transición tienen colores muy vivos y se han usado como pigmentos termosensibles, al cambiar de color con la temperatura, como el Cu<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub> de color rojo o el Ag<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub> de color amarillo.

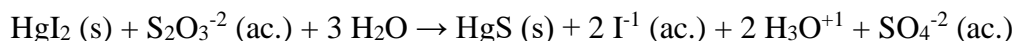
El HgI<sub>2</sub> reacciona con la base OH<sup>-1</sup> cuando hacemos que la mezcla bulla, formando el tetrayoduro de mercurio (II) y el óxido de mercurio (II), tan habitual de este tipo de compuestos, pero lo hace con más dificultad que en los anteriores haluros<sup>272</sup>.



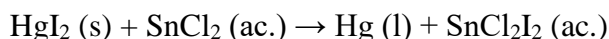
También da reacciones de intercambio con el cianuro, redisolviéndose, y siguiendo el manual de Ronald Rich, formando el complejo cianurado:



También es muy interesante su reacción con el tiosulfato en cantidades estequiométricas, que permite obtener HgS rojo por vía húmeda y calentando, lo que no es muy habitual. Es la misma reacción que ya vimos para el cloruro de mercurio (II) en el apartado correspondiente.



Para concluir esta sección incluyo otra reacción del libro de Ronald Rich, donde sí podemos ver la reducción del Hg<sup>+2</sup> a mercurio metálico por medio de un reductor tan habitual como el Sn<sup>+2</sup>, generando un complejo neutro de estaño (IV).



#### e) Haluros mixtos del Hg<sup>+2</sup>

Una cuestión muy importante a tener en cuenta dentro de este punto, como ya lo fue en el anterior, es que hay muchos compuestos mixtos que se forman entre el mercurio (II) y los diferentes haluros, como es el caso del HgBrCl. Este tipo de compuesto es importante y tiene una química semejante a la de los haluros que he resumido por separado, pero no los voy a considerar en este manual, más allá de esta mera referencia. Se producen en disoluciones donde hay disponibilidad de ambos aniones, donde la precipitación o la formación de las moléculas o de los aniones de coordinación facilitan la aparición de toda una serie de compuestos mixtos a los que se puede unir el hidroxilo y de los que puede encontrarse un breve resumen en las tablas de compuestos derivados del mercurio del libro de L. Kozin y S. Hansen.

---

<sup>272</sup> *Ibidem*, p. 303.

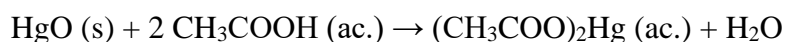
## Otras sales del mercurio (II)

Hay muchas sales de mercurio (II) que tienen gran interés desde el punto de vista químico, por ejemplo el sulfuro de mercurio (II), que históricamente se ha sintetizado con el nombre de bermellón, a modo de alternativa al cinabrio natural, empleado en pigmentos y en algunos tipos poco ortodoxos de medicamentos y cosméticos. Así como el fulminato de mercurio (II) que durante bastantes años se empleó como iniciador en reacciones explosivas, o el acetato de mercurio (II) de gran importancia como reactivo a partir del cual se van a sintetizar buena parte de los compuestos organomercúricos. La abundancia de estas sales de  $\text{Hg}^{+2}$  se explica por la facilidad con la que el metal forma enlaces covalentes estables con muchos de los principales no metales, en particular con el nitrógeno. En lo que respecta a los compuestos de coordinación del mercurio y a los compuestos organometálicos del mercurio (II), entre los que destaca el peligroso y fatalmente común dimetilmercurio, los comentaré brevemente en un apartado propio al final de este bloque, tratando de ser lo más escueto posible, sabiendo que es una química que queda fuera de los que podríamos considerar básica, sin contar los complejos más elementales que nos han acompañado a lo largo de todas las páginas anteriores.

### a) Acetato de mercurio (II)<sup>273</sup>:

El acetato de mercurio (II) o  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$  es un compuesto de color blanco que se funde a los  $178^\circ\text{C}$ , descomponiéndose al alcanzar una temperatura mayor que esa. Es soluble en agua pero tiende a descomponerse lentamente produciendo precipitados amarillentos, así como al quedar expuesto a la luz. Como suele ocurrir con los derivados del ácido acético, desprende un olor ligero a vinagre.

La síntesis del acetato de mercurio (II) se hace disolviendo  $\text{HgO}$  en una disolución de ácido acético caliente al 20% de concentración. Otra opción que comenta P. Patnaik en su manual consiste en hacer reaccionar al metal con ácido peroxiacético directamente, o de forma indirecta, exponiendo al metal a una disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 50% en ácido acético, calentando al baño María con suavidad, dado el carácter reactivo del peroxiacético.



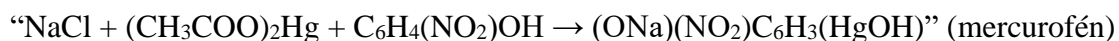
El acetato de mercurio (II) se usa sobre todo como reactivo en química de organometálicos y en la química orgánica, donde se emplea con ventaja para eliminar el grupo acetamidometilo con el que se protegen los tioles en las reacciones de síntesis, además de otras reacciones semejantes, sirviendo como catalizador en síntesis orgánica, de productos farmacéuticos y en la absorción de etileno<sup>274</sup>. Se ha usado también en química analítica para facilitar las valoraciones de sales de alcaloides, donde hay estructuras nitrogenadas básicas y al mismo tiempo haluros de hidrógeno, que tienen un comportamiento ácido en medio acuoso. Para impedir la interferencia de estos haluros

<sup>273</sup> Patnaik, P., op.cit. p. 562.

<sup>274</sup> <https://www.fishersci.com/shop/products/mercury-ii-acetate-98/AAA1247814>

en los laboratorios de análisis de drogas se utiliza el acetato de mercurio (II), que forma con el halógeno compuestos estables del tipo  $\text{HgX}_2$  que, en dimetilformamida como solvente, se mantienen al margen de la titulación del alcaloide<sup>275</sup>.

Los ejemplos de las reacciones en las que participa este acetato pertenecen sin lugar a dudas al ámbito de la orgánica o de la química de organometálicos, que quedan muy lejos del objetivo que me he marcado en este libro. En el manual de P. Patnaik hay toda una serie de ejemplos muy interesantes de cómo el acetato de mercurio (II) participa en la síntesis de numerosos medicamentos, para quien quiera ver un panorama más amplio, algunos de ellos tan antiguos como el llamado mercurófén<sup>276</sup>, un desinfectante que se ha empleado como antiséptico para el ojo, en el tratamiento de la conjuntivitis<sup>277</sup>. La síntesis del mercurófén se llevaría a cabo con o-nitrofenol, acetato de mercurio (II) y ácido acético, calentando a reflujo en presencia de cloruro de sodio. La reacción simplificada y sin ajustar de la síntesis del compuesto sería la siguiente:



#### b) Tiocianato de mercurio (II)<sup>278</sup>

El  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  es uno de los derivados más conocidos del mercurio debido a su empleo en la química recreativa, en el maravilloso experimento denominado «La Serpiente de Faraón», que veremos con detalle más adelante, uno de los más tóxicos que solían realizarse debido a los gases de mercurio que desprende al quemarse. Es una sal blanca, cristalina, con un pKs de 19.6, por lo que es bastante insoluble en agua, aunque algo más soluble que el  $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$  por la existencia de equilibrios paralelos de formación de complejos con el  $\text{SCN}^-$  que se añade sin dificultades al mercurio como ligando, formando aniones de tetratiocianatomercuriato (II) o  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  que tienen gran importancia analítica, dado que protegen al mercurio, impidiéndole que dé cierto tipo de reacciones, como la precipitación en presencia de carbonatos. Esta particularidad la comparte con el compuesto análogo del yodo, el  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ , que como veremos en las marchas analíticas, impide la precipitación del  $\text{Hg}^{+2}$  en el grupo que le hubiera correspondido.

En la molécula de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  el mercurio está enlazado al azufre de los grupos tiocianatos mediante un enlace covalente pero en el sólido, además de ellos, el metal mantiene enlaces débiles de larga distancia con los nitrógenos de cuatro grupos tiosulfato, otorgando al precipitado una estructura polimérica<sup>279</sup> que, como ya hemos

<sup>275</sup> Sharma, D., *Analytical Chemistry*, Segunda Edición, Krishna Prakashan Media, Meerut, 2006, p. A-27.

<sup>276</sup> Schamberg, J.F., et al., *Sodium Oxy-Mercury-Ortho-Nitro Phenolate (Mercurophen): With Special Reference to Its Practical Value as a Disinfectant*, *The Journal of Infectious Diseases*, 24, 6, 1919, pp. 547-582.

<sup>277</sup> Gifford, S.R., *La farmacopea y el Médico: El empleo de las drogas en Oftalmología*, Oficina Sanitaria Panamericana, 1941, p. 24.

<https://iris.paho.org/bitstream/handle/10665.2/14010/v20n1p18.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

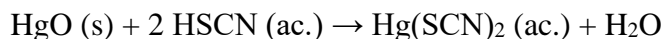
<sup>278</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit. p. 108.

<sup>279</sup> Beauchamp, A.L., Goutier, D., *Structure cristalline et moléculaire du thiocyanate mercurique*, *Canadian Journal of Chemistry*, 50, 7, 1972, p. 977. doi.org/10.1139/v72-153.

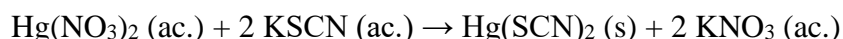


visto, aparece en muchos de los precipitados del mercurio como consecuencia de la flexibilidad del mercurio para formar diferentes tipos de enlaces en varias direcciones.

La síntesis del  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  fue llevada a cabo por primera vez por Berzelius añadiendo una disolución de ácido sulfocianhídrico sobre  $\text{HgO}$ , formándose  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  junto a agua<sup>280</sup>, al estilo de las reacciones típicas de óxido-reducción.



Sin embargo es bastante simple realizar la precipitación a partir de la adición de la cantidad estequiométrica de  $\text{KSCN}$  en disolución acuosa a una disolución de  $\text{Hg}^{+2}$ , por lo que se va a formar el tiocianato de mercurio (II) de manera instantánea<sup>281</sup>.



Al margen de la utilidad como atracción propia de la química recreativa, el tiocianato de mercurio (II) no tiene grandes aplicaciones ni en el laboratorio ni en la industria. No obstante se aprovecha la facilidad con la que forma sales a partir del anión  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ , que es un compuesto de coordinación que se logra a base de incluir más ligandos  $\text{SCN}^{-1}$  coordinados al metal. Para ello se hierva una disolución con  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  en suspensión y saturada en  $\text{KSCN}$  de manera que el precipitado se redisuelva. Al enfriarse cristaliza  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  en forma de cristales blancos muy brillantes, que son solubles en agua y en alcohol. En vez del potasio se pueden cristalizar los compuestos correspondientes al resto de alcalinos, e incluso los de algunos metales pesados como el zinc, el cadmio, el cobre, el cobalto, el plomo o el manganeso<sup>282</sup>.

### c) Cianuro de mercurio (II)<sup>283</sup>

El  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  es un compuesto cristalino soluble tanto en agua como en alcohol, con una densidad de  $4 \text{ g/cm}^3$  y que se descompone por encima de los  $420^\circ\text{C}$ , dando mercurio elemental y gas cianógeno,  $\text{CN}_2$ . El  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  es un compuesto de coordinación que es muy estable en agua, con sendos ligandos enlazados a través del carbono, hasta el punto que tiene una constante de equilibrio de disociación extraordinariamente baja de  $2.9 \cdot 10^{-35}$ , lo que indica que el compuesto está asociado siempre como  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  con una cantidad de mercurio libre despreciable.

En el libro de P. Patnaik<sup>284</sup> se describe una reacción de síntesis análoga a la que Berzelius utilizó para sintetizar el  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , es decir, poniendo en contacto  $\text{HgO}$  con una disolución de ácido cianhídrico y dejando evaporar el agua para lograr la cristalización paulatina de un cianuro de mercurio (II) puro.

---

<https://cdnsiencepub.com/doi/pdf/10.1139/v72-153>

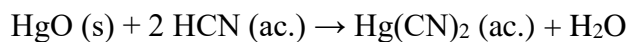
<sup>280</sup> Tenney, L.D., *Pyrotechnic Snakes*, *J. Chem. Educ.*, 17, 6, 1940, pp. 268.

<sup>281</sup> Labhade, S.R., *Selective mercurimetric titration assay of chloride concentration in the water of green coconuts using novel indicator system*, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 9, 3, 2017, p. 269. Cf. Patnaik, P., op.cit. p. 575.

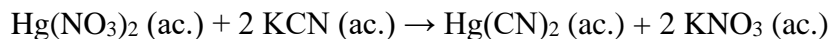
<sup>282</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit. p. 109.

<sup>283</sup> *Ibidem*, p. 106.

<sup>284</sup> Patnaik, P., op.cit. p. 569.



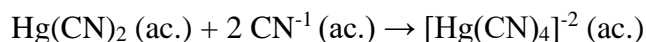
Igualmente se puede obtener, a través de un paralelo de la reacción de precipitación del sulfocianuro con una sal de  $\text{Hg}^{+2}$ , aunque en este caso no precipite, al ser soluble el compuesto.



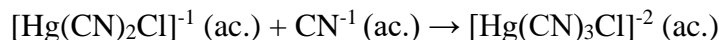
A partir de disoluciones con hexacianoferrato (III) de hierro (II), o simplemente ferricianuro de hierro (II), se obtiene también  $\text{Hg(CN)}_2$  por medio de un calentamiento de la mezcla inicial del ferricianuro con  $\text{HgO}$  a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , a lo largo de varias horas, como dicen Kozin y Hansen en su completísimo libro.



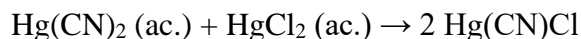
Las reacciones en las que participa el cianuro de mercurio (II) son muy variadas y entre ellas destacan las de formación de aniones cianurados por inclusión de nuevos ligandos. Es habitual la inclusión de ligandos cianuro hasta alcanzar la tetracoordinación cuando se encuentra en una disolución cianurada y saturada, pudiendo formar sales con el anión  $[\text{Hg(CN)}_4]^{-2}$  que después pueden hacerse cristalizar con los metales alcalinos como  $\text{K}_2[\text{Hg(CN)}_4]$ .



Y también puede incluir haluros junto a los cianuros anteriores, con constantes de formación no muy altas, pero que van desde 4.2 para el  $[\text{Hg(CN)}_3\text{Br}]^{-2}$  a  $3.3 \cdot 10^3$  para el  $[\text{Hg(CN)}_3\text{Cl}]^{-2}$ , cuya reacción copio aquí procedente del manual de Kozin y Hansen.



Como compuesto de coordinación intercambia con cierta facilidad ligandos con los halogenuros, por lo que hay toda una serie de reacciones en las que se forman compuestos del tipo  $\text{Hg(CN)X}$ . Incluso se pueden encontrar complejos tricoordinados, pero las constantes de formación son demasiado bajas.



El cianuro de mercurio (II) se ha usado tradicionalmente como antiséptico y bactericida tópico, investigándose ahora nuevas potencialidades a través de complejos cianurados del mercurio<sup>285</sup>, también se usó como sistema para la fijación de pigmentos en fotografía<sup>286</sup>, aunque con el tiempo se ha ido abandonando, por la inherente toxicidad de sus dos constituyentes. Hoy en día se utiliza sobre todo como reactivo de uso ocasional en el laboratorio.

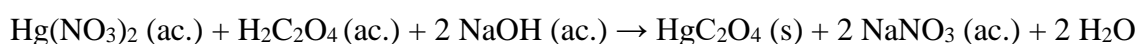
<sup>285</sup> Shaikh, M.N., et al., *Mercury(II) cyanide complexes with alkyldiamines: Solid-state/solution NMR, computational, and antimicrobial studies*, *Journal of Coordination Chemistry*, 65, 15, 2012, pp. 2074-2086. DOI:10.1080/00958972.2012.683176.

<sup>286</sup> Schaaf, L., Fox, W.H., *Records of the Dawn of Photography*, *Press Syndicate of the University of Cambridge*, Cambridge, 1996, P. 123.

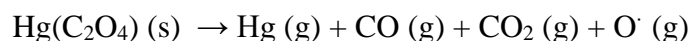
#### d) Oxalato de mercurio (II)

El  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{O}_4)$  es un mero ejemplo de tantos derivados como existen del mercurio con aniones orgánicos, como el tartrato o el citrato de mercurio (II), que no abordaré por limitar de alguna manera este libro<sup>287</sup>. El oxalato de mercurio (II) es un polvo blanco, insoluble en agua y que funde a los  $165^\circ\text{C}$ , siendo inestable y explosivo como la mayoría de los compuestos que el mercurio forma cuando se une directamente a algunos no metales, para formar compuestos que están a caballo entre la química organometálica y la inorgánica. Se degrada con la luz con el paso del tiempo, y lo mismo le ocurre cuando madura en disolución acuosa. Suele precipitar en forma de heptahidrato, por lo que hay que tener en cuenta el significativo aumento de su masa molecular al realizar cálculos estequiométricos. El complejo es robusto y tiene una constante de formación<sup>288</sup> de  $4.6 \cdot 10^9$ , lo que indica que es muy estable y que, una vez cristalizado y mantenido en ausencia de luz, se puede almacenar bien.

La reacción de síntesis del oxalato de mercurio (II) se hace mezclando una disolución de ácido oxálico en agua destilada con la disolución de  $\text{Hg}^{+2}$ , teniendo en cuenta que es el  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$  el que reacciona y no el  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , por lo que conviene que el pH no sea muy ácido<sup>289</sup> ya que la presencia de  $\text{HC}_2\text{O}_4^{-1}$  puede afectar a la pureza del precipitado. La concentración de oxalato  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$  es máxima a un pH de 4.19 o superior, mientras que a un pH inferior a 1.23 la especie dominante es  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , por tanto la reacción más habitual se lleva a cabo a pH básico<sup>290</sup>:



Dentro de las pocas reacciones del  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{O}_4)$  es particularmente interesante la reacción de descomposición que da a medida que subimos la temperatura, formando Hg que considero gas por la temperatura y un oxígeno muy reactivo como radical libre<sup>291</sup>:



El oxalato de mercurio (II) como tal tiene una química pobre, salvo que se quieran incluir las reacciones que daría cualquier oxalato. En este sentido, es la capacidad de complejar y precipitar metales del oxalato la que da cierta relevancia a este compuesto de mercurio, dado que es una forma ecológica de retirar el mercurio del medio acuoso, al menos más ventajosa desde el punto de vista medioambiental que el uso de los sulfuros. Así una de las utilidades del oxalato consiste en recuperar metales perjudiciales o valiosos del medio, precisamente gracias a la facilidad con la que los hace precipitar. El empleo del oxalato se convierte en una opción más a tener en cuenta

<sup>287</sup> McAuliffe, C.A., *The Chemistry of mercury*, The MacMillan Press, Londres, 1977, p. 68.

<sup>288</sup> Pehkonen, S.O., Lin, C., *Aqueous Photochemistry of Mercury with Organic Acids*, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 48, 2, 1998, pp. 144-150, doi.org/10.1080/10473289.1998.10463661.

<sup>289</sup> Verma, A., et al., *Metal Recovery Using Oxalate Chemistry: A Technical Review*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 58, 2019, pp. 15381-15393.

<sup>290</sup> González-Baró, A., Baran, E.J., *Raman spectra of some heavy metal oxalates*, *Physical Chemistry an Indian Journal*, 10, 4, 2015, pp. 121-124.

<sup>291</sup> L'vov, B., *Thermal Decomposition of Solids and Melts*, Springer, 2007, op.cit. p. 222

a la hora de eliminar del medio acuoso, aunque sea parcialmente, tanto el  $\text{Hg}^{+2}$  como el  $\text{Hg}_2^{+2}$ , porque con sendos cationes produce compuestos insolubles<sup>292</sup>. Es cierto que no es un uso del  $\text{HgC}_2\text{O}_4$  como tal, pero el compuesto en sí es una muy buena forma de capturar y depositar los peligrosos cationes solubles del mercurio.

#### e) Fulminato de mercurio (II)<sup>293</sup>

El fulminato de mercurio es mundialmente conocido desde que Walter White, el protagonista de la serie *Breaking Bad* lo utilizase para volar todo un apartamento de un bloque de pisos. Se entiende que nos encontramos ante otra de esas sustancias explosivas e inestables propias del mercurio. El  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  es un polvo cristalino de color blanco, aunque con impurezas se aprecia de un color beige o grisáceo, con una densidad de  $4.42 \text{ g/cm}^3$  y que es ligeramente soluble en agua, pero soluble en etanol y en disolución amoniacal. La estructura de este compuesto<sup>294</sup> es  $\text{O}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}$  por lo que se intuye la inestabilidad propia de los enlaces del mercurio con los dos carbonos. El compuesto es tan inestable que estalla con los golpes, con un aumento de temperatura, por fricción o por la presencia de una chispa. A pesar de ello es lo suficientemente estable como para que se pueda comerciar, no ocurre así con el fulminato de plata que es demasiado reactivo, por lo que se ha vendido a lo largo de los años como iniciador en explosivos. En este sentido Alfred Nobel colocaba fulminato de mercurio en sus cartuchos de nitroglicerina, para asegurarse que iban a funcionar bien, lo que fue un verdadero éxito<sup>295</sup>.

Las primeras informaciones sobre la síntesis de este compuesto datan de una época dorada para los alquimistas, el siglo XVII, donde incluso hay registros de explosiones en laboratorios relacionadas quizás con un manejo inadecuado del compuesto o con una síntesis accidental. Se puede elaborar fácilmente combinando  $\text{Hg}^{+2}$  en medio ácido fuerte, habitualmente  $\text{HNO}_3$  concentrado, con etanol templado previamente, aunque a veces haya que calentar suavemente hasta que la reacción se mantenga por sí misma, siempre por debajo de los  $180^\circ\text{C}$ , temperatura a la que estalla el fulminato. Aunque el mecanismo de la reacción no se conoce con detalle, sabemos que se produce  $\text{CO}_2$  gaseoso y ácido nitroso a lo largo de la reacción, que se consume en unos pocos minutos, tras calentamiento y agitación continua. Si partimos del mercurio metálico tenemos una reacción que se puede escribir como sigue<sup>296</sup>, con la presencia de dos hidrógenos desconcertantes.



<sup>292</sup> Verma, A., *et al.*, op.cit. p. 15383.

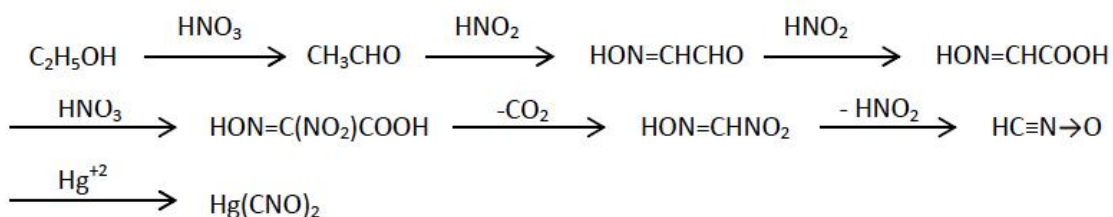
<sup>293</sup> Patnaik, P., op.cit. p. 571.

<sup>294</sup> Evers, J., Göbel, M., Oehlinger, G., Klapötke, T.M., *The Crystal and Molecular Structure of Mercury Fulminate*, *ZAAC*, 633, 9, 2007, pp. 1417-1422.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.200700176>

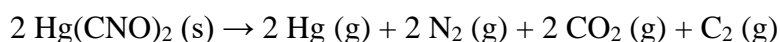
<sup>295</sup> Wilson, E.K., *Mercury Fulminate Revealed*, *Chemical & Engineering News*, 29 de agosto, 2007.  
<https://cen.acs.org/articles/85/web/2007/08/Mercury-Fulminate-Revealed.html>

<sup>296</sup> Orbovic, N.B., *Explosivos, Propelentes y Pirotecnia. Estado del arte*, Academia Politécnica Militar, Santiago de Chile, 2011, pp. 137-138.

En el libro de C. Grundmann y P. Grünanger se describe mediante una cadena de reacciones que acaba con la síntesis del  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ , aunque tampoco escribe las reacciones con detalle<sup>297</sup>:



La reacción de descomposición es repentina y puede ser explosiva si el compuesto está confinado o se ha compactado, de forma contraria deflagra con llama. En la reacción se desprende nitrógeno y dióxido de carbono, quedando el mercurio y el carbono en su forma elemental, ambos gaseosos debido a la temperatura a la que se desprenden<sup>298</sup>:



Esta es la principal reacción en la que participa el compuesto y se produce con gran facilidad, tras un golpe o un calentamiento, lo que justifica su empleo tradicional como detonante de otros explosivos menos sensibles. Debido a su toxicidad y al desarrollo de nuevos materiales, su uso ha disminuido considerablemente como explosivo.

#### f) Sulfuro de mercurio (II)<sup>299</sup>

El  $\text{HgS}$  es la mena principal de mercurio e históricamente es el compuesto de mercurio más importante, por lo que lo estudiaremos a fondo en este manual en una sección propia, de ahí que me ciña en este apartado a los aspectos más elementales. El cinabrio es la forma más estable del sulfuro de mercurio natural, de color rojo, llamado  $\alpha\text{-HgS}$ , con una densidad de  $8.1 \text{ g/cm}^3$ , mientras que la segunda forma alotrópica es negra, el  $\beta\text{-HgS}$  o metacinabrio, mucho menos abundante en la corteza terrestre, con una densidad de  $7.73 \text{ g/cm}^3$ . En ambos casos solo se disuelve en agua regia y en disoluciones alcalinas con sulfuros y polisulfuros.

Los usos del  $\text{HgS}$  son tan abundantes que solo mencionaré aquí los más representativos a lo largo del tiempo. Es conocido por su antiquísimo valor como pigmento rojo (funerario o suntuario), un hermoso color parecido al de la sangre, y al que añade una actividad antibacteriana útil para la preservación de los materiales. Era tan reclamado que fue sintetizado artificialmente en China desde la antigüedad más remota, conociéndose en Europa posteriormente con el nombre de bermellón. Otro uso

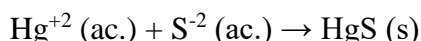
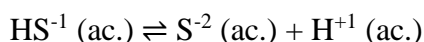
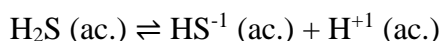
<sup>297</sup> Grundmann, C., Grünanger, P., *The Nitrile Oxides*, Springer, Heidelberg, 1971, p. 33.

<sup>298</sup> *Ibidem*, op.cit.p. 136.

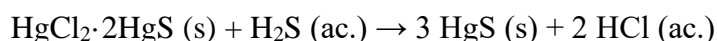
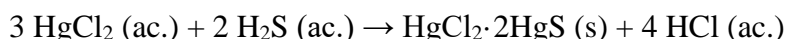
<sup>299</sup> Patnaik, P., op.cit. p. 579.

histórico importante, a pesar de ser poco o nada adecuado, es el de haber servido (o servir, dado que todavía se utiliza) de medicamento en las culturas orientales. Y finalmente, la que quizás sea su mayor utilidad, la de servir de fuente de mercurio, por la facilidad con la que se reduce el  $\text{Hg}^{+2}$  a Hg metálico y por la abundancia relativa del mineral en la naturaleza, al menos respecto a la del resto de los minerales que contienen mercurio.

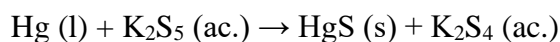
Es importante considerar que es una buena forma de inmovilizar el mercurio presente en la naturaleza, particularmente en el agua, por la alta insolubilidad del sulfuro, por lo que en cierta manera es uno de los usos de mayor interés que podemos darle a este compuesto, aunque sea de manera indirecta, sobre todo por la gran capacidad que tienen los sulfuros en general a la hora de precipitar cationes metálicos en disolución. Y de hecho esta circunstancia es la que se aprovecha para obtenerlo, haciendo burbujear  $\text{H}_2\text{S}$  a través de una disolución moderadamente ácida, considerando siempre los equilibrios ácido-base del ácido sulfhídrico. De esta manera precipita la forma negra, aunque si la temperatura y el pH son altos, entonces se forman polisulfuros, y precipita la variante roja.



La reacción anterior cursa de forma diferente si en vez de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  partimos de  $\text{HgCl}_2$ , que es completamente soluble, dado que aparece un precipitado amarillo pálido con composición mixta  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS}$  que se va convirtiendo paulatinamente en  $\text{HgS}$  de color negro a medida que la concentración de sulfhídrico aumenta.



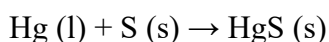
Se puede utilizar directamente una disolución acuosa de un sulfuro alcalino, como el sulfuro de sodio o de potasio, para precipitar directamente el  $\text{HgS}$  de color negro. Además, según el libro de Pradyot Patnaik la reacción marcha incluso con el mercurio metálico, que se oxida a  $\text{Hg}^{+2}$  a la vez que el pentasulfuro  $\text{S}_5^{-2}$  (con un estado de oxidación formal de -0.4) se reduce a tetrasulfuro  $\text{S}_4^{-2}$  (formalmente con una valencia de -0.5) y a sulfuro  $\text{S}^{-2}$  (con el estado de oxidación típico de -2). Para profundizar sobre estos interesantes polisulfuros merece la pena leer el artículo de Ralf Steudel y de Tristram Chivers<sup>300</sup> donde analizan muchas de sus características físico-químicas según el número de átomos del polisulfuro.



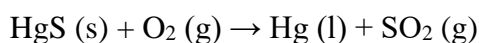
<sup>300</sup> Steudel, R., Chivers, T., *The role of polysulfide dianions and radical anions in the chemical, physical and biological sciences, including sulfur-based batteries*, *Chem. Soc. Rev.*, 48, 2019, pp. 3279-3319. DOI: 10.1039/C8CS00826D. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/cs/c8cs00826d>

Si se moltura Hg y S se obtiene HgS de color negro, pero si junto al azufre se moltura Na<sub>2</sub>S y se va añadiendo mercurio poco a poco, el HgS que se obtiene es de color rojo, influyendo la temperatura en la viveza del color final del compuesto. Como vemos las opciones son muy numerosas.

La reacción directa entre el azufre y el mercurio por calentamiento en crisol, es el método tradicional que se empleaba para obtener el bermellón ya en la antigua China, con protocolos variados, muchas veces secretos, y crisoles especiales.



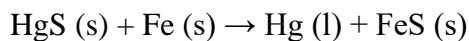
Para concluir voy a comentar brevemente algunas de las reacciones más características en las que participa el HgS. En general, el sulfuro de mercurio es un compuesto bastante estable, aunque sea sensible a la luz natural, y su reactividad es limitada, lo que justifica que a lo largo de los siglos se haya utilizado ventajosamente como pigmento que, en muchos casos, nos ha llegado intacto hasta nuestros días a pesar de que hayan transcurrido milenios desde su primer uso. Entre las pocas reacciones en las que participa, las de descomposición térmica son de las más llamativas, sobre todo por los cambios de color que se suceden al pasar reversiblemente de la variante  $\alpha$  a la  $\beta$  a una temperatura de más de 300°C, como ya veremos con más detalle en la sección del sulfuro de mercurio. Sin embargo en torno a los 585°C se descompone, generando en aire el mercurio elemental y dióxido de azufre.



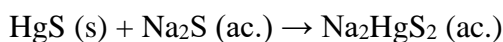
En cambio, si el HgS se calienta en atmósfera inerte, hasta llevarlo a descomposición, se generan mercurio y diazofre.



Al ser un metal con cierta tendencia a la nobleza resulta bastante fácil de reducir para obtener Hg metálico, de ahí que se pueda llevar a cabo la reducción del mercurio del HgS con hierro o con CaO, calentando a temperaturas bastante bajas.



La disolución del HgS por parte del agua regia o de un medio básico con polisulfuros se puede considerar una reacción en sí misma, dado que el HgS acepta ligandos que lo solubilizan, transformándose en una especie aniónica que puede precipitar en forma de sales de alcalinos, como HgCl<sub>4</sub><sup>-2</sup> en el caso de la disolución en agua regia o HgS<sub>2</sub><sup>-2</sup> en el de la disolución de sulfuros. Estas sales Na<sub>2</sub>HgS<sub>2</sub> forman cristales de color blanco y delicuescentes que solo son estables en disolución, en presencia de hidroxilos o polisulfuros de metales alcalinos. Un ejemplo de esta última sería la siguiente reacción:



De cualquier forma, para ampliar toda la información de este apartado se puede leer la parte correspondiente al HgS, que debido a su importancia, tiene una sección extensa propia.

### **El enlace Hg–N en los compuestos de Hg<sup>+2</sup>**

Es necesario hacer una breve referencia a la facilidad con la que el mercurio (II) es capaz de formar enlaces directos con el nitrógeno, porque no es algo común para los metales<sup>301</sup>. La capacidad que tiene es tal que incluso es capaz de desplazar a átomos de hidrógenos que están unidos al nitrógeno, lo que significa que el nuevo enlace debe de estar particularmente favorecido a pesar de que suelen ser enlaces lábiles, como indica el libro de Cotton<sup>302</sup>. Es probable que esta estabilidad se deba a la polarizabilidad de las nubes electrónicas del mercurio, capaces de acomodarse a los orbitales pequeños del nitrógeno, propios de una base dura. Esta disponibilidad no se da en el caso del Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> dado que sus orbitales están localizados y dirigidos hacia la posición del otro metal, formando dos enlaces estables, dificultando así la formación de un enlace covalente adicional, sobre todo si el átomo con el que pudiera enlazar es una base dura, como es el nitrógeno, con el que difícilmente solaparía para formar un enlace N–Hg–Hg, que de hecho no se produce.

En cambio, con el Hg<sup>+2</sup> sucede todo lo contrario, dándose multitud de ejemplos, como los que ya hemos visto en las secciones anteriores, tanto en el manual de F. A. Cotton como en el de N. Greenwood. Así, a modo de ejemplo, tenemos los dos compuestos que el Hg<sup>+2</sup> forma con el amoniaco, y que ya he citado anteriormente, el «precipitado blanco fusible», [Hg(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] Cl<sub>2</sub> y el «precipitado blanco infusible» Hg(NH<sub>2</sub>)Cl, ambos tienen ese enlace Hg–N tan importante y característico. Esta facilidad de enlace permite que los compuestos del Hg<sup>+2</sup> sirvan como catalizadores en el rico mundo de la síntesis orgánica, dada su facilidad para enlazar tanto con el N como con el C, además de ser generalmente solubles en los disolventes orgánicos en los que se llevan a cabo las reacciones de síntesis, al ser compuestos covalentes. La misma base de Millon tiene como estructura un polímero de ([Hg<sub>2</sub>N]I)<sub>n</sub> donde hay enlaces de tipo Hg–N, que forman el retículo que construye la complicada forma final de la sustancia, que todavía hoy suscita interés.

Esta tendencia a formar cadenas, que vemos en la base de Millon, también se da en el «precipitado blanco infusible» [Hg(NH<sub>2</sub>)<sup>+1</sup>Cl<sup>-1</sup>], cuya estructura se basa en una cadena infinita de átomos de Hg y de N, organizados en zigzag, y cuya carga está equilibrada por la negativa de los aniones cloruro. Esta disposición contrasta radicalmente con la ordenación simple de complejo de coordinación que se da en el «precipitado blanco fusible» [Hg(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] Cl<sub>2</sub>, donde lo que tenemos es la típica organización alrededor del átomo de mercurio central, con un número de coordinación igual a dos y linealidad, [H<sub>3</sub>N–Hg–NH<sub>3</sub>]<sup>+2</sup>. Una forma, que es tan estable, que se repite en buena parte de los derivados del mercurio (II).

<sup>301</sup> Greenwood, N.N., Earnshaw, A., op.cit. p. 1414.

<sup>302</sup> Cotton, F.A., Wilkinson, G., op.cit.p. 735.



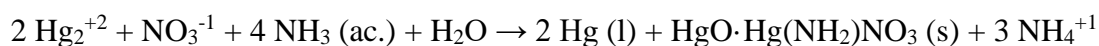
## 6. QUÍMICA ANALÍTICA DEL $\text{Hg}^0$ , $\text{Hg}_2^{+2}$ Y $\text{Hg}^{+2}$

### ANÁLISIS CUALITATIVO

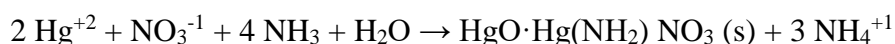
#### DetECCIÓN GENERAL DE MERCURIO EN UNA MUESTRA

Hoy en día los métodos espectroscópicos son los más utilizados a la hora de determinar la presencia de mercurio en una muestra, sobre todo los de absorción en estado vapor a baja temperatura, aunque precisa que se concentre previamente el mercurio de la muestra, lo que se hace mediante la ditizona, por electrodeposición o por amalgama en cable de plata. Hay muchos otros métodos avanzados que se pueden consultar en la referencia, como el análisis por activación neutrónica, los métodos colorimétricos, los métodos cinéticos (basados en la inhibición causada por  $\text{Hg}^{+2}$ ) o también los métodos fotométricos y amperométricos <sup>303</sup>. Sin embargo, en mi intención de considerar solo la química más básica del mercurio, me limitaré a las reacciones tradicionales más empleadas en analítica.

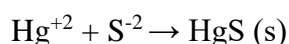
En general<sup>304</sup>, para verificar la existencia de mercurio en una muestra problema, de forma cualitativa, se le añade una disolución de amoníaco y cloruro de amonio. Si aparece un precipitado negro y persistente, entonces tenemos  $\text{Hg}(\text{I})$ . Es la forma más directa de comprobar la existencia de  $\text{Hg}_2^{+2}$ , debido a la formación, suponiendo medio nitrato, del aminonitrato de mercurio (II), de color negro por culpa del mercurio metálico dispersado en el precipitado, dado que la sal mixta es de color blanco como podemos ver en el caso del mercurio (II).



Si en cambio el precipitado es blanco, podría tratarse de  $\text{Hg}^{+2}$ , por la reacción análoga que da con el mercurio. Como el  $\text{Hg}^{+2}$  no desproporciona el precipitado será de color blanco, lo que supone la clave para diferenciarlo del  $\text{Hg}_2^{+2}$ .



Ese precipitado blanco se trata entonces con unas gotas de una disolución de sulfuro de sodio y entonces, si el color se torna negro, podemos estar ante  $\text{Hg}^{+2}$ , aunque también podría ser  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{Bi}^{+3}$ .



Para diferenciar entre los tres cationes posibles se calienta el precipitado negro con  $\text{HNO}_3$  y, si no se disuelve, entonces tenemos  $\text{Hg}^{+2}$ , dado que el  $\text{HgS}$  solo es soluble en agua regia. De esta manera podemos comprobar si en la disolución de partida había algún tipo de mercurio.

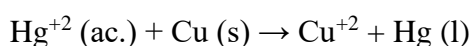
<sup>303</sup> Burrows, W.D., "A review of the status of total mercury analysis", en *Heavy Metals in the Aquatic Environment*, Pergamon, Nueva York, 1975, p. 51

<sup>304</sup> Pino Pérez, F., *Técnicas experimentales de Análisis Cualitativo*, Segunda Edición, Universidad de Sevilla, 1979, p. 121.

Si en cambio, lo que tenemos es una muestra sólida, donde puede haber mercurio (I) y (II) la recomendación de Pino Pérez es tratar esa muestra con agua destilada y filtrarla. Tanto en el filtrado A como en el residuo B puede haber entonces  $\text{Hg}_2^{+2}$  y  $\text{Hg}^{+2}$  procedentes de compuestos solubles e insolubles, por lo que hay que tratarlas por separado. Al agua del filtrado A, donde puede haber cationes de mercurio, se añade HCl en exceso. Si precipita un sólido blanco (un posible calomelanos), solo puede ser  $\text{Hg}_2^{+2}$  de entre los dos iones de mercurio, mientras que en las aguas madres solo puede quedar  $\text{Hg}^{+2}$ , dado que el  $\text{HgCl}_2$  es soluble, como hemos visto anteriormente. Con el residuo B se hace lo mismo, se añade HCl y se filtra. Ahora, en la disolución filtrada solo podría haber  $\text{Hg}^{+2}$ , mientras que en el residuo sólido que quede solo cabría esperar la presencia de  $\text{Hg}_2^{+2}$ , por ser el  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  insoluble. Es una forma de separar los iones de mercurio y poder analizar qué tipo había en la muestra inicial sin perder esa información, que en métodos cuantitativos puede perderse, si lo que interesa es saber la cantidad de mercurio global que hay.

### **Detección cualitativa de $\text{Hg}^{+2}$ y $\text{Hg}_2^{+2}$ mediante cobre**

Esta reacción es de las más llamativas que he visto en relación al mercurio, sobre todo por la rapidez con la que se produce y por el color verdaderamente plateado del resultado. La aleación que se forma se puede limpiar incluso con un papel y darle brillo, dando una apariencia de estabilidad que no tiene, ya que basta darle un poco de calor para que el mercurio se pierda y reaparezca el color rojizo del cobre. Se toma un hilo o una lámina de cobre y se limpia de manera que no tenga pátina, por ejemplo introduciéndola brevemente en un ácido diluido. Después se introduce en la disolución problema y, si se forma una capa gris sobre ella, que tras frotar con un papel se torna absolutamente lustrosa y parecida a plata brillante, entonces se asume que tenemos mercurio (I) o (II) en la disolución<sup>305</sup>. La reacción da positivo tanto con  $\text{Hg}^{+2}$  como con  $\text{Hg}_2^{+2}$  y pongo el ejemplo con el mercurio divalente.



El mercurio que se obtiene no está en realidad líquido, sino aleado con el cobre, incluido en el retículo de los átomos del cobre, formando una amalgama muy brillante cuyo color sí es específico de la aleación con el cobre. La disolución del  $\text{Hg}^{+2}$  se va coloreando de un color azul, cada vez más intenso, correspondiente al  $\text{Cu}^{+2}$  y cuya tonalidad depende de la cantidad de mercurio que reacciona. Sin embargo la prueba no es muy selectiva, dado que precipitan todos los metales que pueden ser reducidos a metal por el cobre, como es el caso de la plata, del oro y de los metales del grupo del platino, que dan precipitados negros al quedar en estado elemental y no poder formar aleación alguna, junto con los cationes de arsénico, antimonio y bismuto. No obstante, ninguno de ellos genera una amalgama de color metálico tan blanca y luminosa como la que se da con el mercurio<sup>306</sup>, lo que puede utilizarse como una prueba específica.

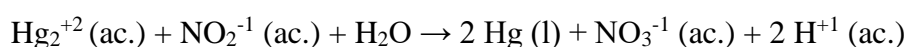
---

<sup>305</sup> Pino Pérez, F., op.cit. pp. 119-120.

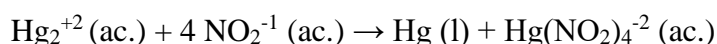
<sup>306</sup> Burriel, F., op.cit. pp. 446-447.

### **Método específico para detectar el Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> con nitrito de sodio**

Esta es una de las pocas reacciones que da el mercurio (I) y que no lo convierte por dismutación en mercurio (II), aunque haya también una posible explicación alternativa de la reacción en la que sí se considera la dismutación como mecanismo de reacción. En general, no obstante, se puede utilizar para distinguir entre ambos cationes del mercurio dado que solo el Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> va a dar el resultado esperado, reduciéndose hasta mercurio líquido. La reacción se puede hacer aún más sensible añadiendo nitrato de plata además del nitrito de sodio, porque el nitrito reduce el Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> a Hg<sup>0</sup> mientras que el nitrito se oxida a nitrato. Cuando se adiciona Ag<sup>+1</sup> se comprueba la existencia del Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> debido a que, en su ausencia, la Ag<sup>+1</sup> no se reduce a Ag<sup>0</sup> y es algo que, en cambio, no se produce en presencia del Hg<sup>+2</sup>. Por ello se puede considerar que esta reacción es específica del Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup>.



La otra reacción alternativa, que sí contempla la posibilidad de una desproporción, donde el Hg<sup>+2</sup> queda complejoado por el nitrito cuando éste está en exceso sería:



### **Método específico para detectar el Hg<sup>+2</sup>**

Hay muchos reactivos que reaccionan con el mercurio (I) pero que no tienen una especificidad absoluta por lo que dan falsos positivos cuando en el medio se encuentran metales que compiten por esa misma reacción. Así el catión de Ag<sup>+1</sup> reacciona con el cloruro, de la misma forma que el Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup>, precipitando un sólido blanco, o cationes de los metales nobles se reducen ante el cobre metálico, aunque formando un polvo negro que se diferencia rápidamente de la amalgama que cualquiera de los dos cationes del mercurio forma con el cobre, brillante, semejante a una superficie de plata bruñida.

Una secuencia específica de reacciones, que ya hemos vistos varias veces a largo de esta sección de reconocimiento de cationes, se produce primero entre el Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> y el cloruro y después entre el Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y el NH<sub>3</sub>. El Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> precipita con el Cl<sup>-1</sup>, junto con el catión de Ag<sup>+1</sup> y de Tl<sup>+1</sup>, así como con derivados del antimonio y del bismuto, pero de entre todos es el único cuyo precipitado blanco se transforma en negro nada más añadir amoníaco. Es por tanto una secuencia de reacciones que permite distinguir sin el menor error la presencia de mercurio (I).

### **Métodos para detectar el Hg<sup>+2</sup> parcialmente específicos con compuestos de N<sup>307</sup>**

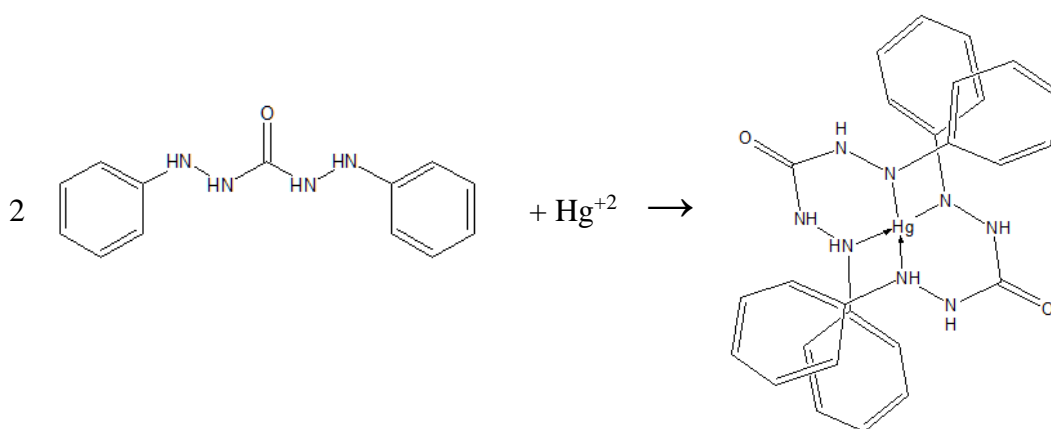
Para lograr una identificación inequívoca del Hg<sup>+2</sup> se pueden llevar a cabo diferentes protocolos muy específicos que emplean complejantes con los que el Hg<sup>+2</sup> forma enlaces muy robustos de tipo quelato, como la difenilcarbazona, con la que forma

---

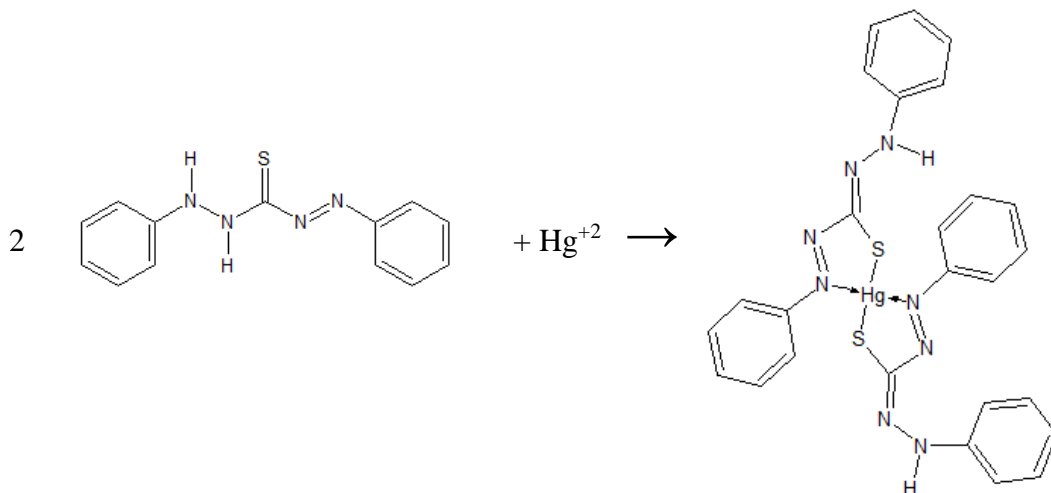
<sup>307</sup> *Ibidem*, p. 447.

un complejo de color azul violeta en medio ligeramente nítrico. El problema esencial consiste en que la mayor parte de estos complejantes contienen átomos de nitrógenos de tipo básico, por lo que provocan la dismutación en el  $\text{Hg}_2^{+2}$ , que da positivo a la difenilcarbazona, a causa del  $\text{Hg}^{+2}$  que aparece tras dicha dismutación.

En el caso de la difenilcarbazona, el compuesto disponible y de partida es la difenilcarbácida, que se oxida rápidamente a difenilcarbazona para formar el complejo bicoordinado. Como se compleja con dos moléculas de difenilcarbazona el resultado es un complejo tetracoordinado con dos quelatos. Una consecuencia de la facilidad con la que el  $\text{Hg}^{+2}$  establece enlaces directos con el N es que hay varios agentes complejantes con los que el catión da una reacción parecida. La reacción final de este proceso es:



La reacción con la ditizona tampoco es exclusiva, dado que el  $\text{Hg}_2^{+2}$  vuelve a dismutar generando  $\text{Hg}^{+2}$  que es el que realmente reacciona, formando el quelato con la ditizona o la difeniltiocarbazona. El resultado es un complejo de coordinación tetracoordinado formado por dos moléculas de ditizona, que crean un robusto quelato doble de color amarillo naranja. A pesar de las interferencias, un tratamiento previo con el ácido etilendiaminotetraacético, el AEDT las elimina del medio, convirtiendo a esta reacción en prácticamente específica y de gran utilidad para determinar la presencia de mercurio.



La presencia de  $\text{Hg}_2^{+2}$  da no obstante sendas reacciones, pero paralelamente genera un residuo de mercurio metálico que ennegrece los precipitados que se puedan formar y queda en el fondo de manera más o menos ostensible dependiendo de la concentración existente. Eso podría servir de rasgo diferenciador.

### Reacción con el yoduro de cobre (I)

Una de las reacciones más llamativas que he llevado a cabo es la que combina el mercurio y el cobre a partir del  $\text{CuI}$ , un compuesto de color beige que se transforma en  $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$  de color rojo intenso<sup>308</sup> al ponerlo en contacto con  $\text{Hg}^{+2}$ . En el libro de F. Burriel Martí el  $\text{CuI}$  se cita como un reactivo especial que puede utilizarse para el reconocimiento de los cationes de mercurio. La reacción de formación de la sal cuyo anión es el tetrayodomercuriato (II),  $[\text{HgI}_4]$ , se da con algunos metales alcalinos, e incluso la reacción de Nessler con el amoniaco requiere del  $[\text{HgI}_4]^{-2}$ , por lo que este anión y sus derivados son compuestos importantes dentro de la química del mercurio.

El yoduro de cobre (I) puede aparecer en forma polimérica<sup>309</sup> de tipo  $\text{Cu}_n\text{I}_n$  y en particular  $\text{Cu}_2\text{I}_2$ , pero sin perjuicio de la validez de la ecuación, voy a representarlo siempre como  $\text{CuI}$ . La reacción de formación del  $\text{CuI}$  es la siguiente<sup>310</sup>:



Con el mercurio se tiene esta otra reacción, siguiendo la referencia de P. Patnaik:



### Reconocimiento a la llama<sup>311</sup>

Los compuestos de mercurio no colorean la llama, salvo el  $\text{HgCl}_2$  y el  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  que lo hacen de forma intensa y diferenciada. El cloruro de mercurio (II) colorea la llama en un tono violeta intenso, mientras que el cianuro de mercurio (II) lo hace en un color verde que, según F. Burriel, está bordeado de púrpura.

## MÉTODOS DE SEPARACIÓN

### Separación del Hg en la marcha analítica del carbonato<sup>312</sup>

#### Como $\text{Hg}_2^{+2}$

El mercurio (I), en la marcha del carbonato de sodio, tras tratar el líquido problema con una disolución 0.5M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y hervir la mezcla, aparece en el precipitado correspondiente (grupos del 2º al 6º), tras formar el carbonato-óxido junto al

<sup>308</sup> Patnaik, P., op.cit. p. 572.

<sup>309</sup> Sheng, H., et al., *Two photoluminescent one-dimensional copper(I) iodide coordination polymers incorporating  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  double-stranded stair and  $\text{Cu}_6\text{I}_6$  hexagonal cage chain units*, *Portal Komunikacji Naukowej*, 14, 5, 2011, pp. 622-625.

<sup>310</sup> Ahluwalia, V.K., et al., op.cit. p. 73.

<sup>311</sup> Burriel, F., op. 449.

<sup>312</sup> Ibidem, ver desplegable correspondiente a la marcha del carbonato.

resultado de la dismutación. A partir de ahí se trata ese precipitado con  $\text{HNO}_3$  concentrado, por lo que el Hg que haya, junto al HgO que pueda haber precipitado anteriormente tras la adición del carbonato, se oxidará a  $\text{Hg}_2^{+2}$  o  $\text{Hg}^{+2}$ , dependiendo de la cantidad real de  $\text{HNO}_3$  utilizada en relación con los analitos oxidables. Todo el mercurio estará por tanto en disolución, bien como  $\text{Hg}_2^{+2}$  o como  $\text{Hg}^{+2}$  (en los grupos del 3º al 6º). Ahora se trata el líquido con  $\text{HCl}$  2N y eso provoca que precipite todo el  $\text{Hg}_2^{+2}$  que haya en el líquido, junto a la  $\text{Ag}^{+1}$  y al  $\text{Pb}^{+2}$ . Hay que tener en cuenta que el  $\text{Hg}^{+2}$  se disolvería, ya que el  $\text{HgCl}_2$  es soluble (estaría en los grupos del 4º al 6º). Los tres analitos  $\text{Hg}_2^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+1}$  y  $\text{Pb}^{+2}$  forman el grupo 3º de la marcha del carbonato, que se pueden separar de una forma bastante simple. El  $\text{PbCl}_2$  se disuelve en agua caliente (los otros dos no) y basta añadir una disolución de  $\text{NH}_3$  para diferenciar entre  $\text{Hg}_2^{+2}$  y  $\text{Ag}^{+1}$ , porque el  $\text{Hg}_2^{+2}$  formará un precipitado negro de dismutación, formado por  $\text{Hg}^0$  y  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ , mientras que la plata se redissuelve formando  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+1}$ .

### *Como $\text{Hg}^{+2}$*

El  $\text{Hg}^{+2}$  quedaría en el líquido, como  $\text{HgCl}_2$ , y por tanto entre los grupos del 4º al 6º, como hemos visto antes. Cuando se tratan con sulfato de amonio, el  $\text{Hg}^{+2}$  no precipita, sino que se mantiene en disolución. El sulfato no lo puede hacer precipitar<sup>313</sup>. Es un fenómeno muy interesante, porque el  $\text{HgSO}_4$  no es soluble en agua, sino que se descompone, formando el sulfato básico  $\text{HgSO}_4 \cdot \text{HgO}$ , que es insoluble. Sin embargo los aniones sulfato no pueden hacer que precipite el  $\text{Hg}^{+2}$ , de modo que para formar  $\text{HgSO}_4$  hay que recurrir a otros métodos, como calentar un precipitado de  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . Por tanto el  $\text{Hg}^{+2}$  se halla en el líquido correspondiente a los grupos 5º y 6º, sobre los que se va a añadir  $\text{NH}_3$  concentrado, donde  $\text{Hg}^{+2}$  queda en disolución, a pesar del pH alto de la disolución, que nos haría pensar en que pudiera precipitar como HgO. Sin embargo en disoluciones concentradas de amoníaco el  $\text{Hg}^{+2}$  forma complejos amoniacales muy estables, con  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$  como especie mayoritaria, por lo que en realidad no precipita<sup>314</sup>. Esa es la razón por la que el  $\text{Hg}^{+2}$  aparece finalmente en el grupo 6º, junto al  $\text{Cu}^{+2}$ , al  $\text{Co}^{+2}$ , al  $\text{Ni}^{+2}$ , al  $\text{Cd}^{+2}$ , al  $\text{Mn}^{+2}$ , al  $\text{Ca}^{+2}$  y al  $\text{Mg}^{+2}$ , de entre los que habría que separarlo usando algún método específico, como añadir  $\text{SnCl}_2$  en exceso, que provocará la aparición de un precipitado negro de  $\text{Hg}^0$ .

### *Como $\text{Hg}^{+2}$ protegido como $\text{HgI}_4^{-2}$ o como $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{-2}$*

Si el  $\text{Hg}^{+2}$  se encuentra complejado por yoduro o tiocianato, entonces no precipita con el carbonato en el primer tratamiento de la marcha analítica, por lo que estaría en el grupo 1º, junto al  $\text{CrO}_4^{-2}$ ,  $\text{MoO}_4^{-2}$ ,  $\text{WO}_4^{-2}$ ,  $\text{VO}_3^{-1}$ ,  $\text{AsO}_4^{-3}$ ,  $\text{AsO}_2^{-1}$  y  $\text{K}^{+1}$ . En ese grupo, el  $\text{Hg}^{+2}$  se reconocería por tratamiento con  $\text{SnCl}_2$  aprovechando que el medio es básico y que por tanto no están protegidos a pesar estar formando complejos con el yoduro o con el sulfocianuro.

<sup>313</sup> Rich, R., op.cit. 302.

<sup>314</sup> Nilsson, K.B., et al., *Coordination Chemistry of Mercury(II) in Liquid and Aqueous Ammonia Solution and the Crystal Structure of Tetraamminemercury(II) Perchlorate*, *Inorganic Chemistry*, 47, 2008, pp. 1953-1964.

## Separación del mercurio en la marcha del sulfhídrico<sup>315</sup>

En la marcha del sulfhídrico se tiene un proceso de separación parecido al anterior, donde la muestra que puede contener mercurio se trata con HCl diluido, lo que permite separar la disolución problema en dos grupos, uno precipitado o A, que es el Grupo 1º, y otro con los iones en disolución o B. En el Grupo 1º están los cloruros insolubles de  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+1}$ ,  $\text{Hg}_2^{+2}$  y  $\text{Tl}^{+1}$  junto con los óxidos insolubles  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  hidratados los dos últimos, de encontrarse todos en la disolución problema. No obstante basta con usar agua caliente para solubilizar al  $\text{Pb}^{+2}$  y al  $\text{Tl}^{+1}$ , dejando al resto en el residuo insoluble. La adición de amoníaco solubiliza a la plata y al  $\text{WO}_3$ , mientras que el resto continúa en el precipitado, en el caso del  $\text{Hg}_2^{+2}$  que es el catión que nos interesa, habría dismutado a Hg y a  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ , que quedarían formando parte del precipitado. Al tratar el residuo con agua de bromo, se oxida el mercurio (I) a mercurio (II), que pasa a estar en disolución y puede entonces separarse del resto por filtrado.

En el B en cambio aparecerían tanto el  $\text{Hg}^{+2}$  como el  $\text{Hg}_2^{+2}$  que estuviese complejoado con  $\text{SCN}^{-1}$  o con  $\text{I}^{-1}$  y que, por tanto, no habría precipitado con el cloruro del ácido clorhídrico. La disolución B se trata con  $\text{H}_2\text{S}$  lo que provoca la precipitación de muchos de los cationes presentes en el Grupo 2º, entre los que se encuentra el  $\text{Hg}^{+2}$  que lo hace como sulfuro de mercurio (II), de color negro, y que se va a poder separar precisamente gracias a su insolubilidad. A ese Grupo 2º se le añade  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$  es decir un polisulfuro amónico con el que muchos cationes precipitados formarán tiosales solubles, algo que no ocurre con el  $\text{Hg}^{+2}$  que, junto con  $\text{Bi}^{+3}$ , el  $\text{Cd}^{+2}$ , el  $\text{Cu}^{+2}$  y el  $\text{Pb}^{+2}$  (que se incluye también en el Grupo 2º debido a que la insolubilidad del  $\text{PbCl}_2$  no es tan alta como para que sea cuantitativa en el Grupo 1º). Al tratar este residuo con  $\text{HNO}_3$  concentrado todos se disuelven, con excepción del  $\text{PdS}$  y del  $\text{HgS}$ , que se pueden separar gracias a que, como sabemos, este último solo se disuelve en agua regia.

## ANÁLISIS CUANTITATIVO

### Determinación cuantitativa del mercurio total en una muestra

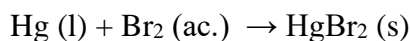
En esos métodos cuantitativos lo que suele interesar es la cantidad de mercurio que hay, sin distinguir si es Hg (I) o Hg (II), así que siguiendo los procedimientos de la química analítica clásica, se oxida previamente el mercurio con agua de bromo (según Pino Pérez), de manera que el bromo esté ligeramente en exceso<sup>316</sup>, calentando después para eliminar su exceso, convirtiendo todo el mercurio en  $\text{Hg}^{+2}$ . Si se desea cuantificar la cantidad de mercurio que hay según su tipo basta con separarlos previamente, como he indicado antes, y aplicar después el procedimiento anterior en función del catión ante el que nos encontremos (no se va a oxidar el Hg (II), claro). Es el mismo método que hoy se usa con cloruro de bromo (I) como oxidante, que reacciona durante 5 días para oxidar cualquier tipo de mercurio a  $\text{Hg}^{+2}$ , para posteriormente cuantificar su cantidad<sup>317</sup>

<sup>315</sup> Burriel, F., op.cit. p. 752 (ver hoja desplegable correspondiente).

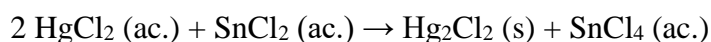
<sup>316</sup> *Ibidem*, p. 122.

<sup>317</sup> Olson, M.L., De Wild, J.F., *Determination of Total Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, WDML SOP001, Revision 4*, 2010, pp. 1-17.

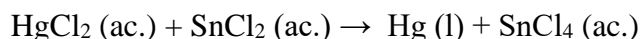
empleando técnicas que pueden ser muy diversas. En vez de Br<sub>2</sub> se puede usar cualquier otro oxidante que transforme todo el mercurio a Hg<sup>+2</sup>, ya esté previamente como Hg<sup>0</sup> o como Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup>, y como el bromo es volátil, su exceso puede eliminarse fácilmente calentando, como he dicho.



Una vez que todo el mercurio se encuentra como Hg<sup>+2</sup> se hace reaccionar con cloruro de estaño (II) hasta que quede como Hg<sup>0</sup>, que se volatiliza y se mide en una espectroscopia de fluorescencia atómica, que es habitual hoy día para minúsculas cantidades de mercurio<sup>318</sup>, como las que se pueden encontrar en el agua que bebemos o en alimentos. No obstante también se puede reducir a Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup>, que se precipitaría como Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de color blanco, siempre que no haya bromuro en la disolución. El bromuro desplazaría al cloruro en el Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> por lo que en vez de calomelanos obtendríamos Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> que se puede filtrar y medir cuantitativamente del mismo modo<sup>319</sup>. En cualquier caso, la obtención de un precipitado gris indicaría que estamos ante una reducción parcial a mercurio metálico, por lo que hay que tener cuidado para que no haya errores de medida. Lo más adecuado es añadir SnCl<sub>2</sub> con prudencia hasta observar que ha precipitado todo el Hg<sup>+2</sup> como Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> blanco y usar métodos gravimétricos entonces. Si se sigue añadiendo SnCl<sub>2</sub> se obtendrá una cierta cantidad de mercurio, que dificultará el cálculo de cuánto mercurio total hay, salvo que se reduzca todo por completo a mercurio metálico.



O también a mercurio metálico, como ya he indicado:



En el libro de F. Burriel Martí<sup>320</sup> se describe la misma reacción pero hace hincapié en que no es muy específica, de hecho precipita también el oro, el telurio y el paladio en forma de precipitados de color negro, si se encuentran en la disolución junto con los cationes de otros metales, con diferentes colores. Lo que proponen los autores es aprovechar que, cuando el Hg<sup>+2</sup> se compleja con I<sup>-1</sup> formando HgI<sub>4</sub><sup>-2</sup> o con SCN<sup>-1</sup>, formando Hg(SCN)<sub>4</sub><sup>-2</sup>, ambos solubles, queda blindado a la reducción con SnCl<sub>2</sub> si el pH de la disolución es moderadamente ácido (se reduciría a pH básico), por lo que precipitarían todos los demás al reducirse con el Sn<sup>+2</sup> pero se mantendría el mercurio protegido, formando el complejo con el yodo o con el tiocianato. Una vez separado el Hg<sup>+2</sup> de los contaminantes, por filtración o centrifugación, se añadiría agua oxigenada al 3% y se calentaría, para eliminar en forma de vapor el I<sub>2</sub> que quedase. Entonces bastaría con volver a repetir el tratamiento con SnCl<sub>2</sub> para precipitar todo el Hg<sup>+2</sup> como Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

---

[https://wi.water.usgs.gov/mercury-lab/forms/hg\\_tsop001\\_rev\\_4.pdf](https://wi.water.usgs.gov/mercury-lab/forms/hg_tsop001_rev_4.pdf)

<sup>318</sup> Obtenido del protocolo: Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, Revision 2, EPA-821-R-05-001, February 2005, p.2.

[https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/method\\_245-7\\_rev\\_2\\_2005.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/method_245-7_rev_2_2005.pdf)

<sup>319</sup> Rich, R., op.cit. p. 303.

<sup>320</sup> Burriel, F., op.cit. p. 446.

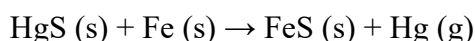


blanco, como  $\text{Hg}^0$  negro, o como una mezcla de los dos, gris. En cualquier caso, la aparición de un precipitado daría la señal de la existencia de mercurio, y su análisis cuantitativo sería factible dependiendo de si se ha reducido todo a una misma valencia.

### **Determinación de $\text{Hg}^{+2}$ en el sulfuro de mercurio (II)**<sup>321</sup>

El cinabrio es la mena más importante de mercurio que existe en la naturaleza, por ello, determinar la cantidad de mercurio que tiene una muestra de ese cinabrio, considerando la presencia promedio de ganga, es importante a la hora de establecer la viabilidad económica de un yacimiento.

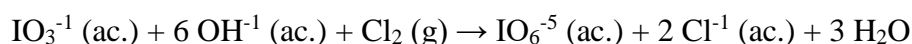
En este caso el polvo de cinabrio se entremezcla bien con polvo de hierro y la mezcla se coloca en un crisol de porcelana, recubierta por una capa de óxido de calcio. El crisol se cierra con una tapadera de oro puro, de manera que todo el mercurio que se libere en forma de vapor, debido a la alta temperatura a la que se da la reacción, se amalgame con el oro de la tapadera, que ha sido pesada de antemano. El aumento de masa de la tapadera coincidirá con el mercurio que contenía la muestra que se ha descompuesto. Posteriormente, para deshacer la amalgama de mercurio y oro basta con calentar la tapa para que el mercurio abandone poco a poco el retículo de oro.



Otra forma de determinar la cantidad de Hg la propone también F. Pino Pérez en esa misma referencia, disolviendo el cinabrio en una disolución concentrada de  $\text{Na}_2\text{S}$  en medio básico lo que permite separar el mercurio del arsénico y del antimonio, con los que a veces se presenta. A pesar de ello este método da problemas porque un posible sulfuro de estaño (II), en el caso de que hubiera estaño en la muestra, también precipitaría y podría dar un valor de contenido en mercurio mayor del verdadero. Para evitar esto último, tras la disolución y el filtrado de la muestra molida de cinabrio, se trata con nitrato de amonio, que hace que vuelva a precipitar con alto grado de pureza, aunque deba lavarse con una mezcla de agua saturada en gas sulfhídrico, y también con alcohol, sulfuro de carbono y éter. Finalmente se puede secar a una temperatura de  $105^\circ\text{C}$  hasta que su peso sea invariable, y a partir de ahí se puede obtener la riqueza de mercurio en la muestra inicial de cinabrio.

### **Determinación de mercurio como $\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$**

El  $\text{Hg}^{+2}$  precipita con el anión ortoperiodato  $\text{IO}_6^{-5}$  que se puede sintetizar a partir de un yodato en medio alcalino, que se reduce mediante  $\text{Cl}_2$  a ortoperiodato<sup>322</sup>.



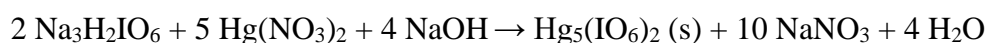
El libro de Pino Pérez, en la misma referencia y página del punto anterior, indica que el ortoperiodato (probablemente como  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ ) se añade en exceso y en medio

---

<sup>321</sup> Pino Pérez, F., Cano Pavón, J.M., Gravimetrías y Métodos Analíticos de Separación, Universidad de Sevilla, Sevilla, 1977, pp. 88-89.

<sup>322</sup> Greenwood, N.N., Earnshaw, A., op.cit. p. 1022.

básico a la disolución del  $\text{Hg}^{+2}$ , que está en menor proporción y en medio ácido. Se calienta hasta que se forma el  $\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$  que precipita en forma de sustancia de color blanco.



El precipitado de ortoperiodato de mercurio (II) se lava con agua caliente y se seca a  $100^\circ\text{C}$  hasta que el peso sea constante. La reacción del  $\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$  con yoduro hace que se forme  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  que es soluble, y además produce paralelamente  $\text{I}_2$ , que queda en disolución y puede valorarse con tiosulfato, lo que permite calcular de forma indirecta la cantidad de mercurio que había en la muestra a través de una volumetría de yodo.



## 7. LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DEL Hg

### CON EL MERCURIO (I)<sup>323</sup>

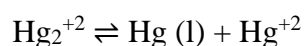
A lo largo de las páginas anteriores hemos visto bastantes compuestos de coordinación del mercurio en los que hay ligandos que ceden parte de su densidad electrónica a los orbitales vacíos del mercurio, formando enlaces de tipo dativo con el metal, que es el enfoque para los compuestos de coordinación que tienen tanto la Teoría de Enlace de Valencia como la Teoría de Orbitales Moleculares, sin olvidar que la Teoría del Campo del Cristal o la del Campo del Ligando, tienen un enfoque iónico de este mismo enlace de coordinación. Ejemplos que han aparecido ya de estos compuestos de coordinación son los derivados de los halógenos, los compuestos nitrogenados, así como muchos aniones oxoácidos que enlazan con el mercurio por cesión de electrones (y por interacción electrostática, claro). Desde la perspectiva de la TOM y de la TEV la clave para considerar que nos encontramos ante un compuesto de coordinación es precisamente el hecho de que el compuesto sea principalmente covalente, que puedan definirse enlaces deslocalizados o de tipo dativo entre los ligandos y el metal.

Se puede entender que el  $\text{Hg}_2^{+2}$  no va a generar muchos complejos de coordinación dado que sus orbitales ya están participando de un enlace covalente con el átomo de mercurio con el que forma el dímero. En los compuestos de tipo  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ , que tienen un enlace mayoritariamente iónico entre las tres unidades constitutivas del compuesto  $[\text{X}^{-1}][\text{Hg}_2^{+2}][\text{X}^{-1}]$  se aprecia no obstante una disminución en la fuerza del enlace metal-metal a medida que hay una mayor semejanza entre los orbitales atómicos del mercurio y los del ligando, algo que favorece una interacción de mayor covalencia en el enlace  $[\text{Hg}_2^{+2}][\text{X}^{-1}]$ , con un aumento de la interacción dirigida en  $\text{Hg}-\text{X}$ , lo que provoca la disminución de la densidad electrónica en la unidad de dimercurio y en la fuerza de ese enlace, con el consiguiente alargamiento de la distancia  $\text{Hg}-\text{Hg}$ . Es una de las razones por la que la esta distancia  $\text{Hg}-\text{Hg}$  es mayor en el  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  que en los

---

<sup>323</sup> Cotton, F.A., Wilkinson, G., op.cit. p. 723.

compuestos análogos del resto de halógenos. Sin embargo, a pesar de esta leve tendencia al aumento de la covalencia a medida que hay una mayor similitud en la energía, tamaño y simetría de los orbitales del ligando y del mercurio, en el caso del  $\text{Hg}_2^{+2}$  los compuestos son mayoritariamente iónicos. Además de esa escasa tendencia del  $\text{Hg}_2^{+2}$  a formar enlaces coordinados, tenemos que recordar que desproporciona rápidamente en presencia de ligandos que son buenos donadores de electrones y que forman a su vez complejos de coordinación estables con el  $\text{Hg}^{+2}$ . Al estar el  $\text{Hg}_2^{+2}$  en equilibrio con el  $\text{Hg}^{+2}$  en la desproporción, basta que un ligando compleje al mercurio (II) para que el equilibrio se desplace a la derecha. Un equilibrio que, como hemos visto anteriormente no es termodinámicamente favorable, aunque es cierto que su potencial resultante queda muy poco por debajo del cero.



En este sentido solo los ligandos que cedan electrones con mayor dificultad, es decir que sean menos básicos, podrán formar complejos de coordinación con el mercurio (I), debido a que no enlazarán bien con el  $\text{Hg}^{+2}$ , que exige esa covalencia. Así encontramos, siguiendo el libro de Cotton, el complejo con la anilina  $[\text{Hg}_2(\Phi\text{NH}_2)]^{+2}$  donde  $\Phi$  representa al grupo arilo del benceno (que restringe la basicidad de la amina por efecto mesómero) y el complejo con el ligando bidentado de la 1,10-fenantrolina. Incluso se pueden considerar todos aquellos ligandos que participan en el enlace con una componente fuertemente iónica, sin que eso impida que haya cierta covalencia, y que debido a ese enlace iónico no van a coordinarse plenamente con el  $\text{Hg}^{+2}$ , que tiende a formar enlaces de carácter primordialmente covalente, o que al menos mantiene con estos ligandos una interacción lábil que no provoca la dismutación del  $\text{Hg}_2^{+2}$ , al permanecer libre una concentración suficientemente alta de  $\text{Hg}^{+2}$  en el medio. Es por ello por lo que compuestos de coordinación formados entre el  $\text{Hg}_2^{+2}$  y ligandos como el oxalato  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ , el succinato  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{-2}$ , el pirofosfato  $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$  y el tripolifosfato  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{-5}$ , están a caballo entre las sales meramente iónicas y los compuestos de coordinación con enlaces dativos, pero son lo suficientemente covalentes como para que se les haya podido medir una constante de estabilidad a todos ellos. En los casos anteriores el carbono, el nitrógeno o el fósforo se unen directamente al mercurio, sin embargo también podemos encontrar ligandos en los que es el oxígeno el que se une a uno de los mercurios del dímero  $\text{Hg}_2^{+2}$ , siempre y cuando no ceda electrones con demasiada facilidad (por lo que debe estar unido a algún grupo que retire densidad electrónica, como es un grupo arilo, por resonancia, u otros por efecto inductivo negativo), para evitar así la desproporción del mercurio (I). En este sentido tenemos complejos del tipo  $[\text{Hg}_2(\text{OP}\Phi_3)_6]^{+2}$  que completan el abanico de complejos del mercurio monovalente. Para más detalles acerca de esos compuestos se puede consultar el artículo de Potts y Allred<sup>324</sup>, donde se analiza la estabilidad de muchos de ellos, situando sus ligandos en la serie espectroquímica, aunque aquí no haya estabilización del campo del ligando al tener el mercurio todos los orbitales d llenos, por lo que quizás sería también muy

<sup>324</sup> Potts, R.A., Allred, A.L., *Mercury (I) Complexes, Inorganic Chemistry*, 5, 6, 1966, pp. 1066-1071.  
<https://doi.org/10.1021/ic50040a023>

interesante hoy día hacer otro tanto según la serie nefelauxética, que implica la existencia de cierta covalencia en los compuestos.

En todos los casos anteriores, acomodándose a esta doble naturaleza del enlace, encontramos estructuras bicoordinadas y lineales, L–Hg–Hg–L, donde L es el ligando y que son compatibles para ambas interacciones, la iónica y la covalente<sup>325</sup>.

#### CON EL MERCURIO (II)<sup>326</sup>

Por tanto los compuestos de coordinación del mercurio son básicamente los compuestos del Hg<sup>+2</sup> donde el ligando cede formalmente un par de electrones a algún orbital vacío del mercurio. La disponibilidad de esos orbitales vacíos supone otro elemento de interés desde el punto de vista teórico, como ya hemos visto al principio de este libro, abriendo la posibilidad a que sean orbitales del 6p, híbridos de tipo 6sp<sup>n</sup> o incluso híbridos donde participen orbitales llenos del 5d, adaptándose a la geometría de la molécula. En este apartado me propongo simplemente repasar cuáles son las características más habituales de esos compuestos de coordinación del mercurio, sin entrar de lleno en una química que, debido a la naturaleza de muchos de los ligandos, se escapa a mi propósito.

El mercurio tiene una particular facilidad para interactuar con ligandos que tienen un átomo de nitrógeno, de azufre o de fósforo, y en gran medida presenta mayor afinidad con estos elementos que el resto de los cationes divalentes de los metales de transición, que también generan compuestos de coordinación<sup>327</sup>. Estos compuestos de coordinación se caracterizan por la altísima velocidad de intercambio de los ligandos, un fenómeno que puede limitarse a través de la formación de quelatos con ligandos polidentados o estéricamente más exigentes. El mercurio como ácido de Lewis blando tiene orbitales que son muy polarizables y que se deforman con facilidad, algo que facilita mucho el intercambio de ligandos y que explica esa extraordinaria velocidad de intercambio de ligandos, sobre todo cuando estos son pequeños o están unidos a través de una base blanda.

La química de coordinación del mercurio (II) es muy variada y ofrece multitud de ejemplos en los que el mercurio se enlaza a ligandos de forma individual, o a través de puentes, enriqueciendo por tanto el espectro de una química que por su nivel no forma parte del objetivo de este libro. A modo de resumen elemental diré que las coordinaciones más habituales para estos complejos de mercurio (II) son la de dos y la de cuatro, por lo que suelen ser complejos bicoordinados lineales o tetracoordinados tetraédricos, siendo el número de coordinación seis mucho menos habitual así como sus complejos octaédricos. En general podemos dividir la química de coordinación del mercurio, de una forma no comprehensiva, en tres grandes grupos: a) complejos de

---

<sup>325</sup> Bebout, D.C., *Mercury: Inorganic & Coordination Chemistry*, basado en parte en el artículo *Mercury: Inorganic & Coordination Chemistry* de Gregory J. Grant que apareció en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Primera Edición, 2011. doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0124

<sup>326</sup> Cotton, F.A., Wilkinson, G., op.cit. p. 733.

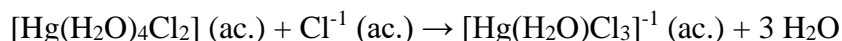
<sup>327</sup> Bebout, D.C., op.cit.

halógenos y pseudohalógenos; b) complejos de oxoiones; c) complejos con ligandos de fósforo, azufre y nitrógeno; d) complejos con otros metales.

### Los complejos de coordinación del Hg<sup>+2</sup> con halógenos y pseudohalógenos

A lo largo de los puntos anteriores ya han aparecido muchos complejos de coordinación de este tipo en los que no he comentado nada sobre la estructura, debido al carácter básico del texto. El Hg<sup>+2</sup> forma un complejo de coordinación con el agua con seis moléculas alrededor, hexacoordinado por tanto, pero eso cambia con los halógenos y con los pseudohalógenos, donde se prefiere una coordinación tetraédrica<sup>328</sup>, que es la que encontramos en la mayoría de los complejos de este grupo. A medida que aumenta el número de halógenos en la molécula se tiende al número de coordinación cuatro, por lo que las moléculas de agua salen o entran de la esfera para ajustarse a la nueva estructura, que depende de la concentración de halogenuro en el medio, de la misma manera que entran para completar la esfera de coordinación del complejo en el caso de que el número de halógenos sea menor de tres, que es cuando parece primar la forma octaédrica. Los cambios en la serie de diferentes complejos se puede seguir contando el número de ligandos totales y de cada tipo que hay: [Hg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup>, [Hg(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]<sup>-1</sup>, Hg(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, [Hg(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>3</sub>]<sup>-1</sup>, [HgCl<sub>4</sub>]<sup>-2</sup>.

Un ejemplo de ese cambio de coordinación ligado al número de halógenos es:



En otros complejos de coordinación con tres átomos de cloro y sin una molécula de agua como cuarto ligando se tienen estructuras planas triangulares que, según el caso, pueden estar más o menos distorsionadas hasta formar estructuras cercanas a la T<sup>329</sup> mientras que en otros se fuerza una pentacoordinación, con dos moléculas de agua en posición axial, aunque por la Regla de Bent se hubiera esperado justo lo contrario, con los cloruros en posición axial.

Una variante significativa dentro de este grupo la ofrece el ligando tiocianato, con el que, si bien el Hg<sup>+2</sup> forma el complejo neutro bicoordinado simple Hg(SCN)<sub>2</sub> así como otros aniones hasta el [Hg(SCN)<sub>4</sub>]<sup>-2</sup>, también forma estructuras más complejas y variadas, y que cito aquí solamente a modo de ejemplos pintorescos de la química del mercurio. Entre ellas se encuentran los polímeros derivados formalmente de [Hg(SCN)<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> como el [Hg<sub>2</sub>(μ-bpdh)(μ-SCN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>[Hg<sub>2</sub>(μ-bpdh)(μ-SCN)<sub>4</sub>]<sub>2n</sub> donde bpdh es el ligando 2,5-bis(3-piridil)-3,4-diaza-2,4-hexadieno, que muestra la facilidad con la que el mercurio (II) genera todo tipo de estructuras<sup>330</sup>, desde simples aniones de coordinación, hasta redes poliméricas más o menos complejas. De la misma manera puede formar metalociclos como ocurre en el [Hg(bpp)(SCN)<sub>2</sub>] donde bpp es el 1,3-

<sup>328</sup> López Gutiérrez, J., *et al.*, *op.cit.*, p. 290.

<sup>329</sup> Nockermann, P., Meyer, G., *Two mercuric ammoniates: [Hg(NH<sub>3</sub>)(2)][HgCl<sub>3</sub>](2) and [Hg(NH<sub>3</sub>)(4)](ClO<sub>4</sub>)(2)*, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie*, 629, 1, 2003, pp. 123-128.

<sup>330</sup> Mahmoudi, G., Morsali, A., *Novel rare case of 2D + 1D = 2D polycatenation Hg(II) coordination polymer*, *CrystEngComm*, 11, 2009, pp. 50-51. doi.org/10.1039/B813701N

di(4-piridil)propano y está coordinado como ligando bidentado al mercurio formando un metalociclo de ocho miembros<sup>331</sup>. Es cierto que estos complejos, debido a los ligandos nitrogenados, se podrían clasificar y tratar dentro del apartado correspondiente, pero he preferido interpretarlos como derivados formales del tetratiocianomercuriato (II). Este tipo de estructuras no son exclusivas de los complejos tiocianomercuriados y pueden encontrarse otras semejantes en mayor o menor grado con otros ligandos de este grupo, como el *trans*-[HgCl<sub>2</sub>(diox)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> por ejemplo, donde cada ligando 1,4-dioxano o diox está conectado con dos átomos de mercurio (II) diferentes, pertenecientes a monómeros distintos del polímero. Los análogos de Br y I también existen, con variaciones significativas en el caso del compuesto de yodo, cuya red pasa de ser bidimensional a tridimensional<sup>332</sup>. Son meros ejemplos, aunque muy interesantes, entre las decenas que he encontrado en los repositorios, mientras me informaba sobre este tipo de compuestos.

### Compuestos de coordinación con oxoiones

Muchos de estos compuestos de coordinación del Hg<sup>+2</sup> tienen también ligandos de tipo halógeno o pseudohalógeno, sin embargo se caracterizan por la presencia de ligandos con oxígeno, como base de Pearson, ligandos específicamente inorgánicos, que son pequeños, simples y que conllevan un cierto grado de enlace de carácter iónico, debido a que también funcionan como aniones, aunque el grado de disociación sea pequeño y el compuesto se comporte como un verdadero complejo de coordinación. Entre ellos, y siguiendo el libro de Cotton y Wilkinson tenemos el ligando sulfito SO<sub>3</sub><sup>-2</sup> en el [Hg(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-2</sup>, el ligando «oxo» O<sup>-2</sup> en el [Hg(ox)<sub>2</sub>]<sup>-2</sup>, el nitrito NO<sub>2</sub><sup>-1</sup> en el [Hg(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-2</sup>, así como el ligando «ac» o CH<sub>3</sub>COO<sup>-1</sup> en el [Hg(ac)<sub>2</sub>] que usualmente he escrito Hg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. La química de estos complejos puede ser también bastante rica en estructuras y así encontramos cadenas de polifosfatos en el polifosfato de mercurio (II) cuya fórmula base es Hg(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y cuyas unidades se encuentran unidas compartiendo dos oxígenos<sup>333</sup>. Se han sintetizado series de diversos acetatos de mercurio (II) con la idea de utilizarlos como aditivos en lubricantes, pero resulta particularmente de interés la diversidad de los mismos y la posibilidad de crear dímeros con los átomos de mercurio, enlazados entre sí a través de puentes de acetato, con ligandos trifenilfosfina completando la coordinación de cada uno de los metales<sup>334</sup> de manera independiente. La posibilidad de establecer puentes entre diferentes átomos de mercurio hace que la diversidad de complejos aumente mucho, sobre todo si tenemos en cuenta un aumento en el número de coordinación.

---

<sup>331</sup> Lalegani, A., et al., *Syntheses and structural characterization of mercury (II) coordination polymers with neutral bidentate flexible pyrazole-based ligands*, *Journal of Molecular Structure*, 1108, 2016, p. 288-293. Doi: 10.1016/j.molstruc.2015.12.017.

<sup>332</sup> Crochet, A., Fromm, K.M., *Coordination Networks of Mercury(II) Halides and Polyether Ligand*, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie*, 637, 14-15, 2011, pp. 2089-2092.

<sup>333</sup> Weil, M., Glaum, R., *Mercury(II) polyphosphate, Hg(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 56, (Pt 2), 2, 2000, pp. 133-135. DOI:10.1107/S0108270199014067

<sup>334</sup> Dec, S., *The synthesis and Evaluation of mercurial (II) acetates and related triphenyl phosphine complexes as high-temperature lubricant additives*, *Air Force Materials Laboratory, Patterson Air Force Base, Ohio*, 1963. <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA375181.pdf>

Un resumen sobre la estructura y el enlace en algunos de estos oxoderivados, en particular los del  $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_4]^{-2}$ ,  $\text{Hg}(\text{py})_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^{-2}$  y  $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{-2}$  podemos encontrarlos en el artículo de J. I. Bullock y D. G. Tuck<sup>335</sup>.

### Complejos de coordinación del $\text{Hg}^{+2}$ con el P, el S y el N

Es el grupo principal de complejos de coordinación, debido a la facilidad con la que el  $\text{Hg}^{+2}$  forma enlaces con estos tres elementos no metálicos. De entre todos los cationes divalentes el mercurio es el que tiene una mayor afinidad por estos tres átomos y eso se nota en la diversidad de complejos que forma con sus ligandos, uniéndose a cada uno de ellos a través de estos elementos.

Entre los complejos con el fósforo destacan los que se forman con fosfinas (los actuales fosfanos) o con derivados de fosfinas secundarias y terciarias, cuyos radicales alquílicos o arílicos otorgan una extraordinaria versatilidad a estos compuestos. A modo de ejemplo señalo la familia de  $[\text{HgX}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3\}_m]$  donde X puede ser Cl, Br o I, y  $m = 1$  o  $2$  y el ligando tris(cianoetil)fosfina no es sino uno de tantos ligandos coordinados a través del fósforo<sup>336</sup>. Complejos con el ligando trifenilfosfina, de gran importancia estérica, son también de los más usuales en la química de coordinación de cualquier metal pesado, y por tanto característicos de la química de coordinación del mercurio (II). Un simple ejemplo de ello es el  $[\text{Hg}(\text{PPh}_3)(\text{bzthztH})(\text{bzthztH})\text{Cl}]$ , donde el bzthztH es el anión de la benzotiazol-2-tiona o 2-mercaptobenzotiazol, que nos sirve para conectar con el azufre, el siguiente elemento con el que el mercurio se coordina con gran facilidad<sup>337</sup>. Estas fosfinas terciarias complejan bien al  $\text{Hg}^{+2}$  junto con los halogenuros, generando estructuras monoméricas de tipo  $[\text{HgX}_2(\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3)_2]$  que pueden polimerizarse a través de los átomos de halógeno, que actúan a modo de puente, compartiéndose de dos en dos. Estructuras análogas se dan con otros ligandos neutros de tipo mercapto  $\text{HgX}_2(\text{SR}_1\text{R}_2)_2$ , generando cadenas que son muy habituales en el caso del  $\text{Hg}^{+2}$ .

Los complejos del mercurio (II) con el azufre son también muy abundantes, sobre todo con ligandos formados a partir de tioles o mercaptanos de tipo  $\text{R-SH}$  que guardan gran similitud con los alcoholes. De esta manera se pueden calcular las constantes de formación de complejos para muchos derivados  $\text{Hg}(\text{SR})_2$  donde R es un alquilo o un arilo y el enlace entre el mercurio y el azufre es un enlace covalente.

---

<sup>335</sup> Bullock, J.I., Tuck, D.G., *Some Oxyanion Complexes of Mercury (II)*, *Journal of the Chemical Society*, 1965, pp. 1877-1881.

<sup>336</sup> Bell, N.A., Goldstein, M., March, L.A., Nowell, I.W., *Mercury(II) halide complexes of tertiary phosphines. Part 9. Study of the tris(2-cyanoethyl)phosphine complexes  $[\text{HgX}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3\}_m]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ , or  $\text{I}$ ;  $m = 1$  or  $2$ ): crystal structures of  $[\text{HgBr}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3\}_2] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$  and  $[\{\text{HgCl}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3\}_n]$* , *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 8, 1984, pp. 1621-1624, doi.org/10.1039/DT9840001621.

<sup>337</sup> Hadjikakou, S.K., Kubicki, M., *Synthesis, characterisation and study of mercury(II) chloride complexes with triphenylphosphine and heterocyclic thiones. The crystal structures of  $[(\text{benzothiazole-2-thionato})(\text{benzothiazole-2-thione})(\text{bis-triphenylphosphine}) \text{chloro mercury(II)}]$  and  $[(\mu_2\text{-dichloro})\{\{\text{bis-pyrimidine-2-thionato}\}\text{mercury(II)}\}\{\{\text{bis-triphenylphosphine}\}\text{mercury(II)}\}]$  at 100 K*, *Polyhedron*, 19, 20-21, 2000, pp. 2231-2236.

También hay ejemplos, en la misma referencia, de complejos con alquilos diferentes  $(R_1S)Hg(SR_2)$  que son igualmente estables<sup>338</sup>. Los complejos de azufre tienen además una importancia biológica indiscutible a causa de los enlaces que se establecen entre el mercurio y estructuras biológicamente activas con azufre, como la del aminoácido cisteína<sup>339</sup>, con el que forma varios complejos estables del tipo  $[Hg(Cys)_n]$  con  $n = 2, 3$  o  $4$ , donde la cisteína puede enlazar a través del S o del N, y que a pH básico genera tetratiolatos que enlazan a través del S en forma de  $[Hg(S\text{-Cisteinato})_4]^{-6}$  de gran importancia biológica en la bioabsorción del mercurio y su acumulación en el organismo<sup>340</sup>. En el libro de Cotton cita brevemente un complejo con el ligando ditiocarbamato, el  $Hg(S_2CNEt_2)_2$  que presenta dos formas, una de ellas polimérica y otra de estructura helicoidal. La extraordinaria facilidad con la que el  $Hg^{+2}$  enlaza con el S permite una infinidad de complejos de todo tipo, desde sencillos enlaces tiólicos, como los que he señalado, hasta enlaces con estructuras complicadas de carácter orgánico o biológico, de las que he puesto anteriormente meras muestras. El polímero complejo con el ligando 4-metil-1,2,4-triazol-3-tiol «Hmptrz»  $[Hg(\mu\text{-mptrz})_2]_n$  es otro ejemplo más de esta singular capacidad del  $Hg^{+2}$  para enlazar con el S de forma estable y diversa<sup>341</sup>. Esta diversidad se manifiesta igualmente con los ligandos nitrogenados, con los que el  $Hg^{+2}$  presenta una química abundante y llena de estructuras de todo tipo, donde aparecen monómeros, dímeros o polímeros en gran cantidad, siendo lo suficientemente estables como para caracterizar toda la química de coordinación del mercurio.

Los complejos del mercurio (II) con ligandos nitrogenados son los más numerosos y característicos de este metal, debido a la singular estabilidad del enlace Hg–N. El  $Hg^{+2}$  forma enlaces dativos ya sea con moléculas pequeñas, como ocurre con el amoníaco, o con ligandos de gran tamaño. Existen multitud de estudios que describen la síntesis, la reacción y el enlace existente entre el  $Hg^{+2}$  y ligandos con nitrógenos buenos donadores de electrones. Así tenemos toda una serie de compuestos aminados monodentados, de aminas con actividad biológica, como la D-anfetamina o la efedrina, que se unen siguiendo el esquema tradicional  $[HgL_2Cl_2]$  a un mercurio con coordinación tetraédrica<sup>342</sup>. No obstante si el ligando es muy voluminoso el número de coordinación baja a tres, como parece que ocurre con el ligando N-metilnicotinamida cuando se une al  $Hg^{+2}$  sin dimerización, aunque estos impedimentos estéricos parecen minimizarse en

<sup>338</sup> Liem-Nguyen, V., Skyllberg, U., Nam, K., Björn, E., *Thermodynamic stability of mercury(II) complexes formed with environmentally relevant low-molecular-mass thiols studied by competing ligand exchange and density functional theory*, *Environmental Chemistry*, 14, 4, 2017, pp. 243-253.  
<https://pub.epsilon.slu.se/14887/>

<sup>339</sup> Jalilehvand, F., Leung, B.O., Izadifard, M., Damian, E., *Mercury(II) Cysteine Complexes in Alkaline Aqueous Solution*, *Inorg. Chem.*, 45, 1, 2006, pp. 66-73. doi.org/10.1021/ic0508932

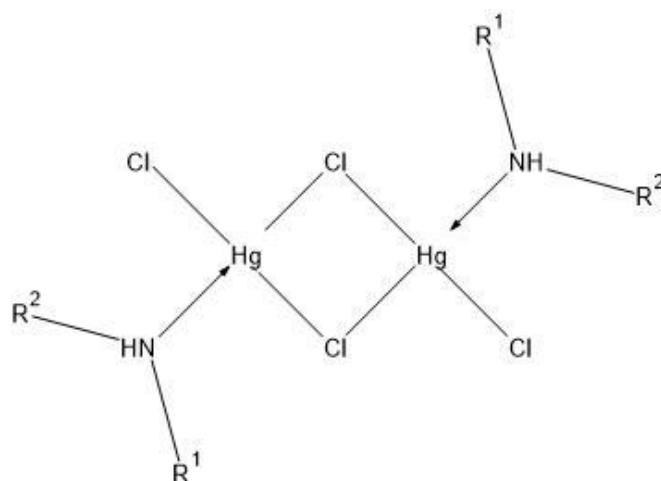
<sup>340</sup> Warner, T., Jalilehvand, F., *Formation of Hg(II) Tetrathiolate Complexes with Cysteine at Neutral pH*, *Can J Chem*, 94, 4, 2016, pp. 373-379. doi: 10.1139/cjc-2015-0375.

<sup>341</sup> Taheriha, M., Ghadermazi, M., Amani, V., *Dimeric and polymeric mercury(II) complexes containing 4-methyl-1,2,4-triazole-3-thiol ligand: X-ray studies, spectroscopic characterization, and thermal analyses*, *Chemical Monthly*, 146, 2015, pp. 559-569.

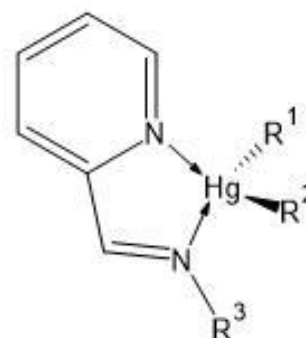
<sup>342</sup> Misra, C.H., Parmar, S.S., Shukla, S.N., *Studies on complex compounds. V. Coordination compounds of mercury and biologically active amines*, *Canadian Journal of Chemistry*, 46, 1967, pp. 2685-2691.  
<https://cdnsiencepub.com/doi/pdf/10.1139/v68-442>



las estructuras diméricas, tan típicas del mercurio (II)<sup>343</sup>, donde los haluros funcionan como puentes. Hemos visto estructuras de este tipo de forma habitual, en dímeros y trímeros de haluros de mercurio (II), con mercaptanos (dímero) y fosfinas (trímero) en vez del ligando nitrogenado y con los halógenos siendo compartidos por los átomos del metal, formando puentes. Un ejemplo de estructuras con puentes es la del  $[\text{Hg}_2(\text{NHR}_1\text{R}_2)_2\text{Cl}_2]$  en la que los átomos de cloruro pueden ser sustituidos por Br, I, CN o SCN sin que cambie la disposición de los grupos. En la estructura que yo he representado más abajo, y que es un complejo dímero real, la amina secundaria genérica está sustituyendo al ligando N-metilnicotinamida. De cualquier forma ésta es una estructura tipo, de la que pueden encontrarse numerosos ejemplos con variaciones de todo tipo, como el número de átomos de mercurio, el halógeno puente y, sobre todo, el tipo de amina que se une al mercurio, que puede tener uno, dos o tres sustituyentes de tipo alquílico.



Complejos semejantes pero bidentados los hay en gran cantidad, como aquellos en los que el ligando es una imina o particularmente una base de Schiff, en la que el mercurio sigue tetracoordinado y con una configuración tetraédrica, manteniendo la estructura base con dos cloros coordinados  $[\text{HgLCl}_2]$ , en muchos casos incluso con ligandos quirales. En la figura, un organometálico de mercurio, que he tomado del artículo de Guadalupe Hernández, como un ejemplo cualquiera de estos ligandos bidentados, se puede ver la coordinación tetraédrica del  $\text{Hg}$ <sup>344</sup>.



<sup>343</sup> Ahuja, S., Yadava, C.L., Tripathi, S., *Some neutral three-coordinate complexes of mercury(II) halides and pseudohalides with N-methylnicotinamide*, *Proc. Indian Acad. So. (Chem. Sei.)*, 101, 6, 1989, pp. 449-454. <https://www.ias.ac.in/article/fulltext/jcsc/101/06/0449-0454>.

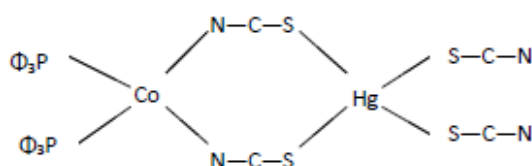
<sup>344</sup> Hernández, G., *et al.*, *Crystal structures of three mercury(II) complexes  $[\text{HgCl}_2\text{L}]$  where L is a bidentate chiral imine ligand*, *Acta Crystallogr aphica Section E, Crystallographic Communications*, 71, 12, 2015, pp. 1462-1466. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4719814/>

Tras esta sección con la que solo pretendo dar una cierta idea de la riqueza de la química de coordinación del mercurio (II) con el nitrógeno, y en la que hubiera podido añadir complejos con ligandos piridínicos con hidrazona<sup>345</sup> o fenantrolina<sup>346</sup>, o incluso con la propia guanidina<sup>347</sup>, entre otros, o comentar de nuevo la tan traída base de Millon, que ya ha aparecido anteriormente, comentaré con brevedad algunos de los complejos que forma el mercurio con otros metales, que a su vez tienen su propia esfera de coordinación, siguiendo el esquema del libro de Cotton.

### Complejos del mercurio con otros metales, conectados por puentes

Además de los complejos de coordinación tradicionales hay toda una serie de complejos «mixtos» en los que el Hg está conectado a otro metal diferente a través de un puente. En realidad son compuestos semejantes a los anteriores, donde debido a la facilidad de coordinación de los ligandos, ya sean bidentados, polidentados, o simplemente haluros que funcionan muy bien como puentes, se forman estructuras híbridas en las que se enlazan complejos de coordinación que pueden formar dímeros o polímeros consigo mismos.

Entre todos los que existen he elegido un ejemplo de cobalto y mercurio. Ambos metales aparecen juntos en enlaces metal-metal y en enlaces puente de este tipo. La coordinación que suelen tener es tetraédrica para el metal central de cada complejo, además de mantener una cierta simetría en los puentes, que es lo que verdaderamente da estabilidad al conjunto. El compuesto formado por Hg y Co fue introducido por los autores del artículo de referencia como  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{P}\Phi_3$  con dos trifenilfosfinas y cuatro tiocianatos. La estructura del mismo se resolvió de modo que ambos metales estaban tetracoordinados, con simetría derivada del tetraedro y unidos a través de puentes de tiocianato, donde el mercurio se une al azufre y el cobalto al nitrógeno. La estructura la tomo directamente de su interesantísimo artículo<sup>348</sup>:



<sup>345</sup> Masoumi, A., et al., *Structural diversity in mercury(II) coordination complexes with asymmetrical hydrazone-based ligands derived from pyridine*, *Journal of Molecular Structure*, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.02.016>.

<sup>346</sup> Malakooti, E., Sheshmani, S., *Synthesis and Characterization of Mercury(II) Complexes Containing 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline by Sonochemical Method*, *Journal of Chemistry*, 2013, [doi.org/10.1155/2013/560983](https://doi.org/10.1155/2013/560983). <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2013/560983/>

<sup>347</sup> Wirth, T.H., Davidson, N., *Mercury(II) Complexes of Guanidine and Ammonia, and a General Discussion of the Complexing of Mercury(II) by Nitrogen Bases*, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 20, 1964, pp. 4325–4329. [doi.org/10.1021/ja01074a018](https://doi.org/10.1021/ja01074a018).

<sup>348</sup> Makhija, R., Pazdernik, L., Rivest, R., *Cobalt (II) Mercury Tetrathiocyanate Complexes with Lewis Bases*, *Canadian Journal of Chemistry*, 51, 3, 1972, pp. 438-447. DOI:10.1139/v73-065. <https://cdnsiencepub.com/doi/pdf/10.1139/v73-065>

Estructuras semejantes a la anterior la presentan otros compuestos del mercurio con metales como el Ni, como en el  $[\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot (\text{L-L})_2]$  donde la estructura L—L es un ligando bidentado del tipo etilendiamina, que compleja dos a dos al níquel octaédrico, de manera que forma un plano de simetría que divide a la molécula del níquel en dos mitades iguales, por lo que es el único estereoisómero no quiral, dejando a uno y otro lado de ese plano las posiciones en las se colocan los tiocianatos, que sirven de puente y conectan un tetraedro de Hg con otro, dejando en medio al complejo octaédrico de Ni, formando así una cadena infinita. Como en el ejemplo de antes la unión de los tiocianatos que hacen de puente se lleva a cabo con el N unido al Ni mientras que el S se une al Hg<sup>349</sup>. Hay otras muchas formas parecidas con Mo y con otros metales, como muestran las anteriores referencias.

### Complejos con otros metales con enlace metal-metal

En el libro de Cotton y Wilkinson se indica que el mercurio enlaza fácilmente con otros metales, estableciendo enlaces M—Hg y M—Hg—M que suelen ser lineales y acomodarse con la descripción de un estado de oxidación +2 para el mercurio. Debido al carácter liviano de este libro no voy a abundar sobre las diferentes posibilidades de la química del Hg<sup>+2</sup> que son verdaderamente interesantes, dado que además de formar enlaces directos con uno o dos metales, puede enlazar consigo mismo hasta formar clústeres de bastantes átomos, siendo el Hg<sub>13</sub> icosaédrico<sup>350</sup>, uno de los más estudiados junto al Hg<sub>19</sub> y otros heteronucleares como el Hg<sub>12</sub>Ag que se han investigado desde hace ya muchos años. Hoy día se está completando el estudio de los clústeres Hg<sub>n</sub> que van desde el n = 7 al n = 14, que permitirán comprender mejor el enlace en estas estructuras, aunque parece descartarse para ellas el enlace a larga distancia de tipo Van der Waals, que en el mercurio siempre hay que tener en cuenta<sup>351</sup>.

Dejando a un lado los enlaces Hg—Hg que ya hemos comentado brevemente en este libro al analizar el miembro menor del grupo, el dímero Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup>, citaré tan solo algunos ejemplos de complejos de coordinación donde el mercurio enlaza directamente con otros metales. El libro de Cotton y Wilkinson nos ofrece interesantes ejemplos con el hierro, el rodio, el cobalto y con el molibdeno, muchos de ellos son casos donde los carbonilos aparecen como ligandos, como en el llamativo H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>—Hg—Co(CO)<sub>4</sub> en el que el mercurio hace de puente entre dos complejos de carbonilos metálicos. Se han encontrado complejos de coordinación del mercurio con la mayoría de los metales de transición<sup>352</sup> con enlaces directos, como sucede con Cr, Mn, Fe, Co, Mo, Rh, Ir, Pt y Au, entre otros que no considero, por no hacer demasiado prolijo el texto. En el libro de

---

<sup>349</sup> Tigeras-Sánchez, M-P., Complejos de tiocianatos dobles de Zn (II)-Hg (II) y de Ni (II)-Hg (II) con ligandos quelantes N,N dados, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1985, p. 143. <https://eprints.ucm.es/id/eprint/53194/1/5309867562.pdf>

<sup>350</sup> Ohnishi, S., Ishii, Y., *Electronic structures of mercury clusters*, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 26, 1993, pp. 143-145.

<sup>351</sup> Hartke, B., Flad, H.J., Dolg, M., *Structures of mercury clusters in a quantum-empirical hybrid model*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, 2001, pp. 5121-5129. doi.org/10.1039/B105207C

<sup>352</sup> Abel, E.W., Stone, F.G.A., Wilkinson, G., *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Volumen 10, *Heteronuclear Metal-Metal bonds*, Pergamon, Oxford, 1995.

la referencia anterior<sup>353</sup> podemos encontrar algunos complejos verdaderamente llamativos, como los clústeres del Ru o del Os, en los que se integra el Hg, siempre con carbonilos como ligandos estabilizantes, con la fórmula  $[\text{Hg}_3\text{M}_{18}(\text{CO})_{42}(\mu\text{-C})_2]^{-2}$ , en verdad aparatosa.

Muchos de estos compuestos entran ya de lleno en el campo de la Química Organometálica, usando ligandos orgánicos con enlaces completamente atípicos dentro de lo que es la Química de Coordinación, por lo que a los más habituales carbonilos y fosfinas, se le unen los ciclopentadienilos, olefinas y compuestos orgánicos nucleófilos, capaces de establecer enlaces con los metales de transición a través de estrategias menos convencionales, para las que la Teoría de Orbitales Moleculares da la mejor respuesta.

## 8. LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DEL Hg<sup>354</sup>

### PARA EL MERCURIO (I)

Prácticamente se desconocen organometálicos derivados del  $\text{Hg}_2^{+2}$  en los que se conserve la unidad  $\text{R—Hg}_2\text{—R}$  conteniendo  $\text{Hg}_2^{+2}$ , aunque sí se han propuesto como explicación para algunos compuestos, no obstante de una forma que no se puede considerar inequívoca. De cualquier manera se sabe que los enlaces  $\text{R—Hg}^{+1}$  se pueden romper con una facilidad extraordinaria, lo que haría poco viable estos compuestos, algo que se observa en las energías de disociación de los enlaces de la molécula de  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  en la que el mercurio sería formalmente +2 y donde la energía de disociación para el enlace  $\text{CH}_3\text{Hg—CH}_3$  es de 214 KJ/mol, mientras que para el radical libre  $\cdot\text{Hg—CH}_3$ , que sería de mercurio (I), es de tan solo 29 KJ/mol<sup>355</sup>. La diferencia es un abismo.

### PARA EL MERCURIO (II)

Sin embargo la práctica totalidad de los compuestos organometálicos del mercurio tiene como núcleo un átomo de mercurio (II), algo que se entiende dada la inestabilidad del catión monovalente y a la estabilización que sufre por dismutación. Como dice el libro de Elschenbroich y Salzer, que utilizo como referencia general para redactar este apartado, los compuestos de organomercurio forman un campo amplio, debido a la larga búsqueda de compuestos con una actividad farmacológica, habiendo sido el mercurio empleado tradicionalmente como fungicida, bactericida y antiséptico. No obstante, el mercurio se ha mostrado a lo largo del tiempo no solo como un metal de interés farmacológico, sino también como un metal peligroso, que ha ocasionado y ocasiona muchos problemas de salud, derivados de su gran capacidad para formar compuestos organometálicos estables, resistentes tanto al oxígeno del aire como al agua, capaz por tanto de penetrar y permanecer en el interior de un organismo vivo, algo inusual para la gran mayoría de compuestos organometálicos que requieren el uso de las técnicas de Schlenk para su síntesis y su conservación.

---

<sup>353</sup> *Ibidem*, p. 4.

<sup>354</sup> Elschenbroich, Ch., Salzer, A., *Organometallics*, Segunda edición, VCH, Weinheim, 1992, p.50 y ss.

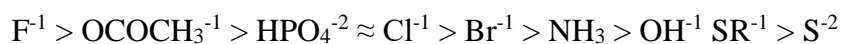
<sup>355</sup> *Ibidem*, p. 51.

El  $\text{HgCl}_2$  es el compuesto de mercurio a partir del cual se inician toda una serie de reacciones organometálicas que tienen gran importancia en la síntesis orgánica, no solo gracias a su solubilidad en disolventes orgánicos, sino también a la facilidad con la que establece enlaces con compuestos orgánicos, como pueden ser los radicales alquílicos, saturados o insaturados, como el alilo, o aromáticos como el benceno. Haría falta como mínimo un libro como el de Richard C. Larock (que ya tiene treinta años) para dar cuenta de todos ellos<sup>356</sup>.

Una característica particular de los compuestos de organomercurio es la tendencia a formar enlaces lineales para los que se puede invocar una hibridación  $sp$  o  $sd_z^2$ , según el enfoque de la Teoría de Enlace de Valencia, evitando cualquier desviación de la linealidad a través de la oligomerización, es decir, por la formación de anillos en los que el mercurio mantiene la linealidad del enlace  $\text{C—Hg—C}$  a base de usar como puentes los ligandos. Esto es una característica de los enlaces del mercurio en las moléculas de  $\text{RHgX}$  y  $\text{RHgR}$  que son las formas más habituales en las que se presentan los compuestos de organomercurio.

### **Características físicas de los compuestos de organomercurio**<sup>357</sup>

Los compuestos del tipo  $\text{RHgX}$  con  $\text{X}$  generalmente de tipo haluro  $\text{Cl}^{-1}$ ,  $\text{Br}^{-1}$ ,  $\text{I}^{-1}$  o pseudohaluros como el  $\text{SCN}^{-1}$  o incluso el propio grupo hidroxilo  $\text{OH}^{-1}$ , entre otros semejantes que son capaces de enlazar con el mercurio, tienden a ser sólidos cristalinos, que al ser covalentes suelen ser más solubles en líquidos apolares que en el agua, de ahí que se usen tanto como intermediarios en síntesis orgánica. No obstante, si  $\text{X}$  es un anión sulfato o nitrato, entonces nos encontramos habitualmente ante sustancias con aspecto cristalino y con propiedades parecidas a las de las sales, que se comportan incluso como electrolitos, y en este sentido los acetatos se comportan como electrolitos débiles. El libro de Cotton pone como ejemplo el carácter iónico del  $[\text{RHg}]^{+1}(\text{NO}_3)^{-1}$ , pero la disociación en el medio depende sobre todo de la concentración, variando el comportamiento electrolítico en los organomercurio de tipo  $\text{RHgX}$  de mayor a menor según la serie<sup>358</sup>:



En cambio los  $\text{RHgR}$  y los  $\text{ArHgAr}$ , es decir, dialquilos y diarilos de mercurio, suelen ser líquidos incoloros, volátiles y muy tóxicos, de carácter apolar, por lo que pueden atravesar la piel, la grasa o incluso los guantes de látex. Son muy estables respecto al oxígeno y al agua, pero la luz los descompone, generando radicales libres y rupturas homolíticas. El dimetilmercurio, que analizaré con algo más de detalle, es un buen ejemplo de lo peligrosos y tóxicos que resultan estos compuestos de una forma general, y concretamente el catión metilmercurio.

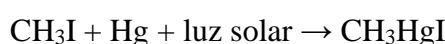
<sup>356</sup> Larock, R.C., *Organomercury Compounds in Organic Synthesis*, Springer, Heidelberg, 1985.

<sup>357</sup> Cotton, F.A., Wilkinson, G., op.cit. pp. 739 y ss.

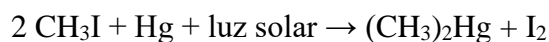
<sup>358</sup> Baughman, G.L., et al., *Chemistry of Organomercurials in Aquatic Systems*, National Environmental Research Center Office of Research and Development, Corvallis, Oregon, 1973, p. 9.

## TIPOS, SÍNTESIS Y REACCIONES DE LOS ORGANOMERCÚRICOS

La síntesis de los compuestos organometálicos de mercurio se ha estudiado a fondo en la naturaleza, como consecuencia de la catástrofe de Minamata en la que mucho mercurio inorgánico se incorporó a los ciclos biológicos mundiales, como catión metilmercurio o en forma de derivados semejantes, solubles en lípidos, pasando a acumularse en los tejidos de los seres vivos, particularmente en las vísceras de los grandes peces depredadores, como los atunes. En este sentido hay una serie de reacciones naturales que permiten que el mercurio se alquile, por ejemplo por exposición a la radiación solar, como vemos en el ejemplo de más abajo, donde un yoduro de alquilo incorpora un átomo de mercurio, formando un compuesto con la estructura típica del Grignard, sustituyendo el Mg por un Hg.



O el dimetilmercurio por una doble metilación catalizada por la luz solar:



### Alquilalquilmercurio y dimetilmercurio

De entre los alquil<sub>1</sub>alquil<sub>2</sub>mercurio son el dimetilmercurio  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  y el catión metilmercurio  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  los más importantes, debido a la posibilidad real de metilación natural del mercurio a través de la acción de los microorganismos, muchos de tales procesos resultan aún desconocidos, sobre todo los que se dan en el mar, donde podrían producirse a través de compuestos de azufre<sup>359</sup>. Las propiedades físicas<sup>360</sup> del  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  son las propias de un compuesto covalente, siendo un líquido incoloro a la temperatura ambiente, aunque volátil, y con un olor dulzón, a pesar de que hierve a 94°C. Es inflamable, pero lo verdaderamente peligroso es su toxicidad extrema, dado que bastan unas pocas gotas absorbidas a través de la piel para matar a alguien<sup>361</sup>, dado que es liposoluble y se disuelve bien en éter, alcoholes y otros disolventes orgánicos, pero no en agua. La alta estabilidad de este compuesto hace que no sea atacado ni por el aire ni por el agua, pudiendo almacenarse en organismos, principalmente acuáticos, ocasionando graves enfermedades tanto a estos como a quienes se alimentan de ellos.

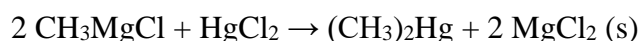
Se puede sintetizar, además de por exposición a la luz del sol como ya he indicado anteriormente, a partir del Grignard de metilo y de  $\text{HgCl}_2$  usando algún disolvente orgánico en el que el Grignard sea estable, como es el caso del éter dietílico, completamente deshidratado (mantenido en reflujo continuo con un desecante), disolvente en el que el cloruro de mercurio (II) también es perfectamente soluble. La reacción se muestra en el libro de Pradyot Patnaik:

---

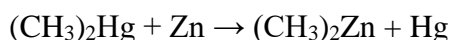
<sup>359</sup> Jonsson, S., Mazrui, N.M., Mason, R.P., *Dimethylmercury Formation Mediated by Inorganic and Organic Reduced Sulfur Surfaces*, *Scientific Reports*, 6, 1, 2016. DOI:10.1038/srep27958.

<sup>360</sup> Patnaik, P., op.cit. p. 570.

<sup>361</sup> Blayney, M.B., *The need for empirically derived permeation data for personal protective equipment: the death of Dr. Karen E. Wetterhahn*, *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 16, 2, 2001, pp. 233-236. doi: 10.1080/104732201460389.



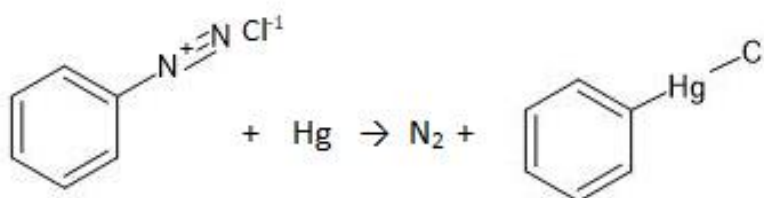
El dimetilmercurio se emplea en la síntesis organometálica, para obtener otros metales metilados menos estables, como es el caso del dimetilcinc.



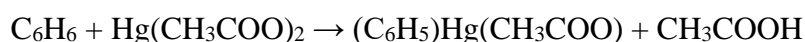
La ruptura del  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  o del  $\text{CH}_3\text{Hg}^{+1}$  en radicales libres genera radicales metilo  $\text{CH}_3\cdot$  que son muy reactivos y que pueden tener actividad teratogénica al metilar el ADN o al menos modificar el curso normal del desarrollo epigenético como consecuencia de la modificación que provoca en histonas, micro-ARN u otros mecanismos de expresión o regulación de importancia<sup>362</sup>. En particular el  $\text{CH}_3\text{Hg}^{+1}$  tiene una compleja química en el agua, hidratándose sin descomponerse, según el pH, y reaccionando con gran facilidad con el azufre de péptidos, proteínas y aminoácidos, lo que explica parcialmente su elevada toxicidad<sup>363</sup>.

### Arilmercurio

Derivados mercúricos de los compuestos orgánicos aromáticos se pueden sintetizar también siguiendo mecanismos parecidos a los indicados para los alquilvercurio, representados en el apartado anterior por el dimetilmercurio. De la misma forma podemos llevar a cabo la reacción con sales de arildiazonio en vez del Grignard anterior, como es el caso del cloruro de bencendiazonio, donde el benceno acabaría uniéndose al mercurio en una reacción llevada a cabo a 0°C.



Otro ejemplo nos lo ofrece la formación del acetato de fenilmercurio a partir del acetato de mercurio (II), con pérdida de una molécula de ácido acético por el enlace Hg—C que se forma. La reacción de mercuriación es una sustitución electrofílica en la que hay un intercambio de un H por un Hg perteneciente a un acetato. Se lleva a cabo hirviendo la disolución de partida del benceno en metanol con el diacetato de mercurio, lo que nos permite de nuevo comprobar la inusitada estabilidad de los derivados organometálicos del mercurio.



<sup>362</sup> Culbreth, M., Aschner, M., *Methylmercury Epigenetics, Toxics*, 7, 4, 2019, p. 56. doi: 10.3390/toxics7040056. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6958348/>

<sup>363</sup> Cotton, F.A., Wilkinson, G., op.cit. p. 742.

Para sintetizar el difenilmercurio se trata el acetato de fenilmercurio con  $\text{SnCl}_2$  lo que provoca la reducción del  $\text{Hg}^{+2}$  a  $\text{Hg}^{+1}$  con dismutación inmediata a  $\text{Hg}$  y a  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ , el compuesto diarilo correspondiente de mercurio (II)<sup>364</sup>.

### Otras reacciones de síntesis de interés

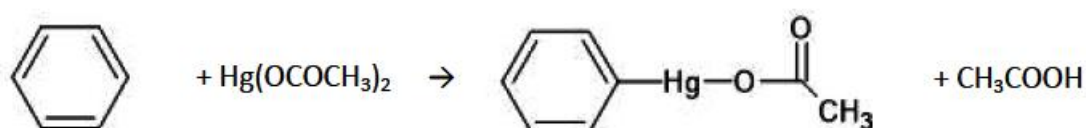
Entre las reacciones organometálicas del mercurio, que me llaman la atención sobre otras, destaco la que el metal tiene con el ciclopentadieno, probablemente me resulta atractiva por la serie de compuestos análogos que se inicia con el ferroceno, aunque en el caso del mercurioceno no tenemos el singular complejo tipo sándwich, que quizás hubiera sido lo verdaderamente llamativo. El di(ciclopentadienil)mercurio es un compuesto  $\eta^1$  por lo que los radicales ciclopentadienilos están enlazados con el Hg a través de un solo átomo de carbono, no a través de los cinco, como ocurre con el mítico compuesto del hierro  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ . Esto no es de extrañar en el caso del mercurio, por su estructura  $d^{10}$  completa. No obstante, el compuesto de mercurio es muy interesante ya que el  $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hg}$  presenta fluxionalidad estructural por la que el carbono del enlace C—Hg no es siempre el mismo, lo que implica un intermedio de reacción en el que el Hg está enlazando a la vez con los dos carbonos implicados en el cambio<sup>365</sup>.

### Las reacciones organometálicas del $\text{Hg}^{+2}$

El mercurio participa en tres grandes grupos de reacciones que solo comentaré de pasada y que tomo directamente del libro de Elschenbroich y Salzer (p. 53), que las engloba en: mercuriaciones, solvomercuriación-desmercuriaciones y reacciones de transferencia de carbenos.

Las mercuriaciones son metalaciones donde el mercurio se une a un átomo de carbono en lo que es una reacción de sustitución electrofílica. En un punto anterior hemos visto un ejemplo, con la obtención del acetato de fenilmercurio (II).

Las reacciones de solvomercuriación-desmercuriación en cambio son reacciones en dos pasos. La primera es la solvomercuriación, que supone la adición de un compuesto  $\text{HgZ}^+$  donde  $\text{Z} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$  o  $\text{NO}_3^-$ , al doble enlace de un compuesto orgánico, en un medio cuyo solvente es  $\text{HY}$ , siendo  $\text{Y}^- = \text{OH}^-$ ,  $\text{RO}^-$  o  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$  (por ejemplo). Si tenemos un oxígeno en el solvente (que suele ser metanol) como átomo de unión en  $\text{Y}$ , la solvomercuriación se puede llamar oximercuriación y genera una adición Markovnikov de gran interés en síntesis.

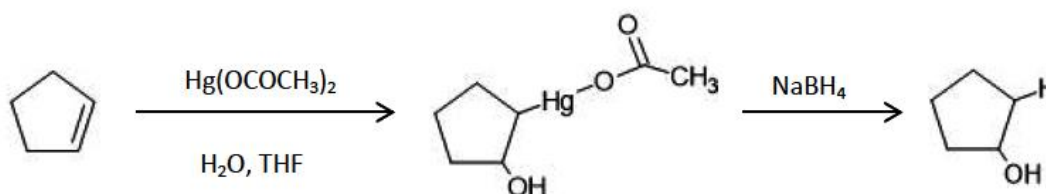


<sup>364</sup> Klages, F., Tratado de Química Orgánica, Tomo I, 2ª Parte, Editorial Reverté, Barcelona, 1968 (reimpresión digital 2006), p. 827. Cf. Elschenbroich, Ch., Salzer, A., op.cit. p. 53.

<sup>365</sup> Elschenbroich, Ch., Salzer, A., op.cit. p. 52.



La desmercuriación es el proceso contrario al anterior y supone la ruptura del enlace Hg—C por medio de una típica hidrogenación reductora con H<sub>2</sub> y borohidruro de sodio, NaBH<sub>4</sub>. En este tipo de reacciones el organomercurio es la estrategia para poder sintetizar un compuesto orgánico que, de otra forma, no se hubiera podido obtener. En el siguiente ejemplo, que saqué del libro de F. A. Cotton, se puede ver un ejemplo de oximercuriación con orientación Markovnikov para el alcohol, seguida de una reducción catalítica.



Las reacciones de transferencia de carbenos utilizan al mercurio de la misma manera, como una estrategia útil a la hora de obtener el compuesto orgánico objetivo. El mercurio aparece en precursores del tipo  $\text{PhHgCX}_2\text{X}'$  donde  $\text{X} = \text{Cl}$  y  $\text{X}' = \text{Br}$  (o al revés), pero siempre considerando que tras la eliminación, el compuesto  $\text{PhHgX}'$  retiene el halógeno de mayor masa atómica. El resultado permite extraer un dihalocarbeno  $\text{CX}_2$  que es muy reactivo y que se puede insertar en otras moléculas<sup>366</sup>.

## 9. LOS PELIGROS DEL MERCURIO

### TOXICIDAD DEL MERCURIO

#### Introducción

El mercurio es un metal pesado y como la mayor parte de ellos, tóxico, por lo que es perentorio regular su uso y minimizarlo, hasta el punto de que hoy día se intenta eliminar de la mayor parte de instrumentos en los que anteriormente su empleo era absoluto. Para resumir de una forma breve los efectos del mercurio en el organismo voy a seguir el libro de Toxicología de Peter D. Bryson donde se analizan los síntomas de una forma bastante ordenada y clara<sup>367</sup>.

A modo de datos concretos de toxicidad<sup>368</sup> se tiene que una exposición al vapor de mercurio prolongada y en una atmósfera con una concentración de  $50\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$ , no es suficiente para que aparezcan síntomas, que solo suceden a partir de una exposición prolongada a concentraciones de entre  $100\text{-}200\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$ , apareciendo entonces temblores y problemas de movimiento. Sin embargo la ingestión de entre  $0.5$  y  $1.4\text{g}$  de  $\text{Hg}^{+2}$  en alguna de sus sales solubles, es mortal ya sea por reacción inmunitaria o por nefritis glomerular. En Minamata los valores promedio se situaron en torno a  $5\text{ mg}/\text{Kg}$ ,

<sup>366</sup> *Ibidem*, p. 54.

<sup>367</sup> Bryson P.D., *Comprehensive Reviews in Toxicology: For Emergency Clinicians*, 3ª edición, Taylor & Francis, Washington, 1996, pp. 591 y ss.

<sup>368</sup> Repetto, M., *Toxicología Avanzada*, Díaz de Santos, Madrid, 1995, pp. 385 y ss.

con una concentración de 800 µg/L en la sangre y de 200mg/Kg en el pelo. De cualquier forma la menor concentración de mercurio en el cerebro para la que se han observado problemas neurológicos fue de entre 1 y 2mg/Kg así como de unos 200 ng/g en la sangre. A partir de estos datos globales nos podemos hacer una idea de la peligrosidad del metal y de las concentraciones relativamente bajas a las que comienza a dar problemas, considerando que las concentraciones medias de mercurio en individuos no expuestos al metal son de 8µg/L en sangre, de 2µg/g en el pelo y de 4µg/L en la orina.

### **Efectos de la ingestión del mercurio líquido**

El mercurio líquido es un metal bastante insoluble, por lo que la ingestión de mercurio no es particularmente peligrosa ya que apenas se absorbe en el tracto gastrointestinal. Ha habido casos de personas que se han tragado el mercurio existente en tubos de Cantor o de Miller-Abbott, que llevan un lastre de Hg para facilitar el descenso por gravedad del tubo que va desde la nariz hasta el estómago o intestinos, y no han experimentado los efectos toxicológicos esperables por una intoxicación por mercurio. Según el autor es probable que el mercurio se recubra rápidamente de compuestos con azufre, lo que impide que el Hg atraviese la mucosa intestinal y pase a la sangre. Por tanto el mercurio suele tener poco tiempo de permanencia en el organismo y sale tras atravesar el tracto gastrointestinal sin oxidarse a  $\text{Hg}^{+2}$ , algo que sería indispensable para que se absorbiera.

Si la persona tiene una inflamación del intestino, entonces sí puede producirse una absorción significativa de mercurio, aunque la dosis que haya ingerido sea pequeña. A veces puede ocurrir que el mercurio quede atrapado en el apéndice o en pliegues del intestino, y entonces hay que recurrir a la cirugía para sacarlo, dado que de quedar en el interior, los procesos redox podrían provocar la aparición paulatina de  $\text{Hg}^{+2}$  que sí se absorbe, pasando a la sangre y provocando la aparición de la típica intoxicación por mercurio.

### **Efectos de la inhalación de mercurio**

El mercurio vapor es el peligro más importante, dado que el metal tiene una presión de vapor bastante alta y el mercurio se absorbe bien a través de los alveolos pulmonares, pasando a la sangre gracias a la alta solubilidad que tiene en lípidos, por las fuerzas de Van der Waals que sabemos son las mismas que le dan cohesión en el estado líquido. Una vez en la sangre atraviesa la barrera hematoencefálica y se acumula en el encéfalo y en el córtex del cerebelo, por lo que los síntomas se acentúan con la exposición continuada al metal, en particular para trabajadores que lo emplean sistemáticamente.

El eretismo es el nombre de la enfermedad que agrupa los síntomas que se evidencian por los cambios en el sistema nervioso que provoca la acumulación del mercurio en el cerebro. Así aparece el insomnio, la pérdida de apetito, una tímidez patológica, labilidad emocional y pérdida de memoria, síntomas que pueden agravarse hasta hacerse permanentes o incluso provocar la muerte. El mercurio que se acumula en

el organismo se transforma fácilmente en  $\text{Hg}^{+2}$  que puede entonces unirse fuertemente a los grupos sulfhidrilos ( $\text{HS}^-$ ) de proteínas, provocando el mal funcionamiento de éstas y del sistema neurológico, lo que se traduce en problemas comportamentales.

### **Efectos del mercurio inorgánico**

Se producen por la interacción con compuestos derivados del  $\text{Hg}^{+2}$  y del  $\text{Hg}_2^{+2}$ , que tradicionalmente se han usado en la fabricación de productos, como ya hemos visto, así como en farmacia. Los compuestos inorgánicos de ambos cationes no se absorben bien a través de la piel, pero pueden absorberse por la mucosa nasal si están en aerosol o por el tracto gastrointestinal si los ingerimos. Una de las sustancias más tóxicas es el  $\text{HgCl}_2$  que es muy soluble en agua y que se ha usado como antiséptico y desinfectante, también el cianuro de mercurio (II) y el óxido de mercurio (II), que se han empleado como antisépticos tópicos, así como el famoso nitrato de mercurio (II) que ha dado mala fama a todo el gremio de los sombrereros y que se ha usado para elaborar la tela de fieltro de los sombreros.

En cambio las sales de mercurio (I) son menos solubles, y como consecuencia menos venenosas, e igualmente también han sido empleadas en la industria, tanto en la farmacéutica como en la de fabricación o terminado de productos, como el acetato de mercurio (I), que es un antibacteriano, o el famosísimo calomel, que servía como diurético, purgante, antiséptico y para el tratamiento de la sífilis, mientras que el nitrato de mercurio (I) se ha utilizado en el oscurecimiento de la pátina del bronce.

La mayor parte de los cationes del mercurio se absorben a través de la mucosa gastrointestinal y la ingestión oral provoca inflamación de la boca, encías y lengua, también del esófago, estómago y del intestino delgado. A la hora de eliminar el mercurio, se deriva a los riñones y se acaba expulsando a través de la orina, pero también una parte minoritaria acaba en el hígado. En el libro de Peter Bryson, que uso como base para esta parte, se remarca que aunque las sales del mercurio (I) son muy insolubles, como el calomelanos, hay casos de niños que se han visto afectados al recibir el compuesto en la leche materna, desarrollando el síndrome denominado acrodinia, caracterizado por dolor en las extremidades, taquicardia, sudoración y trastornos psíquicos.

### **Efectos del mercurio orgánico**

Se refiere a mercurio cuando está enlazado a un átomo de carbono y suelen ser sustancias contaminantes medioambientales que han tenido un proceso evolutivo por el que se han integrado en los grandes ciclos naturales. Dependiendo de lo fácil que se disocie la parte orgánica del mercurio tendremos compuestos de mayor o menor toxicidad, de ahí que, desde el punto de vista de la toxicología, se dividan los compuestos de organomercurio en dos grupos.

A) Aquellos en los que la ruptura es inmediata, produciéndose desde el primer momento en el que entran en el organismo, como es el caso de los alcoxialquimercurio y de los

arilmercurio. Un ejemplo es el cloruro de metoxietilmercurio<sup>369</sup>, que se ha usado como fungicida en la agricultura, en la industria papelera, en la textil, en pinturas e incluso en la farmacéutica. Los alcoxiarquilmercurio siguen vías de descomposición parecidas a las del mercurio inorgánico aunque al principio se pueden distribuir de una forma más amplia por el organismo. Sin embargo los arilmercurio son menos volátiles y se disuelven peor en el organismo que los anteriores, expulsándose a través de los riñones de forma más rápida, por lo que son menos peligrosos para el organismo, sobre todo porque acceden al cerebro con mayor dificultad. Aun así la toxicidad de estos compuestos, que se descomponen al entrar en el organismo, es menor que la del siguiente grupo.

B) Aquellos en los que el enlace Hg-C no se rompe. Es lo que sucede con los alquilmercurio, que son los que presentan una mayor toxicidad, debido a que la toxicidad ya no es la del mercurio metálico, sino la de una molécula diferente, más dañina. En este grupo los compuestos suelen ser de pequeño tamaño, un átomo de mercurio con cadenas alquílicas cortas, pero fuertemente unidas, que permean muy bien a través de las membranas celulares gracias a la solubilidad de esas cadenas de hidrocarburo en las membranas celulares, lo que les permite dispersarse por el organismo y provocar mayores daños neurológicos. Se concentran sobre todo en el hígado, en la sangre, en el cerebro, en el pelo y en la epidermis.

Dentro de este grupo el catión metilmercurio es el más importante, por ser el más abundante de la naturaleza, ya que en el ciclo medioambiental del mercurio hay microorganismos, tanto en el agua, como en el suelo o en el mismo aire, que son capaces de metilar al mercurio, devolviéndolo al medio como  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  o  $\text{MeHg}^+$ . Como consecuencia el metilmercurio puede pasar fácilmente a la cadena trófica de los animales y acabar afectando de manera importante a los humanos, a través de alimentos contaminados. Una vez dentro del cuerpo afectan al funcionamiento bioquímico al formar enlaces con los grupos sulfhidrilos de las proteínas, alterando así su funcionalidad. Es un proceso que tarda en evidenciar los síntomas un periodo de entre 4 a 6 semanas tras la ingesta de los alimentos contaminados.

Uno de los problemas adicionales es el de la acumulación de estos compuestos de organomercurio en el organismo, una acumulación que es tanto mayor cuanto más arriba nos encontramos en la cadena alimentaria. Así los peces y en particular aquellos que se alimentan de otros peces, como los atunes, pueden llegar a almacenar cantidades muy importantes de mercurio en su organismo, que después pasan al hombre, poniendo en serio riesgo su salud.

La facilidad con la que se absorben los alquilmercurio se ve en la gran cantidad de barreras que son capaces de atravesar, dado su carácter hidrófilo e hidrófobo. Así pueden absorberse a través del sistema respiratorio, de la piel y de la mucosa gastrointestinal, que son las principales barreras que separan el interior del cuerpo del

---

<sup>369</sup> Sanz-Tejedor, A., La industria agroquímica, Universidad de Valladolid, apuntes de la asignatura Química Orgánica Industrial, obtenido online: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-12.php>

entorno. Una vez absorbidos tienen una vida media de entre 70 a 90 días en el organismo, tras lo cual se degradan a través de la bilis, pasando al intestino donde se reabsorben de nuevo, eliminándose tan solo el 10% en la orina.

### **Síntomas de intoxicación por mercurio**

El mercurio tiende a acumularse en el cerebro y en los riñones, por lo que no es sorprendente que los principales síntomas aparezcan en el Sistema Nervioso Central y en el funcionamiento de los riñones. Al cerebro llegan sobre todo los derivados de mercurio más solubles, como es el propio mercurio metálico, que se introduce como vapor a través de los pulmones, y los alquilvercurio, sobre todo el metilmercurio. En cambio a los riñones llegan los compuestos más iónicos, que no atraviesan las membranas fácilmente, como las sales de  $Hg^{+2}$ . Los principales síntomas del envenenamiento crónico se resumen en los del eretismo, que ya he indicado, como la pérdida de apetito, un estado de ansiedad patológico, pensamientos depresivos, una labilidad emocional que está en la base de muchos problemas sociales, irritabilidad, nerviosismo, una timidez exagerada e insomnio, que completa el cuadro de diagnóstico. Mientras que, en cambio, los síntomas más importantes de la intoxicación aguda por inhalación son la salivación excesiva, sensación de quemazón en la boca y la garganta, náuseas, problemas para respirar, dolor abdominal y tos.

El manual de Peter Bryson hace un análisis muy completo de la sintomatología aguda, según la vía a través de la que ha penetrado el mercurio, así como de la sintomatología crónica de la intoxicación por mercurio. Aunque sea un aspecto importante, que yo he resumido brevemente a partir del texto de este autor, abundar sobre ello se sale por completo del enfoque básico que tiene este libro. Quien desee profundizar desde una perspectiva más médica puede consultar el excelente libro de Peter D. Bryson, que a su vez describe cuáles son los tratamientos de urgencia más recomendables según cada caso.

### **LA CATÁSTROFE DE MINAMATA**

Si hay un suceso relacionado con la historia negra del mercurio, que supuso un punto y aparte en la relación de la humanidad con este metal, ese fue el de la llamada en 1956 «enfermedad de Minamata», que no fue otra cosa que el envenenamiento masivo de una gran parte de esa población japonesa como consecuencia de los vertidos de metilmercurio al mar<sup>370</sup>. Las regiones afectadas se encuentran en dos islas distintas, una en la costa occidental de la isla de Honshu, la mayor del Japón, y otra en la costa suroeste de la isla más meridional de las principales del archipiélago japonés, Kyushu.

La enfermedad de Minamata «es un desorden neurotóxico causado por la ingesta de productos marinos contaminados con compuestos de metilmercurio vertidos desde la

---

<sup>370</sup> La mayor parte de la información de este apartado procede de: Enseñanzas de la Enfermedad de Minamata y el Manejo del Mercurio en Japón, publicado online por la División de la Salud y Seguridad Medioambiental del Departamento de Salud Ambiental perteneciente al Ministerio del Medio Ambiente de Japón en 2013. [https://www.env.go.jp/chemi/tmms/pr-m/mat01/es\\_full.pdf](https://www.env.go.jp/chemi/tmms/pr-m/mat01/es_full.pdf)

planta de Minamata (Prefectura de Kumamoto) de la Shin-Nippon Chisso Hiryo K.K. o la planta de Showa Denko K.K. en Kanose town, prefectura de Niigata». Los síntomas más habituales de la población intoxicada eran de tipo motor, como ataxias, pero también sensoriales, como desórdenes auditivos y una contracción concéntrica del campo visual. Además las madres afectadas pasaban a sus bebés nonatos cantidades de metilmercurio en sangre provocándoles la «enfermedad de Minamata fetal» que produce síntomas diferentes a los que padecen los adultos.

A pesar de que se determinó que el metilmercurio que arrojaba al mar la planta de Chisso, la principal de Minamata, era el responsable de la enfermedad, tardaron 12 años en detener la producción de la fábrica, que siguió vertiendo entre 80 y 120 toneladas de mercurio y metilmercurio al mar. Lo que ocurriría más tarde en la prefectura de Niigata corroboraría el origen de la enfermedad.

El impacto que provocó la enfermedad de Minamata, no solo en Japón sino en el resto del mundo, fue trascendental a la hora de replantearse las medidas que aplicar con la idea de prevenir la contaminación, así como la importancia de aplicarlas de forma inmediata, incluso de manera preventiva, para impedir tanto la desgracia humana como la ruina económica que puede asolar regiones enteras durante muchos años. En la bahía de Minamata hubo de dragarse el lodo contaminado del fondo y establecer un complejo sistema de saneamiento y seguimiento de la evolución de los niveles de mercurio, mercurio inorgánico y mercurio orgánico (alcoxialquilmercurio). Hoy día, cuando ha pasado ya más de medio siglo, no se detectan en la bahía niveles anormales de mercurio orgánico y poco a poco la gente puede recobrar una vida que generaciones enteras habían perdido con anterioridad. Sobreponerse al desastre, a pesar del número de vidas afectadas, ha sido posible por la fuerza económica de Japón, por su disciplina y por su alto nivel tecnológico, pero los países actuales en donde el mercurio se emplea de forma cotidiana, tanto a escala industrial como a escala individual, distan mucho de parecerse al país nipón, salvando a China, que ha demostrado solvencia a la hora de resolver problemas de salud eventuales, aunque su cuidado del medio ambiente esté a mínimos de lo que se exigiría a un país de sus características. Pensar en un desastre semejante en un país del Tercer Mundo o en vías de desarrollo equivaldría a mirar hacia otro lado o a aplicar medidas absolutamente deficientes que solo servirían para agudizar el desastre.

El número de afectados<sup>371</sup> en la prefectura de Kumamoto, la región donde se encuentra Minamata, a fecha de 2008 se computa en 2268, lo que da una idea de la importancia de la catástrofe, pasando la ciudad de Minamata de tener 50461 personas en 1956 a 28901 personas en 2007. La situación de ruina económica que se desarrolla de forma paralela al drama humano, debería de servir para que todos los gobiernos aprendiesen a poner una serie de normas que asegure el cuidado del medioambiente y de la población y obligar a las industrias a cumplirlas, si es que estas no lo hacen por sí mismas.

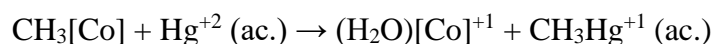
---

<sup>371</sup> Minamata Disease –Its History and Lessons–, Minamata Disease Municipal Museum, editado por Minamata City Planning Division, 2007, obtenido online: [https://minamata195651.jp/pdf/kyoukun\\_en/kyoukun\\_eng\\_all.pdf](https://minamata195651.jp/pdf/kyoukun_en/kyoukun_eng_all.pdf)

## Los compuestos de organomercurio en la catástrofe de Minamata<sup>372</sup>

El compuesto de organomercurio más tóxico es el catión metilmercurio  $\text{CH}_3\text{Hg}^{+1}$  que se produce por la metilación biológica del mercurio en el medioambiente. Basta una ingesta de 0.3 mg para que aparezcan síntomas del envenenamiento. Además de su toxicidad, hay que considerar que algunos de sus derivados son solubles en agua, por lo que la contaminación se expande, afectando profundamente a los ecosistemas marinos, donde los peces son los más afectados, particularmente aquellos que consumen a otros peces, y que por tanto son susceptibles de almacenar una mayor cantidad del metal en sus vísceras. Un ejemplo que aparece en el libro de Christoph Elschenbroich y de Albrecht Salzer es muy evidente a la hora de expresar esta acumulación, donde en el lago Powell de Arizona, de una contaminación de 0.01 ppb de Hg, se pasa a 84 ppb en las truchas y a 250 ppb en las carpas.

La reacción de metilación del mercurio es una reacción organometálica llevada a cabo por microorganismos que usan la metilcobalamina, un derivado de la vitamina B<sub>12</sub> que tiene un grupo alquilico directamente unido al cobalto, característico de esta vitamina, y que es el único compuesto natural capaz de llevar a cabo la metilación del mercurio. Cuando el  $\text{Hg}^{+2}$  aparece en medio acuoso, se alquila, dejando en lugar del radical alquilico una molécula de agua que se une al cobalto. En este sentido la reacción es simple y considerando la especie  $\text{CH}_3[\text{Co}]$  un derivado de la vitamina B<sub>12</sub> tenemos:



A lo largo de la primera parte de este libro he comentado la utilidad que tiene interpretar los átomos y los iones como ácidos y bases duros o blandos. En el caso del  $\text{CH}_3\text{Hg}^{+1}$  tenemos un ácido blando de Lewis o de Pearson, que tenderá por tanto a reaccionar con bases blandas, creando enlaces dirigidos, con alta covalencia y compuestos solubles en disolventes orgánicos, mientras que con bases duras, tenderá a formar enlaces de mayor carácter iónico, capaces de disociar en agua. Esto es muy importante dado que permite al  $\text{CH}_3\text{Hg}^{+1}$  entrar en todos los medios, tanto en aquellos hidrófilos, como en los lipófilos, atravesando las membranas. Una vez dentro del organismo se une con grupos HS-R desprotonados, formando compuestos del tipo  $\text{CH}_3\text{-Hg-S-R}$ , cuya constante de formación de complejos es extraordinariamente alta, lo que les hace ser muy estables desde el punto de vista termodinámico, aunque sean lábiles cinéticamente y se intercambien con gran facilidad.

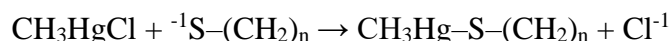
El proceso por el que el  $\text{CH}_3\text{Hg}^{+1}$  es capaz de incorporarse al organismo es descrito con gran claridad por los autores de la referencia que uso para este apartado. Así el  $\text{CH}_3\text{Hg}^{+1}$  entra en el organismo a través de compuestos hidrosolubles y una vez en el estómago forma el cloruro de metilmercurio, que ya es un derivado liposoluble, que puede pasar a la sangre, y una vez allí, transportarse a todas las partes del cuerpo enlazando aqueí y allá con los grupos tioles desprotonados de las proteínas, causando un mal funcionamiento en los puntos donde se acumula.

---

<sup>372</sup> Elschenbroich, Ch., Salzer, A., op.cit. p.54.

Las reacciones simplificadas del tránsito del  $\text{CH}_3\text{Hg}^{+1}$  por el organismo:

$\text{CH}_3\text{Hg}(\text{SO}_4^{-2}, \text{NO}_3^{-1})$  (sales hidrosolubles)  $\rightarrow$   $\text{CH}_3\text{HgCl}$  (en el estómago, liposoluble)



Este enlace Hg—S puede impedir la funcionalidad de la proteína a la que se haya unido. Por otra parte, como indican los autores de la referencia, hay indicios de que puede enlazar con el uracilo y la timina, bases nitrogenadas, lo que explicaría las propiedades mutagénicas y la teratología observada, tanto en los nacimientos de Japón asociados con la enfermedad de Minamata como en Irak, donde el trigo se había tratado con un desinfectante de semillas con etilmercurio.

### **El convenio de Minamata**

Se trata de un acuerdo internacional firmado en Minamata por alrededor de 140 países en 2013, en la Conferencia Internacional de Kumamoto, en Japón, en el que se trata de regular el uso cotidiano del mercurio, así como la eliminación progresiva del metal de las zonas contaminadas, estableciendo un control estricto sobre el acceso y el uso del mercurio, así como para el seguimiento y tratamiento de los desechos que contienen mercurio<sup>373</sup>.

Los puntos más sobresalientes del Convenio de Minamata, que copio de la página web de la organización<sup>374</sup>, «incluyen la prohibición de nuevas minas de mercurio, la eliminación gradual de las existentes, la reducción del uso del mercurio en una serie de productos y procesos, la promoción de medidas de control de las emisiones a la atmósfera y de las emisiones a la tierra y al agua, así como la regulación inexistente del sector de la minería artesanal y a pequeña escala. El Convenio también se encarga del almacenamiento provisional de mercurio y su eliminación una vez que se convierte en residuo, los puntos contaminados de mercurio y temas sanitarios»

Como suele pasar con este tipo de acuerdos, tan importante es la firma como el posterior cumplimiento y verificación de que se están ejecutando los pasos acordados en el calendario. El acuerdo definitivo entró en vigor el 16 de agosto de 2017 y a partir de ese día obliga a los países firmantes a eliminar el uso del mercurio en la gran mayoría de aparatos cotidianos, regulando de forma estricta su uso en la industria. Hitos importantes son el que a partir de 2018 todos los procesos industriales para la obtención de acetaldehído deban realizarse sin el concurso del mercurio, proceso que era el que se llevaba a cabo en la planta de Chisso, en Minamata, o que en 2020 se dejen de usar instrumentos y manufacturas con mercurio de forma definitiva, tanto termómetros como pesticidas, baterías o cosméticos. A pesar de todos estos proyectos, ambiciosos a medio y largo plazo, no hay que perder de vista que cada grupo de países tiene diferentes intereses y mantiene una relación muy particular y diferenciada con el metal, respecto a

---

<sup>373</sup> Una lista completa de esos desechos la tenemos en: Compilation of comments on the lists of mercury waste, United Nations Environment Programme, Minamata Convention on Mercury, Osaka, 2019.

<sup>374</sup> <https://www.mercuryconvention.org/es/about>



otros, por lo que las soluciones deben ser capaces de adaptarse a las diferentes perspectivas, y dar respuesta a las necesidades que se generan al ir suprimiendo las industrias del mercurio en todas sus dimensiones. No es lo mismo abordar la supresión del uso del mercurio en Alemania, cuya estructura económica es plural y permite pivotar de unos empleos a otros de parecidas características sin grandes dificultades, que en los países auríferos del Tercer Mundo, donde buena parte de la población depende del mercurio para extraer oro y sobrevivir día a día a la miseria de una sociedad que no da otras alternativas para construir una vida. Si no se tienen en cuenta estas diferencias, difícilmente se resolverá el problema, y se contribuirá a que haya un contrabando de mercurio como el que ya existe entre países que no lo necesitan y que lo exportan ilegalmente, como si se tratara de un residuo que se integra en un plan de tratamiento. En este sentido, la hipocresía de los países y los intereses de determinadas élites económicas, siguen lastrando el buen camino hacia unos objetivos razonables, cuando no, sacando miserablemente partido de las prohibiciones.

## BIBLIOGRAFÍA

### ARTÍCULOS, CAPÍTULOS DE LIBROS Y LIBROS

- Abel, E.W., Stone, F.G.A., Wilkinson, G., *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Volumen 10, *Heteronuclear Metal-Metal bonds*, Pergamon, Oxford, 1995.
- Ahluwalia, V.K., Dhingra, S., Gulati, A., *Practical Chemistry, Universities Press*, Hyderabad, 2005.
- Ahuja, S., Yadava, C.L., Tripathi, S., *Some neutral three-coordinate complexes of mercury(II) halides and pseudohalides with N-methylnicotinamide*, *Proc. Indian Acad. So. (Chem. Sei.)*, 101, 6, 1989.
- Alloway, B.J., *Heavy Metals in Soils*, segunda Edición, *Blackie Academic and Professional*, Glasgow, 1995.
- Armstrong, A.M., Halpern, J., *Kinetics of the oxidation of mercury (I) by thallium (III) in aqueous solution*, *Canadian Journal of Chemistry*, 35, 1957.
- Atkins, P., De Paula, J., *Física. Química*, Editorial Médica Panamericana, Oxford, 2006.
- Aurivillius, K., Nilsson, B.A., *The crystal structure of mercury(II)phosphate, Hg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*, *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd, 141, 1975.
- Aurivillius, K., Stålhandske, C., *The crystal structure of Hg<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a compound with three-coordinated mercury(II)*, *Acta Cryst.*, B30, 1974.
- Babic, V., *Increasing the porosity of zeolites*, Tesis doctoral Universidad de Caen, 2021, documento online.
- Bachour, N., *Healing with Mercury: The Uses of Mercury in Arabic Medical Literature*, *Asiatische Studien*, 69,4, 2015.
- Bartlett, N., *Relativistic Effects and the Chemistry of Gold*, *Gold Bulletin*, 31, 1, 1998.
- Baughman, G.L., et al., *Chemistry of Organomercurials in Aquatic Systems*, *National Environmental Research Center Office of Research and Development*, Corvallis, Oregon, 1973.
- Beauchamp, A.L., Goutier, D., *Structure cristalline et moléculaire du thiocyanate mercurique*, *Canadian Journal of Chemistry*, 50, 7, 1972.

- Bebout, D.C., *Mercury: Inorganic & Coordination Chemistry*, basado en parte en el artículo *Mercury: Inorganic & Coordination Chemistry* de Gregory J. Grant que apareció en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Primera Edición, 2011.
- Bell, N.A., Goldstein, M., March, L.A., Nowell, I.W., *Mercury(II) halide complexes of tertiary phosphines. Part 9. Study of the tris(2-cyanoethyl)phosphine complexes  $[HgX_2\{P(CH_2CH_2CN)_3\}_m]$  ( $X = Cl, Br, \text{ or } I; m = 1 \text{ or } 2$ ): crystal structures of  $[HgBr_2\{P(CH_2CH_2CN)_3\}_2] \cdot Me_2CO$  and  $[HgCl_2\{P(CH_2CH_2CN)_3\}_n]$* , *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 8, 1984.
- Benson, J.S., *Dental Amalgam: A Scientific Review And Recommended Public Health Service Strategy for Research, Education and Regulation*, Department of Health & Human Services, 1993.
- Bernays, A.J., *The Student's Chemistry*, Lewis & Son, Londres, 1869.
- Bertini, I., *Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry . Volume II*, EOLSS Editors, Oxford, 2009.
- Blayney, M.B., *The need for empirically derived permeation data for personal protective equipment: the death of Dr. Karen E. Wetterhahn*, *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 16, 2, 2001.
- Bogdan, N., Bogza, S., Bousta, D., Chupakhina, T., Grafov, A., Holembiovska, O., et al., *The First Glycosides with Pyrazolo[3,4-C]isoquinoline Aglycone Moiety. Synthesis and NMR Structure Investigation*, ChemRxiv, 2020.
- Bose, S.K., *Electronic structure of liquid mercury*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11, 1999.
- Botana, J., et al., *Mercury under Pressure acts as a Transition metal: Calculated from First Principles*, *Angewandte Chemie*, 54, 32, 2015.
- Brooks, W., Öztürk, H., Cansu, Z., *Amalgamation and Small-Scale Gold Mining at Ancient Sardis, Turkey*, *Archaeological Discovery*, 5, 2017.
- Brown, I.D., et al., *Alchemists' Gold,  $Hg_{2.86}Asf_6$ : An X-Ray Crystallographic Study of A Novel Disordered Mercury Compound Containing Metallically Bonded Infinite Cations*, *Canadian Journal of Chemistry*, 52, 5, 2011.
- Brown, T.L., et al., *Chemistry: The Central Science*, 3ª edición, Pearson Australia, 2014.
- Bryson P.D., *Comprehensive Reviews in Toxicology: For Emergency Clinicians*, 3ª edición, Taylor & Francis, Washington, 1996.
- Bullock, J.I., Tuck, D.G., *Some Oxyanion Complexes of Mercury (II)*, *Journal of the Chemical Society*, 1965.
- Burgot, J.L., *"Ionic Equilibria" in Analytical Chemistry*, Springer, Nueva York, 2012.
- Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J., *Química Analítica Cualitativa*, Paraninfo, 1992.
- Burrows, W.D., *"A review of the status of total mercury analysis"*, en *Heavy Metals in the Aquatic Environment*, Pergamon, Nueva York, 1975.
- Busey, R.H., Giaque, W.F., *The Heat Capacity of Mercury from 15 to 330°K. Thermodynamic Properties of Solid Liquid and Gas. Heat of Fusion and Vaporization*, *Journal of the American Chemical Society*, 75, 4, 1953.
- Cardarelli, F., *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, Segunda Edición, Springer, Londres, 2008.

- Chang, H., *What's in a name: a comparison of Chinese and Japanese approaches to the translation of chemical elements*, *ChemTexts*, 4, 12, 2018.
- Chiang, S., *Daoist Transcendence and Tang Literati Identities*, in *Records of Mysterious Anomalies by Niu Sengru (780-848)*, *Chinese Literature: Essays, Articles, Reviews* (CLEAR), 2007.
- Chivian, J.S., Claytor, R.N., Eden, D.D., Hemphill, R.B., *Infrared recording with Thermochromic Cu<sub>2</sub>Hgl<sub>4</sub>*, *Applied Optics*, 11, 11, 1972.
- Christen, H.R., *Fundamentos de la química general e inorgánica*, Volumen I, Editorial Reverté, Barcelona, 1986.
- Cotton, F., Wilkinson, G., *Química Inorgánica Avanzada*, Limusa, México, 1986.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Gaus, P.L., *Basic Inorganic Chemistry*, 3ª edición, John Wiley & Sons, Hoboken, Nueva Jersey, 1995.
- Cox, H., Stace A.J., *Molecular View of the Anomalous Acidities of Sn<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, and Hg<sup>+2</sup>*, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2004.
- Cox, J. D., Wagman, D. D., Medvedev, V. A., *CODATA Key Values for Thermodynamics*, *Hemisphere Publishing Corp.*, New York, 1989.
- Cremer, D., Kraka, E., Filatov, M., *Bonding in Mercury Molecules Described by the Normalized Elimination of the Small Component and Coupled Cluster Theory*, *Chemphyschem*, 9, 17, pp. 2510-2521.
- Crochet, A., Fromm, K.M., *Coordination Networks of Mercury(II) Halides and Polyether Ligand*, *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine chemie*, 637, 14-15, 2011.
- Culbreth, M., Aschner, M., *Methylmercury Epigenetics*, *Toxics*, 7, 4, 2019.
- Cunningham, E.H., et al., *Asymmetric Solvation of the Zinc Dimer Cation Revealed by Infrared Multiple Photon Dissociation Spectroscopy of Zn<sub>2</sub><sup>+</sup> (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1–20)*, *International Journal of Molecular Sciences*, 22, 2021.
- Davis, V.T., *Measurement of the electron affinities of the Lanthanides*, *American University*, Washington, 2002.
- Dean, J.A., *Lange's Handbook of Chemistry*, edición 15, McGraw Hill, 1999.
- Dec, S., *The Synthesis and Evaluation of mercurial (II) acetates and related triphenyl phosphine complexes as high temperatura lubricant additives*, *Technical Memorandum MAN*, 64, 4, 1963.
- Demirel, Y.K., Khorasanchi, M., Turan, O., Incecik, A., *On the importance of antifouling coatings regarding ship resistance and powering*, *Low Carbon Shipping Conference*, London, 2013.
- Dikshith, T.S.S., *Hazardous Chemicals: Safety Management and Global Regulations*, CRC Press, Boca Ratón, 2013.
- Dud'a, R., Luboš, R., *Atlas Ilustrado de los Minerales*, Susaeta, Madrid, 2002.
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., Siddall, R., *The Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments*, Volumen 1, Elsevier, Burlington, 2004.
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., *Pigment Compendium*, Elsevier, Oxford, 2008.
- Edwards, P., Lodge, M., Hensel, F., Redmer, R., *'... a metal conducts and a non-metal doesn't'*, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering science*, 368, 2010.
- Elschenbroich, Ch., Salzer, A., *Organometallics*, Segunda edición, VCH, Weinheim, 1992.

- Evers, J., Göbel, M., Oehlinger, G., Klapötke, T.M., *The Crystal and Molecular Structure of Mercury Fulminate*, ZAAC, 633, 9, 2007.
- Foxworth, R.D., et al., *Heavy Minerals of Sand from Recent Beaches of the Gulf Coast of Mississippi and Associated Island*, Mississippi Geological Survey, 93, 1962.
- Franck, E.U., Hensel, F., *Metallic Conductance of Supercritical Mercury Gas at High Pressures*, Physical Review, 147, 1, 1966.
- Francis, W.J., *Shipbottom Paints*, Journal of the American Society for Naval Engineers, 66, 4, 1954.
- Frensley, W.R., *Heterostructure and Quantum Well Physics*, en *VLSI Electronics Microstructure Science*, Elsevier, 24, 1994.
- Fuentes de Cía, A.M., Robledano Arillo, J., “La identificación y preservación de los materiales fotográficos”, en Manual de documentación fotográfica, Editorial Síntesis, 1999.
- Ganguly, A., *Fundamentals of Inorganic Chemistry for Competitive Examinations*, Segunda Edición, Pearson, Nueva Delhi, 2012.
- García-Fernandez, L., Hernández, A.V., Suárez-Moreno, V., Fiestas, F., La evidencia acerca de la controversia de las vacunas que contienen timerosal y su asociación con el autismo, Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública, 30, 2, 2013.
- George, W.M., *Mercury Data Sheet*, U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries, 2020. Publicación online.
- Gifford, S.R., *La farmacopea y el Médico: El empleo de las drogas en Oftalmología*, Oficina Sanitaria Panamericana, 1941.
- Glasgow, H., *Mercury Salts as Soil Insecticides*, Journal of Economic Entomology, 22, 1, 1929.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., *Chemistry of the elements*, Pergamon, Oxford, 1984.
- Grundmann, C., Grünanger, P., *The Nitrile Oxides*, Springer, Heidelberg, 1971.
- González-Baró, A., Baran, E.J., *Raman spectra of some heavy metal oxalates*, Physical Chemistry an Indian Journal, 10, 4, 2015.
- Gopalan, R., *Inorganic Chemistry for undergraduates*, Universities Press, Hyderabad, 2009.
- Haberland, H., et al., *Experimental Study of the Transition from van der Waals, over Covalent to Metallic Bonding in Mercury Clusters*, J.Chem. Soc. Faraday. Trans., 86, 1, 1990.
- Hadjikakou, S.K., Kubicki, M., *Synthesis, characterisation and study of mercury(II) chloride complexes with triphenylphosphine and heterocyclic thiones. The crystal structures of [(benzothiazole-2-thionato)(benzothiazole-2-thione)(bis-triphenylphosphine) chloro mercury(II)] and [(μ<sub>2</sub>-dichloro){(bis-pyrimidine-2-thionato)mercury(II)}{(bis-triphenylphosphine)mercury(II)}] at 100 K*, Polyhedron, 19, 20-21, 2000.
- Hadsun, P., *The tin-mercury mirror: Its manufacturing technique and deterioration processes*, Studies in Conservation, 38, 1993.
- Hartke, B., Flad, H.J., Dolg, M., *Structures of mercury clusters in a quantum–empirical hybrid model*, Physical Chemistry Chemical Physics, 3, 2001.

- Hernández, G., et al., *Crystal structures of three mercury(II) complexes [HgCl<sub>2</sub>L] where L is a bidentate chiral imine ligand*, *Acta Crystallographica Section E, Crystallographic Communications*, 71, 12, 2015.
- Hintz, E., *Portable Power: Inventor Samuel Ruben and the Birth of Duracell*, *Technology and Culture*, 50, 1, 2009.
- Housecroft, C.E., Sharpe, A.G., *Inorganic Chemistry*, Segunda Edición, Pearson, Harlow, 2005.
- Hrobárik, P., Kaupp, M., Riedel, S., *Is Allred's [Hg(cyclam)]<sup>3+</sup> a True Mercury (III) Complex?*, *Angewandte Chemie*, 47, 2008.
- Huber, M.L., Laesecke, A., Friend, D.G., *The vapor pressure of mercury*, NIST, 2006.
- Hunter, E., *Fire Gilding of Arms and Armor*, Department of Arms and Armor, The Metropolitan Museum of Art, 2007, artículo online.
- Hylander, L.D., *Gold and Amalgams: Environmental Pollution and Health Effects*, in *Encyclopedia of Environmental Health*, Elsevier, 2011.
- Hylander, L.D., Meili, M., *500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions*, *Science of the Total Environment*, 304, 1-3, 2003.
- Jalilehvand, F., Leung, B.O., Izadifard, M., Damian, E., *Mercury(II) Cysteine Complexes in Alkaline Aqueous Solution*, *Inorg. Chem.*, 45, 1, 2006.
- Jansen, M., *The chemistry of gold as an anion*, *Chemical Society Reviews*, 37, 9, 2008.
- Jonsson, S., Mazrui, N.M., Mason, R.P., *Dimethylmercury Formation Mediated by Inorganic and Organic Reduced Sulfur Surfaces*, *Scientific Reports*, 6, 1, 2016.
- Jun, S. et al., *Photochemistry of HgBr<sub>2</sub> in methanol investigated using time-resolved X-ray liquidography*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 2010.
- Kaupp, M., von Schnering, H.G., *Origin of the Unique Stability of Condensed-Phase Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>. An ab Initio Investigation of M<sup>I</sup> and M<sup>II</sup> Species (M = Zn, Cd, Hg)*, *Inorganic Chemistry*, 33, 1994.
- Katz, D.M., *Physics for Scientists and Engineers*, Cengage Learning, Boston, 2015.
- Klages, F., *Tratado de Química Orgánica*, Tomo I, 2ª Parte, Editorial Reverté, Barcelona, 1968.
- Kočovský, P., *Mercury (II) Perchlorate*, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Hoboken, Nueva Jersey, 2001.
- Kozin, L.Z., Hansen, S.C., *Mercury Handbook: Chemistry, Application and Environmental Impact*, RSC Publishing, Cambridge, 2013.
- Labhade, S.R., *Selective mercurimetric titration assay of chloride concentration in the water of green coconuts using novel indicator system*, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 9, 3, 2017.
- Lalegani, A., et al., *Syntheses and structural characterization of mercury (II) coordination polymers with neutral bidentate flexible pyrazole-based ligands*, *Journal of Molecular Structure*, 1108, 2016.
- Landolt, D., *Corrosion and surface Chemistry of Metals*, EPFL Press, Lausana, 2007.
- Larock, R.C., *Organomercury Compounds in Organic Synthesis*, Springer, Heidelberg, 1985.
- Lawrence, J., Strauss, M.J., *Dermatitis due to potassium mercuric iodide*, *Jama Dermatology*, 30, 1934.

- Legyel, E., *Antiferromagnetism and Superconductivity in Ce-based Heavy-Fermion Systems*, Cuvillier Verlag, Gotinga, 2008.
- Liddle, S.T., *Molecular Metal-Metal Bonds: Compounds, Synthesis, Properties*, 1ª edición, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2015.
- Liem-Nguyen, V., Skyllberg, U., Nam, K., Björn, E., *Thermodynamic stability of mercury(II) complexes formed with environmentally relevant low-molecular-mass thiols studied by competing ligand exchange and density functional theory*, *Environmental Chemistry*, 14, 4, 2017.
- López Gutiérrez, J., et al., Evaluación del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por metales pesados en el acuífero de la Plana de Castellón- Aplicación al caso del mercurio, Instituto Geológico Minero,, 2007, documento online.
- L'vov, B., *Thermal Decomposition of Solids and Melts*, Springer, 2007.
- Mahmoudi, G., Morsali, A., *Novel rare case of 2D + 1D = 2D polycatenation Hg(II) coordination polymer*, *CrystEngComm*, 11, 2009.
- Makhija, R., Pazdernik, L., Rivest, R., *Cobalt (II) Mercury Tetrathiocyanate Complexes with Lewis Bases*, *Canadian Journal of Chemistry*, 51, 3, 1972.
- Malakooti, E., Sheshmani, S., *Synthesis and Characterization of Mercury(II) Complexes Containing 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline by Sonochemical Method*, *Journal of Chemistry*, 2013.
- Malone, L.J., Dolter, T., *Basic Concepts of Chemistry*, 8ª edición, John Wiley & Sons, Nueva Jersey, 2008.
- Martínez-Troya, D., *Química de compuestos organometálicos*, Trafford, Victoria, 2006.
- Masoumi, A., et al., *Structural diversity in mercury(II) coordination complexes with asymmetrical hydrazone-based ligands derived from pyridine*, *Journal of Molecular Structure*, 2015.
- McAuliffe, C.A., *The Chemistry of mercury*, The MacMillan Press, Londres, 1977.
- Medenbach, O., Sussieck-Fornefeld, C., *Minerales*, Editorial Blume, Barcelona, 1983.
- Michaleas, S.N., et al., *Theophrastus Bombastus Von Hohenheim (Paracelsus) (1493–1541): The eminent physician and pioneer of toxicology*, *Toxicology Reports*, 8, 2021.
- Mishra, C.P., et al., *Mercury Availability-Market Economy Countries*, Bureau of Mines information circular, Washington, 1985.
- Misra, C.H., Parmar, S.S., Shukla, S.N., *Studies on complex compounds. V. Coordination compounds of mercury and biologically active amines*, *Canadian Journal of Chemistry*, 46, 1967.
- Mohr, F., *Gold Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- Moody, B., *Comparative Inorganic Chemistry*, Tercera edición, Edward Arnold, Nueva York, 1991.
- Mrak, E.M., Stewart, G.F., *Advances in Food Research*, Volumen V, Academic Press, Nueva York, 1954.
- Needham, J., *Science and Civilisation in China*, volumen 5, Parte 3, Cambridge University Press, 1976.
- Nijssen, L., Lipscomb, W.N., *The Structure of Mercuric Amidobromide*, *Acta Crystallographica*, 5, 1952.

- Nilsson, K.B., et al., *Coordination Chemistry of Mercury(II) in Liquid and Aqueous Ammonia Solution and the Crystal Structure of Tetraamminemercury(II) Perchlorate*, *Inorganic Chemistry*, 47, 2008.
- Nockermann, P., Meyer, G., *Two mercuric ammoniates: [Hg(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][HgCl<sub>3</sub>](2) and [Hg(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)(2)*, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie*, 629, 1, 2003.
- Norrby, L.J., *Why is Mercury Liquid?*, *Journal of Chemical Education*, 68, 2, 1991.
- O'Carroll, R.E., Masterton, G., Dougall, N., Ebmeier, K.P., Goodwin, G.M., *The Neuropsychiatric Sequelae of Mercury Poisoning*, *British Journal of Psychiatry*, 167, 1995.
- Ohnishi, S., Ishii, Y., *Electronic structures of mercury clusters*, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 26, 1993.
- Olson, M.L., De Wild, J.F., *Determination of Total Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, WDML SOP001, Revision 4*, 2010.
- Orbovic, N.B., *Explosivos, Propelentes y Pirotecnia. Estado del arte*, Academia Politécnica Militar, Santiago de Chile, 2011.
- Orna, M.V., *The Chemical History of Color*, Springer, Nueva York, 2013.
- Owen, C.J., et al., *Bond dissociation energy of Au<sub>2</sub><sup>+</sup>: A guided ion beam and theoretical investigation*, *Journal of Chemical Physics*, 150, 17, 2019.
- Pamato, M.G., et al., *The thermal expansion of gold: point defect concentrations and pre-melting in a face-centred cubic metal*, *Journal of Applied Crystallography*, 51, 2018.
- Pataki, L., Zapp, E., *Basic Analytical Chemistry*, Pergamon Press, Budapest, 1980.
- Patnaik, P., *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, edición pdf, 2003.
- Pehkonen, S.O., Lin, C., *Aqueous Photochemistry of Mercury with Organic Acids*, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 48, 2, 1998.
- Peiju Yang, et al., *Zinc compounds with or without Zn–Zn bond: Alkali metal reduction of LZnCl<sub>2</sub> (L = α-diimine ligands)*, *Dalton Transactions*, 29, 2009, pp. 5773-5779.
- PerezF, I.; S. Larrea, E.; Bazán, B.; Barandika, G.; Urriaga, M.K.; Arriortua, M.I. *Ionothermal Synthesis of Cadmium Coordination Polymers: Ionic Liquid Effects on the Synthesis, Structural, and Thermal Characterization*, *Molecules*, 24, 22, 2019.
- Pérez Pariente, J., *La alquimia*, Catarata, Madrid, 2016.
- Perry, D.L., *Handbook of Inorganic Compounds*, 2ª edición, CRC Press, Boca Ratón, 2011.
- Pino Pérez, F., *Técnicas experimentales de Análisis Cualitativo*, Segunda Edición, Universidad de Sevilla, 1979.
- Pino Pérez, F., Cano Pavón, J.M., *Gravimetrías y Métodos Analíticos de Separación*, Universidad de Sevilla, Sevilla, 1977.
- Pohanish, R.P., *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*, 5ª edición, William Andrew, Nueva York, 2008.
- Potts, R.A., Allred, A.L., *Mercury (I) Complexes*, *Inorganic Chemistry*, 5, 6, 1966.
- Priesner, C., Figala, K., *Alquimia*, Herder, Barcelona, 2001.
- Pyykkö, P., *Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought*, *Annual review of physical chemistry*, 63, 2012.

- Raymond, K.W., *General Organic and Biological Chemistry*, 3ª edición, John Wiley & Sons, Hoboken, Nueva Jersey, 2010.
- Repetto, M., *Toxicología Avanzada*, Díaz de Santos, Madrid, 1995.
- Riaño Cabrera, N., *Fundamentos de Química Analítica Básica. Análisis Cuantitativo*, 2ª edición, Editorial Universidad de Caldas, Manizales, Colombia, 2007.
- Rich, R., *Inorganic Reactions in Water*, Springer, Heidelberg, 2007.
- Robins, N.A., Hagan, N.A., *Mercury Production and Use in Colonial Andean Silver Production: Emissions and Health Implications*, *Environ Health Perspect*, 120, 5, 2012.
- Roth, S., Carroll, D., *One-Dimensional Metals*, Tercera edición, Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
- Rubin, M.B., *The development of the mercury lamp*, *Bull. Hist. Chem.*, 35, 2, 2010.
- Rumayor, M., Díaz-Somoano, M., López-Antón, M.A., Martínez-Tarazona, M.R., *Mercury compounds characterization by thermal desorption*, *Talanta*, 114, 2013.
- Sahoo, B., et al., *Inorganic Chemistry*, PHI Learning, Nueva Delhi, 2012.
- Santiago-Chiquero, I., *Caracterización espectroscópica de la configuración 3p<sup>5</sup> 4s en un plasma de argón generado por microondas a presión atmosférica*, Tesis doctoral, 2003.
- Sanz-Tejedor, A., *La industria agroquímica*, Universidad de Valladolid, apuntes de la asignatura Química Orgánica Industrial, apuntes de la asignatura de Química Orgánica Industrial.
- Schaaf, L., Fox, W.H., *Records of the Dawn of Photography*, Press Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge, 1996.
- Schamberg, J.F., et al., *Sodium Oxy-Mercury-Ortho-Nitro Phenolate (Mercurphen): With Special Reference to Its Practical Value as a Disinfectant*, *The Journal of Infectious Diseases*, 24, 6, 1919.
- Shaikh, M.N., et al., *Mercury(II) cyanide complexes with alkyldiamines: Solid-state/solution NMR, computational, and antimicrobial studies*, *Journal of Coordination Chemistry*, 65, 15, 2012.
- Sharma, D., *Analytical Chemistry*, Segunda Edición, Krishna Prakashan Media, Meerut, 2006.
- Sharma, D., *A Handbook of Analytical Inorganic Chemistry*, International Scientific Publishing Academy, Nueva Delhi, 2005.
- Sheng, H., et al., *Two photoluminescent one-dimensional copper(I) iodide coordination polymers incorporating Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub> double-stranded stair and Cu<sub>6</sub>I<sub>6</sub> hexagonal cage chain units*, *Portal Komunikacji Naukowej*, 14, 5, 2011.
- Sicius, H., *Zinkgruppe: Elemente der zweiten Nebengruppe*, Springer, Dormagen, 2017.
- Soth, A., *Elixirs of Immortal Life Were a Deadly Obsession*, *Cabinet of Curiosities*, 2018, publicación online.
- Spencer, J.N., *Thermodynamics of the solution of mercury metal*, *Retrospective Theses and Dissertations*, 3182, 1967.
- Stern, K.H., *High Temperature Properties and Thermal Decomposition of Inorganic Salts with Oxyanions*, CRC Press, Boca Ratón, 2001.
- Steudel, R., Chivers, T., *The role of polysulfide dianions and radical anions in the chemical, physical and biological sciences, including sulfur-based batteries*, *Chem. Soc. Rev.*, 48, 2019.
- Stöger, B., Weil, M., *Hydrothermal Crystal Growth and Crystal Structures of the Mercury(II)*



- Chromates(VI)  $\alpha$ -HgCrO<sub>4</sub>,  $\beta$ -HgCrO<sub>4</sub>, and HgCrO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O*, *ChemInform*, 37, 35, 2006
- Sui, Z., Zhang, Y., Li, W., Orndorff, W., Cao, Y., Pan, W., *Partitioning effect of mercury content and speciation in gypsum slurry as a function of time*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 3, 2015.
  - Sykes, A.G., *Kinetics of Inorganic Reactions*, Pergamon Press, Oxford, 1966.
  - Szu Shen Wong, et al., *Syphilis and the use of mercury*, *The Pharmaceutical Journal*, 8 de septiembre 2016.
  - Taheriha, M., Ghadermazi, M., Amani, V., *Dimeric and polymeric mercury(II) complexes containing 4-methyl-1,2,4-triazole-3-thiol ligand: X-ray studies, spectroscopic characterization, and thermal analyses*, *Chemical Monthly*, 146, 2015.
  - Tantardini, C., Oganov, A.R., *Thermochemical electronegativities of the elements*, *Nat Commun*, 12, 2021.
  - Tenney, L.D., *Pyrotechnic Snakes*, *J. Chem. Educ.*, 17, 6, 1940.
  - Theissen, K., Weil, D., Giftm J., *Summary Review Of Health Effects Associated With Mercuric Chloride*, *Health Issue Assessment. U.S. Environmental Protection Agency*, Washington, 1992.
  - Tigras-Sánchez, M-P., *Complejos de tiocianatos dobles de Zn (II)-Hg (II) y de Ni (II)-Hg (II) con ligandos quelantes N,N dados*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1985.
  - Urben, P., *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*, 7ª edición, Elsevier, Cambridge, 2007.
  - Urben, P., *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*, 8ª edición, Elsevier, Cambridge, 2017.
  - Van Delft, D. Kes, P., *The discovery of Superconductivity*, *Euro Physics News*, 42, 1, 2011.
  - Verma, A., et al., *Metal Recovery Using Oxalate Chemistry: A Technical Review*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 58, 2019.
  - Vita Peralta, M., Dix, M., Lesemann, M., Wakeham, W.A., *Thermal conductivity of liquid mercury*, *High Temperatures, High Pressures*, 34, 2002.
  - Wagh, A.S., Singh, D., Jeong, S.Y., *Mercury stabilization in chemically bonded phosphate ceramics*, 2000, documento online.
  - Waldron, H.A., *Did the Mad Hatter have mercury poisoning?*, *British Medical Journal*, 287, 1983.
  - Wang, X., Andrews, L., *Infrared Spectrum of Hg(OH)<sub>2</sub> in Solid Neon and Argon*, *Inorganic Chemistry*, 44, 1, 2005.
  - Warner, T., Jalilehvand, F., *Formation of Hg(II) Tetrathiolate Complexes with Cysteine at Neutral pH*, *Can J Chem*, 94, 4, 2016.
  - Weil, M., *A Second Modification of Mercury(I) Orthoarsenate(V): Preparation and Crystal Structure of  $\beta$ -(Hg<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*, *ChemInform*, 35, 41, 2004.
  - Weil, M., Glaum, R., *Mercury(II) polyphosphate, Hg(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 56, (Pt 2), 2, 2000.
  - Wells, A.F., *Química Inorgánica Estructural*, Reverté, Barcelona, 1978.
  - Wiberg, E., Holleman, A.F., Wiberg, N., *Inorganic Chemistry*, Academic Press, San Diego, 2001.
  - Wilson, E.K., *Mercury Fulminate Revealed*, *Chemical & Engineering News*, 29 de agosto, 2007, artículo online.

- Wirth, T.H., Davidson, N., *Mercury(II) Complexes of Guanidine and Ammonia, and a General Discussion of the Complexing of Mercury(II) by Nitrogen Bases*, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 20, 1964.
- Wisniak, J., *The history of mercury. From discovery to incommodity*, *Revista CENIC*, 39, 3, 2008.
- Xuefang Wang, Andrews, L., Riedel, S., Kaupp, M., *Mercury is a Transition Metal: The First Experimental Evidence for HgF<sub>4</sub>*, *Angewandte Chemie*, 2007.
- Zaleski-Egjierd, P., Pyykkö, P., *Relativity and the mercury battery*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 37, 2011.
- Zhao, G., Zhang, W., Duan, Z. et al., *Mercury as a Geophysical Tracer Gas - Emissions from the Emperor Qin Tomb in Xi'an Studied by Laser Radar*, *Sci Rep*, 10, 2020.

## PROTOCOLOS, GUÍAS Y DOCUMENTOS DE ORGANISMOS OFICIALES

- *American Chemical Society International Historic Chemical Landmarks, Discovery of Oxygen by Joseph Priestley*, acceso online en septiembre de 2021.
- Compilation of comments on the lists of mercury waste, United Nations Environment Programme, Minamata Convention on Mercury, Osaka, 2019.
- *Guide to Recycling Mercury-Containing Lamps for the Industrial, Commercial, & Institutional Sector*, publicada online por el gobierno de Canadá, *Northwest Territories, Environment and Natural Resources*, 2012.
- Health Care Without Harm dentro del programa Going Green: A Resource Kit for Pollution Prevention in Health Care, actualizada a 2001.
- IGE, El uso del mercurio en la minería del oro artesanal y en pequeña escala, 2008, artículo online.
- IMERC, *Fact Sheet Mercury Use in Batteries*, *United States Environmental Protection Agency*, 2015.
- IPEN, Informe sobre el mercurio y la minería de oro artesanal y en pequeña escala (MOAPE), 2017.
- *Literature Survey on Phototropism*, en *Publications of Goddard Space Flight Center*, Volumen II *Space Technology*, NASA, 1964.
- MARC MAISON, *Mercury mirror*, artículo online: [marcmaison.com/architectural-antiques-resources/mercury-mirror](http://marcmaison.com/architectural-antiques-resources/mercury-mirror).
- *Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry*, Revision 2, EPA-821-R-05-001, February 2005.
- *Minamata Disease –Its History and Lessons–*, Minamata Disease Municipal Museum, editado por Minamata City Planning Division, 2007.
- Pérez-Jiménez, A.J., Apuntes de la Asignatura Química Física II, Átomos polielectrónicos (tema 9), Universidad de Alicante.
- Thermodynamics. The Second and third laws, *General Chemistry I*, KAIST, 2012.
- Troyer, D., La viscosidad cinemática explicada, *Noria Latin America*, online.
- VVAA., Distribución, Determinación y Remoción de Arsénico en Aguas, Jornadas Talles en la Universidad Tecnológica Nacional de Buenos Aires, online, 2016

## 10. LOS ÓXIDOS DEL MERCURIO

### UNA CURIOSIDAD INADECUADA PARA LAS ENSEÑANZAS MEDIAS

#### **Introducción**

Este texto pertenece a la serie de artículos de investigación donde trato de explorar las características de los óxidos e hidróxidos de los metales de transición y postransición, para encontrar nuevos experimentos que tengan interés en las enseñanzas medias. Es una línea de investigación en la que, con el pretexto de explorar cuáles de los experimentos relacionados con estos compuestos son más atractivos y aplicables a los laboratorios de las enseñanzas medias, bien sean los de Secundaria o Bachillerato, trato de satisfacer la necesidad que me consume por dentro, como profesor de secundaria, que me exige entrar en el laboratorio con un aliciente que vaya más allá de hacer una disolución de sulfato de cobre para que el alumnado vea cómo cristaliza. En concreto el estudio del mercurio da inicio a los óxidos e hidróxidos de los metales de la segunda serie de transición y me llena de curiosidad trabajar con metales que no son muy habituales. De cualquier forma, en este caso resulta más que obvio que el mercurio y sus derivados son del todo inapropiados para estos niveles educativos, dada su letalidad y el peligro que conlleva su uso en cualquier estado. Además del problema derivado de los desechos y residuos que produce, todos de gran toxicidad tanto para las personas como para la naturaleza, por lo que está absolutamente prohibido deshacerse de ellos a través de la piletta o de las papeleras habituales del laboratorio.

Estudio este metal siguiendo el mismo formato que he empleado con otros metales, con la idea de completar en lo posible el análisis práctico que permita incorporar a la educación secundaria óxidos e hidróxidos de metales fuera de lo habitual, ampliando con ello la perspectiva del alumnado respecto a los elementos de la tabla periódica, que suelen interpretarse como ajenos y escasamente relacionados con el día a día, sobre todo cuando usamos reiteradamente el hierro o el cobre para la mayoría de los experimentos, aunque obviamente esto no es un problema en sí mismo. A pesar de ello, el mercurio no estará nunca entre los elementos que vayamos a incorporar al currículum académico por razones obvias. Como el mercurio no es un elemento con el que se deba estar trabajando en el laboratorio, no al menos en uno como aquel en el que yo trabajo, donde hay alumnos continuamente pululando por todas partes, he decidido realizar la experimentación en julio, mes en el que ya no hay nadie en el instituto que pueda verse afectado por acercarse a la vitrina en la que trabajo y tocar los compuestos sin que yo pueda impedirlo. No obstante una cuestión adicional e importante es incluir estos elementos, que son tan tóxicos pero a la vez comunes, en el currículum de Física y Química, de forma teórica, para que el alumnado comprenda el peligro que entraña su manipulación, dado que todavía hay mucho desconocimiento al respecto y no es raro que todavía más de uno tenga un termómetro de mercurio en casa. Es cierto que han pasado muchos años de aquello, pero a modo de anécdota suelo contar que en mi infancia un amigo me dejó en casa, para que yo jugase durante unos cuantos días, un bote de aproximadamente un litro de mercurio. A él se lo había regalado su padre, que

trabajaba en Almadén, y se lo había traído en la maleta, como quien trae un coche de bomberos o una pelota. De hecho, él jugueteaba con el mercurio como si fuera plastilina, y yo mismo recuerdo la sensación de meter la mano en el líquido denso y sacarla seca, a pesar de la sensación húmeda que sentía cuando estaba dentro del extraño líquido. ¡Cuántas gotas de mercurio desaparecieron por entre las llagas de las losas del lavadero, arriba, afortunadamente al lado de la azotea, donde la puerta estaba continuamente abierta para evitar que se acumulase la humedad! Si hubiera sabido entonces de su toxicidad, no se me hubiera ocurrido hacer el estúpido, aunque claro, yo no tenía por entonces más de diez años.

## DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD

A la hora de experimentar con el mercurio hay varias reglas que hay que atender sin ningún tipo de negligencia. La primera es trabajar con la menor cantidad posible del metal, hasta tal punto que yo, en la realización de todos los experimentos que aparecen en este libro, no he utilizado más de 3 g de Hg. La segunda es utilizar siempre la vidrina, guantes, bata y una mascarilla apropiada para evitar el gas mercurio. La tercera consiste en depositar los restos de los compuestos de mercurio utilizados en recipientes adecuados, separados dependiendo de si son orgánicos o inorgánicos, ácidos o básicos, y siempre tratar de fijar los cationes del mercurio mediante la adición de sulfuros, para que a través del HgS queden inactivos y tengan la menor peligrosidad posible. La cuarta es simplemente una cuestión de precaución, la de trabajar en condiciones de ventilación adecuadas, con las ventanas del laboratorio abiertas, aunque se esté trabajando en la vitrina. Solo entonces, respetando todas estas normas que dicta la prudencia, podemos trabajar con este metal sin demasiadas complicaciones.

Para comenzar el estudio de los óxidos del mercurio parto del metal en su estado elemental y lo disuelvo con ácido nítrico, un ácido en el que el mercurio se disuelve perfectamente. Sin embargo hay dos vías que conducen a dos cationes distintos y es muy importante hacer bien esta parte dado que posteriormente voy a hacer los experimentos con el mercurio (I) y con el mercurio (II). Para obtener el  $\text{Hg}^{+2}$  basta disolver el mercurio con ácido nítrico concentrado, en una reacción espectacular, que genera  $\text{Hg}^{+2}$  incoloro, en la forma compleja de  $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$ , mientras que para obtener el  $\text{Hg}_2^{+2}$  hay que usar ácido nítrico diluido, a baja temperatura o ácido nítrico concentrado pero en una relación deficitaria (con un 50% en exceso del mercurio respecto del ácido). A partir de ahí se puede añadir una base si se quiere comprobar en cada caso que es el catión de mercurio buscado, dado que el HgO es un precipitado de color amarillo intenso (procedente de la disolución de  $\text{Hg}^{+2}$ ) y el  $\text{Hg}_2\text{O}$  es un precipitado negro, que dismuta inmediatamente a HgO y Hg elemental, mezcla que se aprecia de color negro o gris oscuro. El HgO que se obtiene en la primera reacción es amarillo, pero dependiendo del tamaño de partícula y de su historia química también puede ser rojo, así para obtener HgO rojo se puede tostar el  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  de partida, que es una sustancia cristalina de color blanco que se produce al evaporarse parcialmente el agua del ácido que se ha usado como disolvente. En este sentido la reacción es simple y puede lograrse sin problemas calentando el HgO en un tubo de ensayo.

Para el  $\text{Hg}^{+1}$  la especie estable es  $\text{Hg}_2^{+2}$  que es la forma en la que se presenta y es muy conocida sobre todo por el calomelanos  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  que se empleaba tradicionalmente en medicina o en el electrodo de calomelanos.

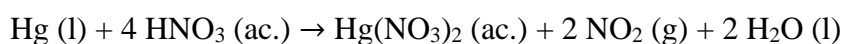
En lo que a hidróxidos se refiere, hasta ahora no se ha aislado el  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , pero existe como compuesto en disolución, formando parte de las etapas previas a la aparición del  $\text{HgO}$  amarillo, a partir de un pH de 2.3, o tras alcalinizar el medio, no obstante, al ser incoloro no vamos a poder apreciarlo a pesar de que se encuentre presente en la disolución.

Para concluir este capítulo incluiré algunas de las reacciones más interesantes o típicas en las que participan los dos cationes del mercurio, como son las reacciones de oxidación y reducción, así como la de formación del peróxido de mercurio  $\text{HgO}_2$ , un compuesto que a su toxicidad une el peligro de ser explosivo, si se hace a una temperatura superior a los 15 grados bajo cero.

## DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

### Disolución en medio ácido concentrado del mercurio

El mercurio es un metal que en condiciones ambientales es un líquido, algo que le da unas características mecánicas muy curiosas, que lo han convertido a lo largo de la historia en un metal privilegiado. No se disuelve en ácidos no oxidantes por lo que usará el  $\text{HNO}_3$  al 65% de riqueza lo que conseguirá la disolución por oxidación del metal a la especie divalente, siguiendo la reacción<sup>375</sup>:



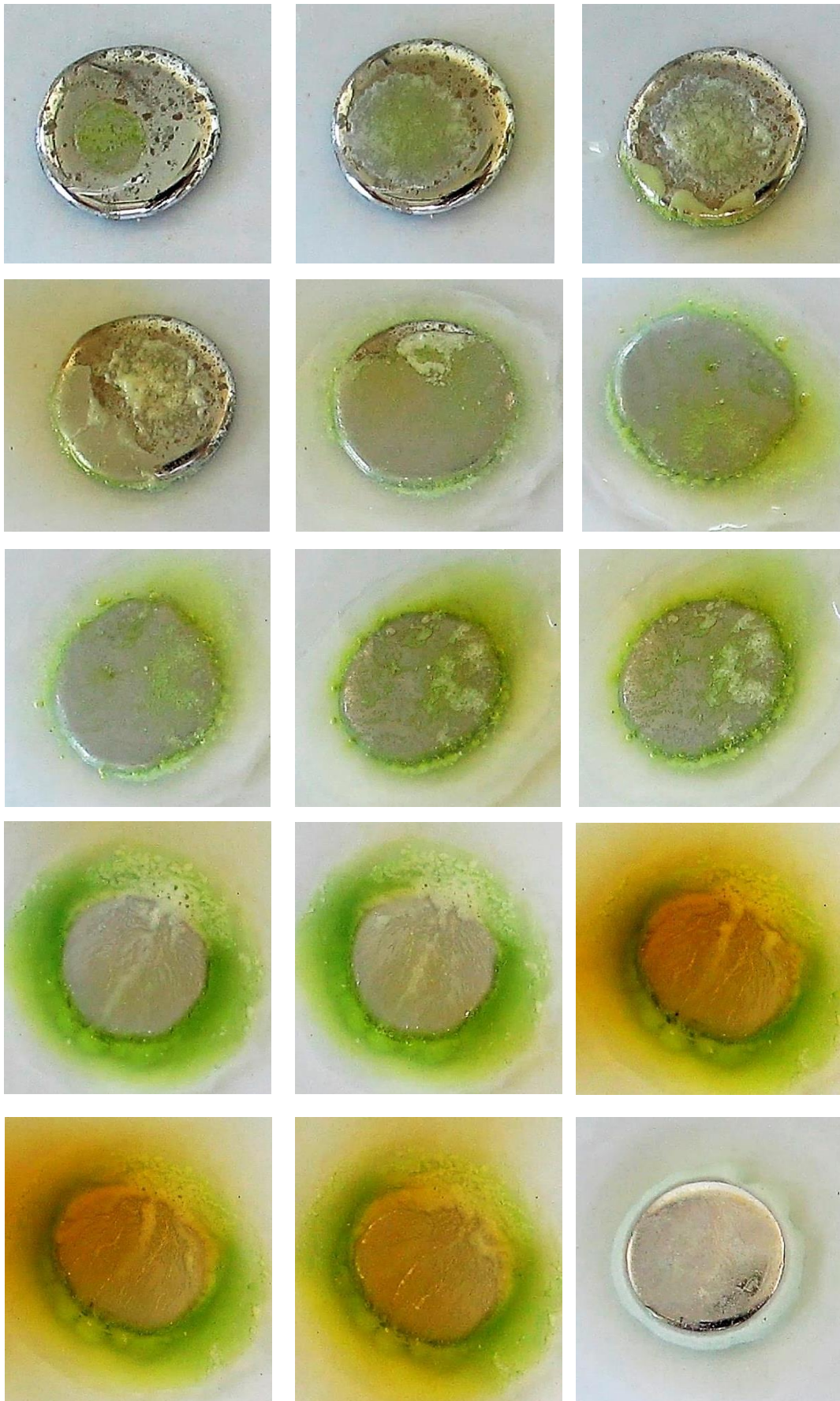
El  $\text{Hg}^{+2}$  en disolución acuosa<sup>376</sup>, parece ser que se presenta habitualmente como acuocomplejo  $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  que es incoloro, y que también podría escribir como bicoordinado  $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$  para remarcar el carácter covalente del complejo, merece la pena volver a leer la discusión al respecto en la parte teórica del libro. Sin embargo encontramos que además, en disoluciones concentradas de ácido nítrico, el  $\text{Hg}^{+2}$  aparece como  $[\text{HgNO}_3]^+$  y  $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_4]^{-2}$ , dos especies que son igualmente incoloras. En nuestro caso son las especies de  $\text{Hg}^{+2}$  que tenemos tras la disolución del mercurio<sup>377</sup>.

Para esta práctica usaré unos 2,8 g de mercurio que disolveré empleando exceso de ácido nítrico concentrado. Sin embargo, previamente voy a añadir unas gotas del ácido para ver cómo se forma directamente la sal blanca sobre la superficie del metal. Debido a que está en pequeñas cantidades, se formarán mezclas de  $\text{Hg}_2^{+2}$  y de  $\text{Hg}^{+2}$ , pero el efecto es lo suficientemente bonito como para verlo. Se puede hacer en un cristal de reloj, en el interior de la campana de extracción, con guantes, mascarilla adecuada y todas las medidas de seguridad inexcusables. Aquí vemos las imágenes del proceso.

<sup>375</sup> Patnaik, P., *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, Burlington, 2001, p. 561.

<sup>376</sup> Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Química Inorgánica Avanzada*, Editorial Limusa, México, 1990, p. 720.

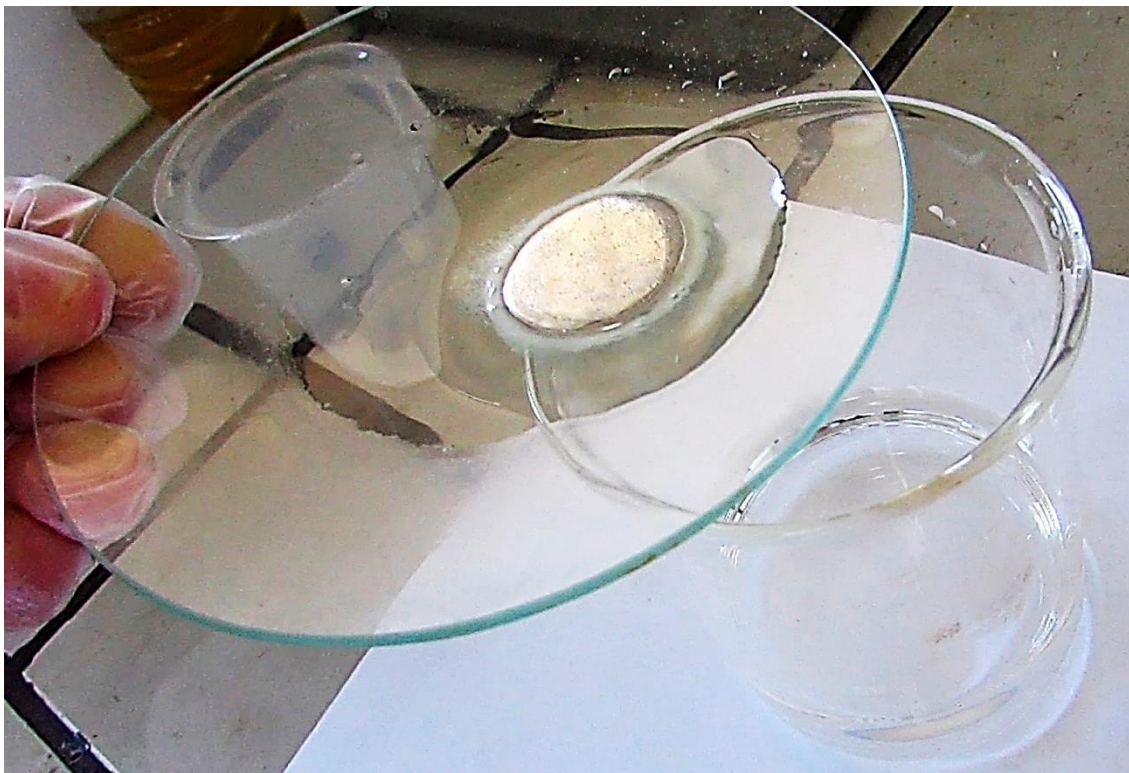
<sup>377</sup> *Ibidem*, p. 733.





Los colores son verdaderamente preciosos y en la serie de imágenes se puede ver cuándo empieza verdaderamente la reacción, dado que el desprendimiento del dióxido de nitrógeno, de color marrón anaranjado, cambia de forma radical el aspecto de la fotografía. Hasta ese momento probablemente se ha estado produciendo la reacción de formación del  $\text{Hg}_2^{+2}$  y la oxidación de impurezas, dado que aunque el  $\text{HNO}_3$  está concentrado, la proporción está muy a favor del Hg, pero después de añadir varias veces el ácido y de aumentar la temperatura (ya que la reacción es exotérmica), la reacción que pasa a dominar es la de formación de  $\text{Hg}^{+2}$  con desprendimiento de  $\text{NO}_2$  (g). El resultado final es estéticamente increíble. La transición desde la disolución verdosa a la transparente e incolora del  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , disuelto en el agua, bajo la que se ve la superficie brillante y pura del mercurio que no ha reaccionado, es tan curiosa como bonita, aunque el proceso lleva tiempo, dado que los gases absorbidos de  $\text{NO}_2$ , responsables del color verde en disolución, tienen que ir escapando hasta desaparecer por completo. Esos gases son irritantes y por si no fuera suficiente argumento, trabajar con el mercurio, la presencia de este gas hace más necesario si cabe utilizar la campana.

Sin embargo esto no ha sido más que una prueba para admirar cómo se produce la reacción a pequeña escala. Ahora añadiré el mercurio limpio a una cantidad mayor de  $\text{HNO}_3$  concentrado y en exceso, para forzar a que la reacción sea la que oxida por completo hasta Hg (II). Es importante tener en cuenta que la reacción no es inmediata, y tarda unos minutos hasta que de repente arranca, cuando se calienta lo suficiente para que ocurra<sup>378</sup>.



---

<sup>378</sup> Patnaik, P., op.cit. p. 561.



La reacción tarda unos segundos en empezar y solo entonces se acentúa el color verde, tan característico de estas reacciones del ácido nítrico, y que después de ver las imágenes trataré de explicar, porque no es fácil. El burbujeo de  $\text{NO}_2$  es muy intenso de manera que el ácido nítrico, que antes era incoloro y transparente, ahora es fumante. El gas  $\text{NO}_2$  no es el único de los óxidos de nitrógeno que se produce en este tipo de reacciones, en las que el  $\text{HNO}_3$  actúa como oxidante.



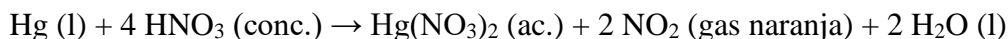
El color verde se acentúa hasta que pasado un tiempo concluye la reacción y el  $\text{NO}_2$  anaranjado va escapando de la disolución, que queda completamente transparente e incolora, propio del  $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$ . La explicación de por qué el medio de reacción se colorea de verde no es inmediata. No se debe a la formación de complejos con el mercurio, dado que el ácido se colorea de verde con otros metales y lo que es más sorprendente, el color desaparece a la vez que va disminuyendo el borboteo de  $\text{NO}_2$  y la reacción en sí. En este sentido el color verde depende de los mecanismos de reducción que afectan al ácido nítrico, mientras oxida al metal correspondiente.

Las reacciones en las que participan los óxidos de nitrógeno son complejas, hasta el punto que en muchos libros resulta más cómodo hablar de  $\text{N}_x\text{O}_y$  que de alguno en concreto, aunque sea mayoritario, debido a que suelen descomponerse unos en otros siguiendo complicados equilibrios. Y en gran medida esas reacciones de los óxidos de nitrógeno pueden explicar la aparición del color verde. El nitrato se convierte en dióxido de nitrógeno, que es gaseoso y permanece en la disolución, coloreándola de naranja, rojo o amarillo intenso, según la concentración en la que se encuentre. Sin embargo, este  $\text{NO}_2$  también se relaciona con el  $\text{HNO}_2$ , inestable pero posible intermedio en la reducción del grupo  $[\text{NO}_3]^{-1}$ . Ese  $\text{HNO}_2$  es de color azul pálido y se descompone rápidamente para dar  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ , de la misma manera que se forma, ya que es un equilibrio.

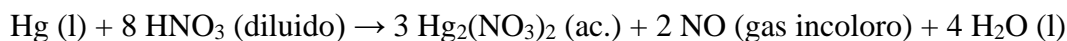


La suma del color anaranjado del NO<sub>2</sub> y del azul pálido<sup>379</sup> del HNO<sub>2</sub>, que se degrada y forma continuamente, daría el color verde característico del medio de reacción del nítrico cuando actúa como oxidante, emitiendo NO<sub>2</sub>. Esto es así por cuanto la reacción entre el HNO<sub>3</sub> diluido y el Hg no produce ni NO<sub>2</sub> ni colorea de verde el medio, sino que se limita a un borboteo suave de NO incoloro<sup>380</sup>.

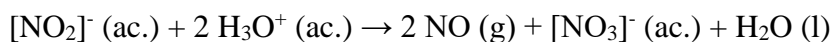
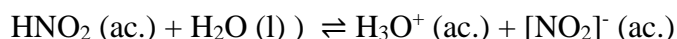
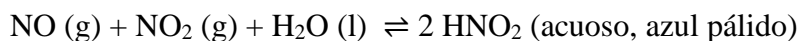
Así para el nítrico concentrado tenemos la reacción que conocemos bien:



Mientras que para el nítrico diluido (o el menor proporción respecto al metal):



Estas dos reacciones compiten entre sí y hay un desprendimiento de gases NO<sub>2</sub> y NO en ambas circunstancias, aunque el producto mayoritario varía según las condiciones. Pero estos dos óxidos de nitrógeno son muy reactivos y pueden a su vez participar de equilibrios más complejos que pueden dificultar un análisis más profundo que éste:



Dentro del caos de reacciones posibles de los óxidos de nitrógeno resulta difícil concretar cuáles son las que se están dando en nuestro caso. En la reacción de formación del HNO<sub>2</sub>, que es un equilibrio, la alta presencia de NO<sub>2</sub> en disolución (por fumante) desplazará el equilibrio hacia la formación del ácido nitroso, y esto seguirá siendo así hasta que baje la emisión de NO<sub>2</sub>. Además, como el medio es muy ácido, la descomposición del HNO<sub>2</sub> en agua no se ve favorecida, por lo que la concentración del inestable HNO<sub>2</sub> debe permanecer constante en esas condiciones, alterando el color general de la disolución. Lo cierto es que ese color verde solo está presente durante la oxidación del mercurio a Hg<sup>+2</sup>, con emisión por tanto de dióxido de nitrógeno, de color naranja. Parece obvio que es la interacción de ese NO<sub>2</sub> marrón o anaranjado, con el HNO<sub>3</sub> o con otros productos paralelos, como el NO, lo que explicaría la presencia tan desconcertante del intenso color verde. Como el NO<sub>2</sub> es naranja, solo un compuesto azul puede hacer que el color percibido sea el verde, probablemente sea el intermedio HNO<sub>2</sub> que se forma y se descompone continuamente. Es al menos una opción interesante.

<sup>379</sup> <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nitrous-acid#section=Other-Experimental-Properties>

<sup>380</sup> Para las reacciones del mercurio:

Patnaik, P. op.cit. p. 561.

Para las del ácido nitroso:

Bailar, J.C., Moeller, T., Kleinberg, J., Química Básica, Editorial Alhambra, Madrid, 1968, pp. 411-412.

Para la descomposición del anión nitrito:

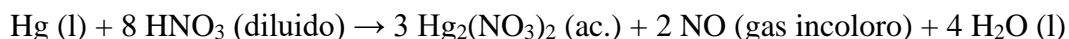
Burriel, F. et al., Química Analítica Cualitativa, Editorial Paraninfo, 14ª Edición, Madrid, 1992, p. 900.

Vemos la secuencia total desde la formación de ese color verde intenso que contrasta fuertemente bajo la humareda de color naranja, hasta la desaparición completa del  $\text{NO}_2$ , ya al día siguiente, una vez que todos los gases que estaban disueltos en el interior de la disolución, se han escapado y han sido succionados por el extractor de la campana. Es muy sorprendente el cambio de coloración que se produce de un día para otro, porque a lo largo de las horas de trabajo, el color verde de la disolución se volvió algo más transparente, pero seguía siendo indiscutiblemente verde, como se puede ver en la tercera fotografía.



## Disolución con exceso de mercurio en medio ácido

Para obtener el dímero  $\text{Hg}_2^{+2}$  usando ácido nítrico tenemos dos opciones: a) emplear una disolución diluida y a baja temperatura, que no pueda oxidar al mercurio hasta  $\text{Hg}^{+2}$ ; b) usar una disolución concentrada pero a una proporción doble a favor del mercurio. La primera alternativa presenta la dificultad de que no sabemos si la reacción se está produciendo o no, dado que al estar tan diluida, no se aprecia el burbujeo, o puede incluso que la dilución sea excesiva y tarde mucho en producirse la reacción de forma eficiente. En cambio en la segunda posibilidad, el problema es que siempre, aparece una pequeña cantidad de  $\text{NO}_2$  al principio, una vez que se añaden las gotas de  $\text{HNO}_3$  y eso implica que habrá una concentración de  $\text{Hg}^{+2}$  minúscula, que conviene tener en cuenta. No obstante, con cuidado, la cantidad del mercurio divalente será residual y es un método fácil que permite hacer un seguimiento visual de la reacción, con un burbujeo continuo en una disolución transparente e incolora. Además, siempre se puede usar un reductor y pasar el  $\text{Hg}^{+2}$  a  $\text{Hg}_2^{+2}$ , como es el caso del  $\text{SnCl}_2$  empleado en una relación estequiométrica. La reacción que se produce ya la conocemos:



También se puede diluir solo un poco, por ejemplo empleando ácido nítrico rebajado al 30% y usar al mismo tiempo una proporción inferior a la que requeriría la masa de mercurio que se tiene e incluso bajar la temperatura con un baño de agua fría. Cuando hablo de proporciones, tengo que reconocer que he hecho la oxidación a ojo, no obstante puede hacerse un cálculo molar, si se desea una descripción más precisa y pormenorizada y aplicarla para a fin de cuentas llegar al mismo sitio.

Cuando llevé a cabo la disolución del mercurio usando ácido nítrico diluido y frío, lo diluí en exceso, y a pesar de dejarlo horas, cuando hice la prueba con ácido clorhídrico no dio señal alguna. En cambio, con el nítrico concentrado, y dejando que cada vez actúen solo unas cuantas gotas, la obtención del  $[\text{Hg}_2]^{+2}$  fue rápida y en cantidades adecuadas para realizar los experimentos. En este segundo caso, la prueba del  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mostró la aparición del precipitado blanco correspondiente<sup>381</sup>.

Vemos algunas imágenes, en este caso mucho menos espectaculares:



<sup>381</sup> Burriel, F.M., op.cit. p. 449.

Se ve que el burbujeo es lento, al principio con burbujas gruesas que se convierten en una especie de espuma, que demuestra que la reacción continúa hasta que el ácido existente desaparece. Entonces se añade un poco más y se repite el proceso.

El  $\text{Hg}_2^{+2}$  parece existir en medio acuoso como un acuocomplejo formado solo por dos moléculas de agua y vinculado a la disolución del nitrato, por lo que en nuestra disolución tenemos el catión como  $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$  incoloro y transparente<sup>382</sup>.

### **Sobre la existencia del óxido de mercurio (I)**<sup>383</sup>

Como veremos, la opinión más extendida es la de que no existe un óxido de mercurio (I), a pesar de que en algunos libros se considera que sí hay un  $\text{Hg}_2\text{O}$ , derivado del dímero de mercurio (I) de color negro intenso y con una breve existencia. La razón para que exista esta discrepancia es la inestabilidad en medio básico del mercurio monovalente que, de existir, desproporcionaría en  $\text{HgO}$  y  $\text{Hg}$  de forma inmediata. Al añadir una base, el  $\text{Hg}_2^{+2}$  se descompone por dismutación, formando un precipitado negro que está formado por mercurio metálico y por óxido de mercurio (II), de color amarillo. En realidad el primer compuesto que se ve es negro, pero la mezcla que queda al final, madura si se quiere decir así, se aprecia de color grisáceo, debido a que el mercurio se dispersa por completo oscureciendo al óxido amarillo. Es en ese compuesto negro donde algunos quieren ver al  $\text{Hg}_2\text{O}$ , con un común acuerdo de que el compuesto gris final es el resultado de la dismutación. El dímero es muy inestable ante ligandos o precipitantes básicos de tipo aminas, amoniaco, tiocianatos, sulfuros o el propio  $\text{OH}^-$ , que reaccionan bien con el  $\text{Hg}^{+2}$ , y aceleran la dismutación<sup>384</sup>, razón de que no exista un  $\text{Hg}_2\text{O}$  aislable y mucho menos un  $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ . No obstante la existencia momentánea de un óxido de mercurio (I) no aislable pero presente durante breves instantes se reseña en algunos manuales, mientras que en otros se niega su existencia de facto. Así en el libro de F. Cotton o en el de F. Burriel<sup>385</sup> se acepta la existencia de un inestable  $\text{Hg}_2\text{O}$  de color pardo oscuro casi negro, mientras que en el libro de R. Gopalan se rechaza<sup>386</sup>. Es lo mismo que ocurre con la especie  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  para el mercurio divalente. En algunos manuales, a la mezcla de  $\text{Hg}$  y  $\text{HgO}$  se la denomina  $\text{Hg}_2\text{O}$  directamente, como si fuera un óxido propiamente y no una mezcla de dos especies químicas diferentes. Sin embargo hay otros en los que se habla de « $\text{Hg}_2\text{O}$ » pero remarcando que no es un óxido real. Lo cierto es que el compuesto negruzco, que se forma y es estable tras la reacción del dímero de mercurio (I) con los grupos hidroxilos de la base, es una mezcla de mercurio metálico y de óxido de mercurio (II). La discrepancia sobre la existencia breve de un  $\text{Hg}_2\text{O}$  no aislable se nota en las descripciones que se dan del supuesto óxido<sup>387</sup>

---

<sup>382</sup> Cotton, F., op.cit. p. 723.

<sup>383</sup> Todo este apartado pertenece básicamente al artículo:  
Martínez-Troya, D., Las características cualitativas de los precipitados más comunes del dímero de mercurio (I) y del mercurio (II), Revista Bórax, 4(2), 2021.

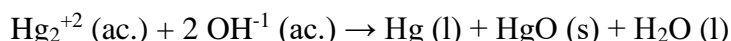
<sup>384</sup> Cotton, F., op.cit. p. 723.

<sup>385</sup> Burriel, F., op.cit. p. 438.

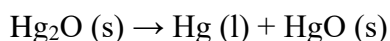
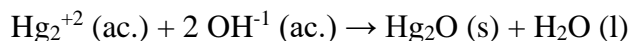
<sup>386</sup> Gopalan, R., *Inorganic Chemistry for undergraduated, Universities Press*, Hyderabad, 2009, p.668.

<sup>387</sup> [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mercury\\_I\\_-oxide#section=Physical-Description](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mercury_I_-oxide#section=Physical-Description)

De cualquier forma la reacción que se produce es una reacción de dismutación, tal y como puede leerse en el manual de F. Cotton y G. Wilkinson:



Mientras que en cambio, F. Burriel Martí especifica los dos pasos del proceso:



De una forma u otra, la presencia del óxido de mercurio (I) sería excesivamente breve, en el caso de que realmente tenga existencia, como para poder aislarse. Incluso, para complicar aún más la situación, F. Cotton recoge una investigación en la que a partir del dímero de mercurio (I) se acaba formando  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  en medio básico. Este hidróxido de mercurio (II) es otro compuesto cuya existencia se ha llegado a cuestionar (al no haberse aislado) y que, nada más formarse, dismuta inmediatamente a metal y  $\text{HgO}$ . En esa cadena de reacciones el mercurio (I) participa incluso con la formación de un  $\text{Hg}_2\text{OH}^{+1}$ , que es lo más parecido a un hidróxido de mercurio (I) que encontramos<sup>388</sup>.

Las descripciones del aspecto del  $\text{Hg}_2\text{O}$  varían desde el color pardo oscuro<sup>389</sup> hasta el negro, según la fuente, un color negro que se acaba convirtiendo en gris con la maduración del precipitado, como consecuencia de la dismutación<sup>390</sup>. Este paso del pardo al negro y al gris se ve muy bien en el vidrio de reloj, donde la dismutación se ralentiza, al contrario de lo que ocurre cuando añadimos las gotas del nitrato de mercurio (I) al tubo de ensayo con la disolución básica. No obstante, en uno de los ensayos que hice, usando una gran concentración de  $\text{Hg}_2^{+2}$  el precipitado tenía un aspecto gris muy evidente, quizás a causa de que la relación entre las concentraciones del dímero  $\text{Hg}_2^{+2}$  y de los grupos hidroxilos fuese muy favorable al primero. Podemos verlo en las fotografías, donde empleo una disolución de  $\text{Hg}_2^{+2}$  de aproximadamente 1,2M y una disolución de  $\text{NaOH}$ , hecha disolviendo el equivalente a dos puntas de espátula de sosa en el agua destilada que cabe en un tubo de ensayo. En cambio si la concentración del hidroxilo es muy alta el color es negro intenso desde el principio, y solo se decolora a gris y gris verdoso con el transcurso del tiempo. Es ese color negro el que parece señalar la presencia de  $\text{Hg}_2\text{O}$  que acaba dismutando. Las reacciones que voy a llevar a cabo se caracterizan por variar las proporciones entre la base y el  $\text{Hg}_2^{+2}$ :

A) Poniendo en el centro de un vidrio de reloj la disolución de nitrato de mercurio (I) y dejando caer gotas de una disolución de  $\text{NaOH}$  (aproximadamente una punta de espátula) en un tubo de ensayo con agua destilada.

B) Igual que en A pero colocando en el borde una punta de espátula de  $\text{NaOH}$  puro en bolitas.

---

<sup>388</sup> Cotton, F., op.cit. p. 723.

<sup>389</sup> Budavari, S. (ed.), *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, Whitehouse Station, Nueva Jersey, 1996, p. 1006.

<sup>390</sup> Burriel, F., op.cit. p. 439.

C) Añadiendo la disolución de nitrato de mercurio (I) a un tubo de ensayo con una disolución alta de NaOH en agua destilada.

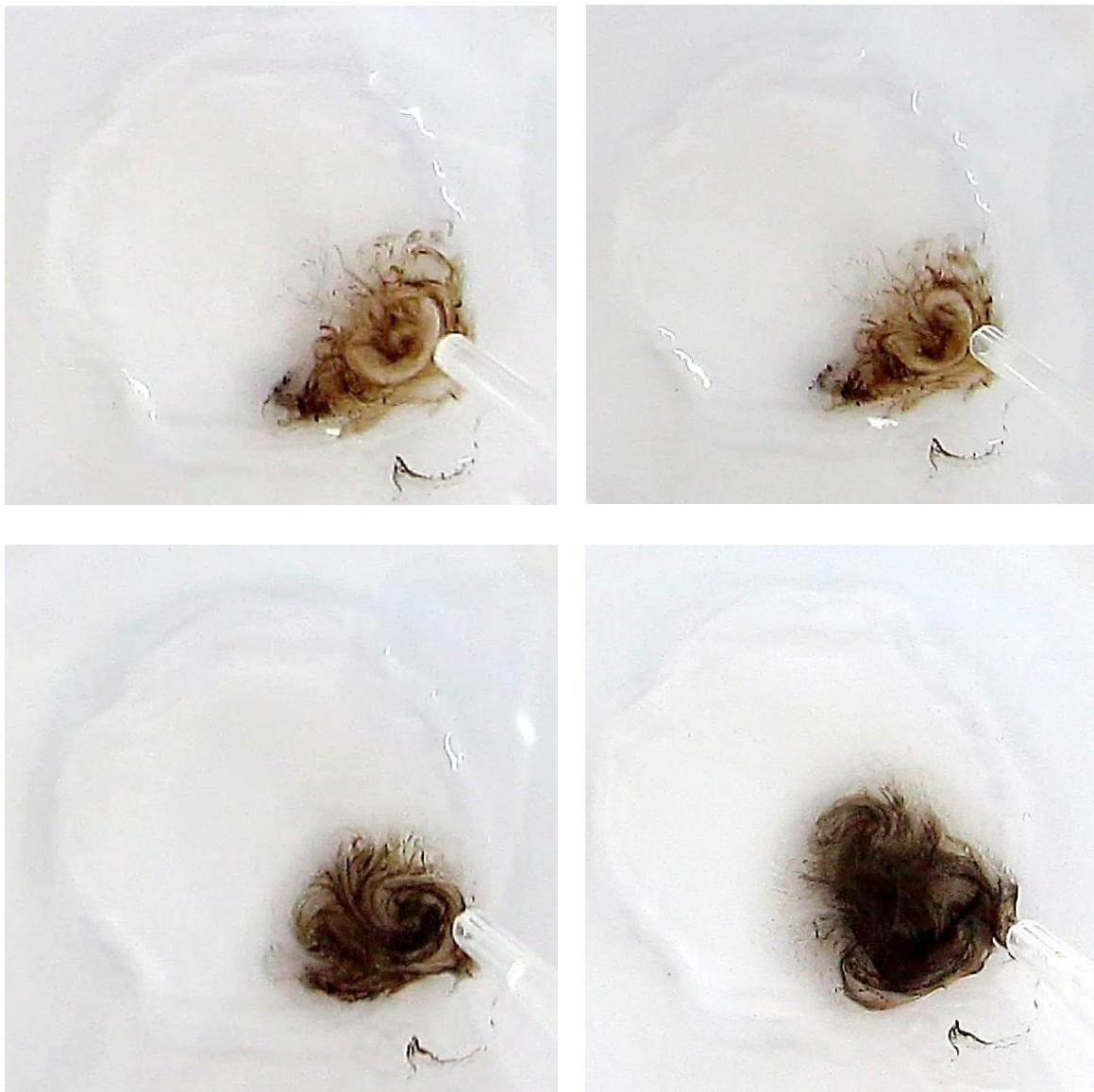
D) A la inversa que en C, con la proporción de  $\text{Hg}_2^{+2}$  mucho mayor que la de  $\text{OH}^{-1}$ .

Vamos a ver cómo en el primer caso se puede ver que con el transcurso del tiempo, aparecen los colores diferentes, al principio asociados al  $\text{Hg}_2\text{O}$  (negro) y después a la mezcla de dismutación inicial (parda) y madura (gris).

A) Algunas imágenes del experimento A donde se aprecia que la basicidad del medio es suficiente como para que se forme el óxido de mercurio (I), donde el color negro es el único que se aprecia. Algunos dirían que aquí está dismutando directamente, sin más.



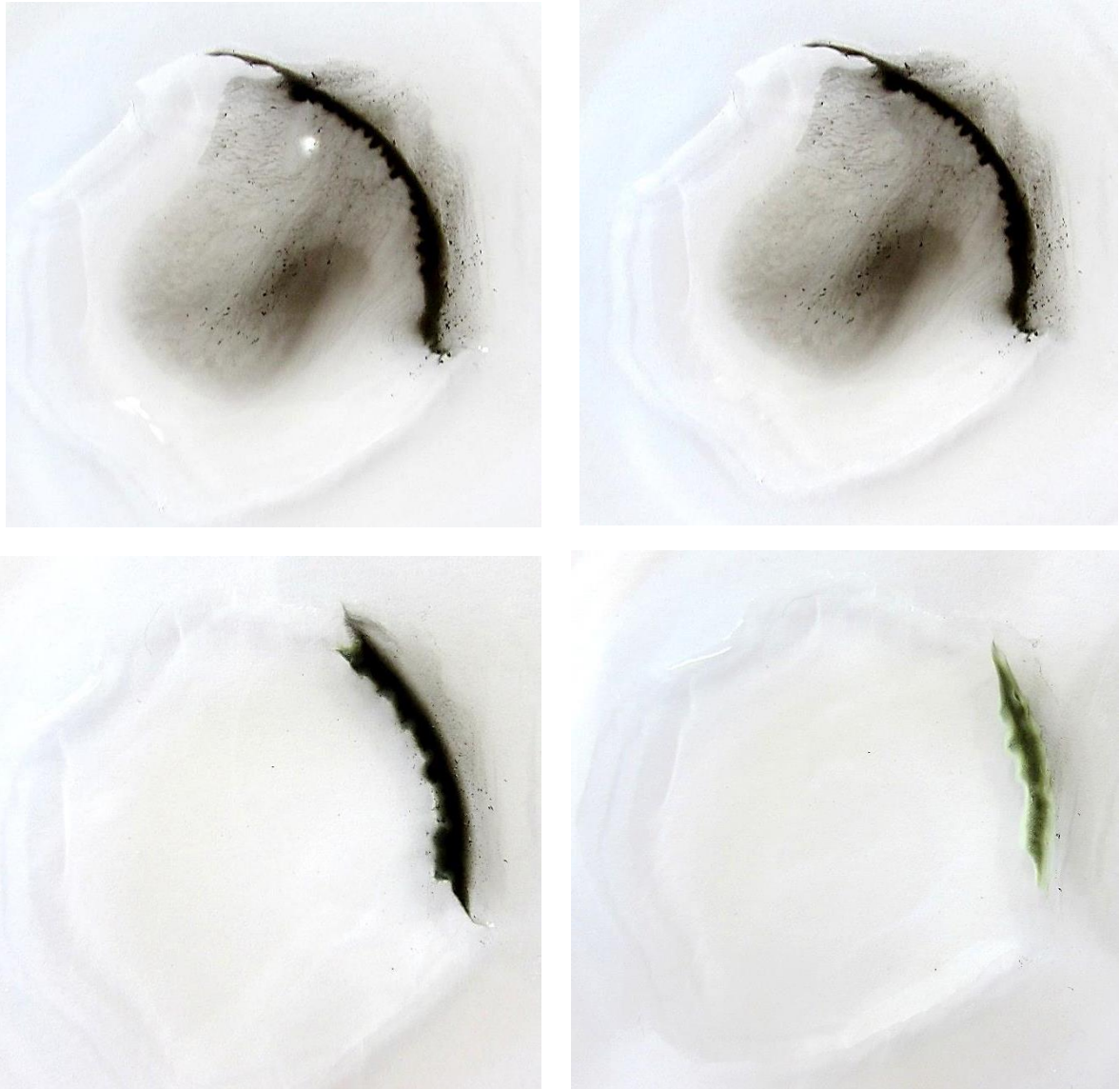
B) En el experimento B sí aparecen diferentes tonalidades a medida que transcurre el tiempo. En particular, el color marrón oscuro inicial se atribuiría a mezclas entre el  $\text{Hg}_2\text{O}$  negro y su dismutación gris verdosa del Hg con  $\text{HgO}$ , que se ve perfectamente y se mantiene mucho tiempo, hasta que finalmente se oscurece y se torna finalmente gris verdoso, con redisolución del precipitado de  $\text{HgO}$  en el medio, por exceso de álcali.



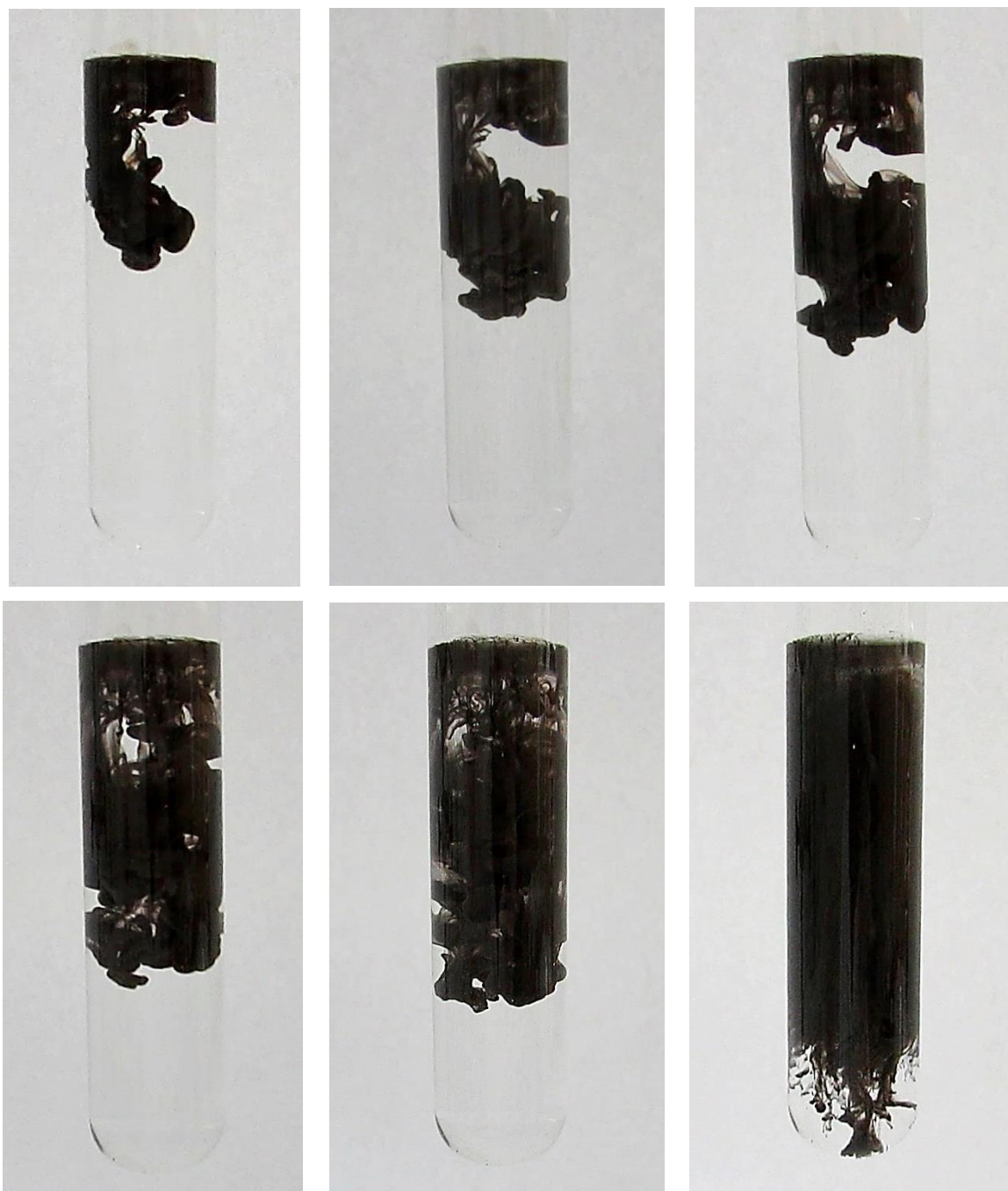
En este caso, en el que se va añadiendo poco a poco la base con un gotero, el precipitado llega a desaparecer por lo que podría haber especies de tipo  $\text{HgO}(\text{OH})^{-1}$  que explicasen el proceso, así como una oxidación del propio mercurio metálico, que no aparece por ninguna parte tras la redisolución<sup>391</sup>. El aspecto cambia con el paso del tiempo, en este sentido, y está claro que el color del compuesto debe de describirse en función del tiempo transcurrido.

<sup>391</sup> Fuseya, G., The solubility of mercuric oxide in sodium hydroxide solutions, Journal of the American Chemical Society. 42, 3, 1920, pp. 368-371.

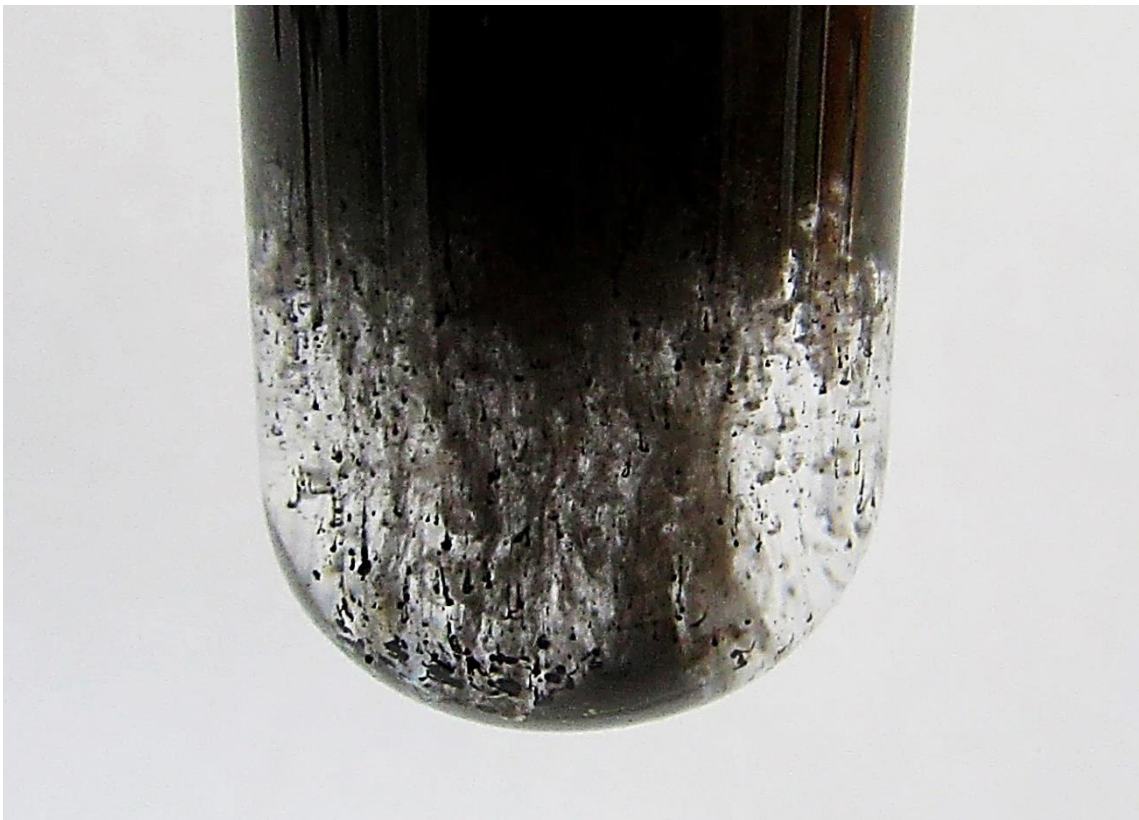




C) Para el tercero de los casos, en el que la reacción de precipitación se produce en el tubo de precipitados, añadiendo unas cuantas gotas del dímero de mercurio (I) sobre la disolución de la base, podemos ver algunas de las bonitas imágenes del precipitado negro que se forma al principio. Si lo ponemos en contraste con el último de los cuatro casos, vemos que aquí el color del precipitado es mucho más negro, cuando la proporción entre hidroxilos y dimercurio está muy a favor de la base, que está en exceso en todo momento. Eso nos llevaría a pensar que está desproporcionando y que el color negro se debería de asignar a la mezcla de desproporción, quizás con un tamaño de particular menor., que aumentaría con la maduración, lo que explicaría el cambio de color. Sin embargo es algo complejo cuando los profesionales no se han puesto de acuerdo. En el cuarto caso, se añaden unas cuantas gotas del álcali sobre una disolución concentrada de  $\text{Hg}_2^{+2}$  produciéndose un precipitado gris oscuro, de aspecto granulado y poroso, que se diferencia mucho del que podemos ver aquí, denso y de un color negro oscuro que resulta particularmente bonito por su intensidad.



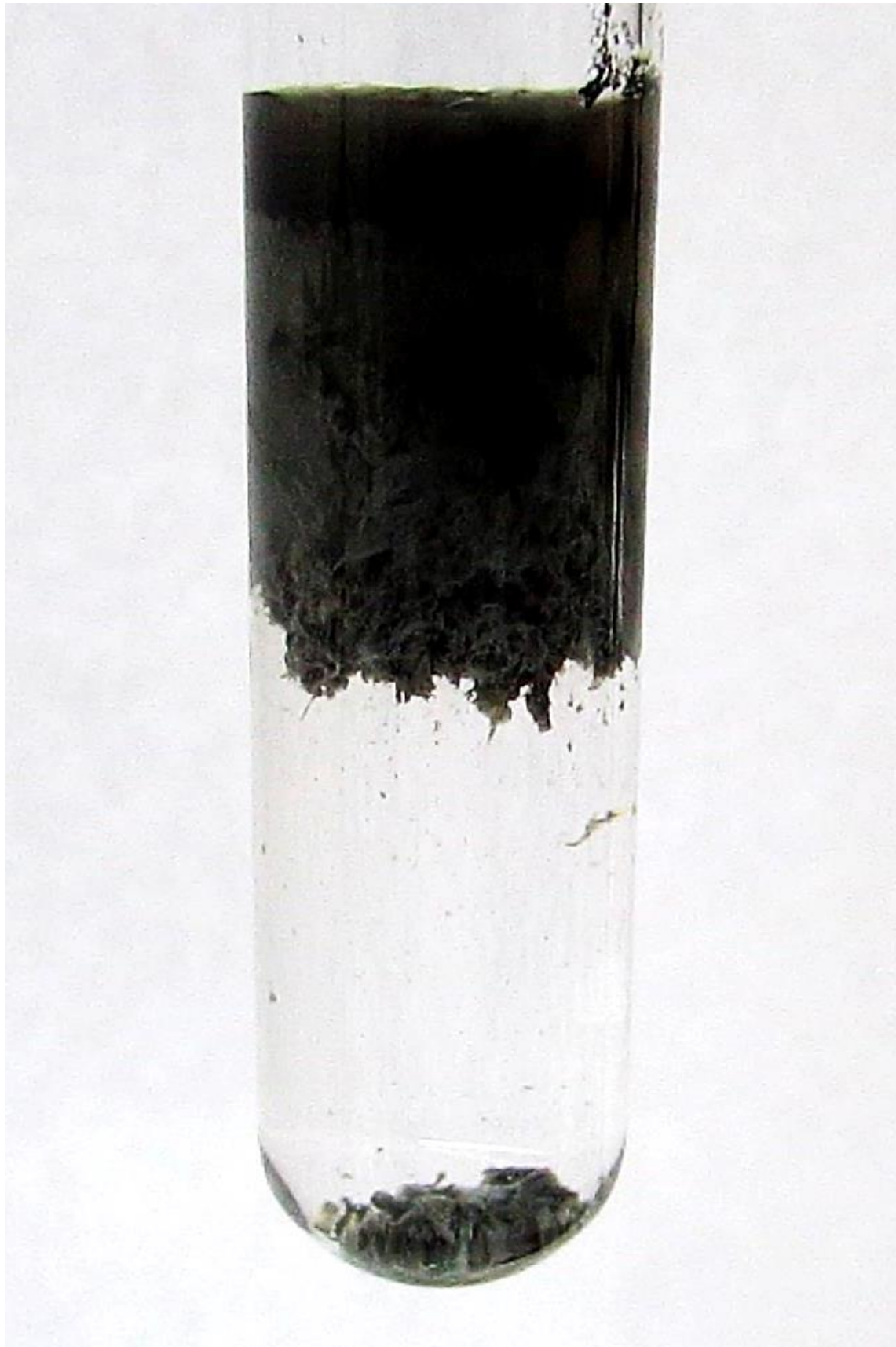
A medida que desciende el precipitado se comprueba que se va aclarando un poco, volviéndose gris en la parte inferior del tubo, lo que según la bibliografía se relacionaría con la dismutación del supuesto  $\text{Hg}_2\text{O}$ . El color inicial pasa de un negro intenso a un gris muy reconocible, algo que sucede igualmente en el cuarto caso, donde el precipitado que queda en el fondo del tubo es directamente gris ceniza. Lo que sí contrasta entre ambos casos es la textura de los precipitados, al menos en apariencia, más grumosa en el último caso. Aún con todo, pueden reconocerse visos grisáceos que indican que, a pesar de las diferencias, el compuesto es el mismo, e indiscutiblemente en el fondo del tubo nos queda la mezcla gris del Hg y el  $\text{HgO}$ .

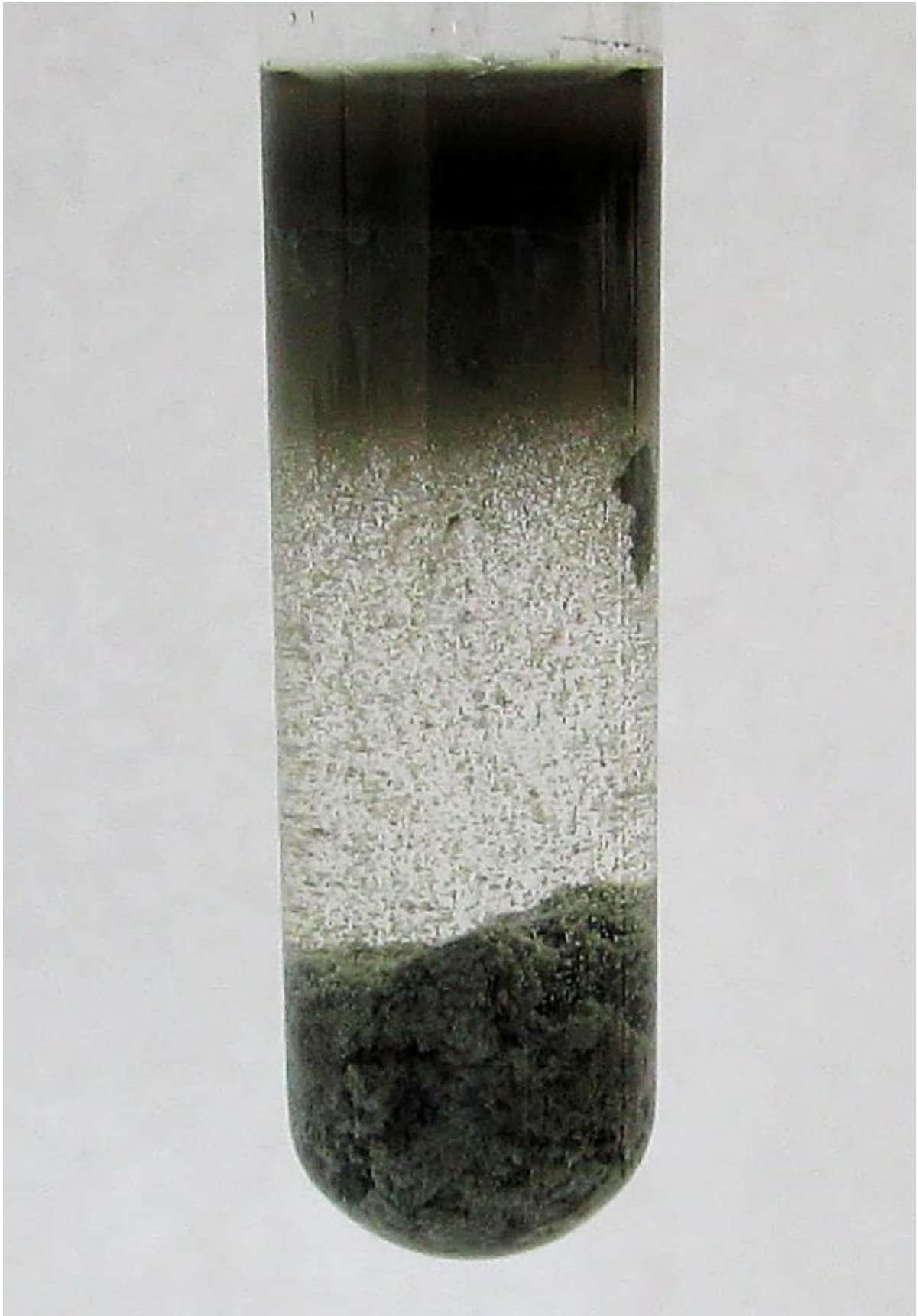




D) En el cuarto caso se añade la disolución alcalina sobre una disolución concentrada de  $\text{Hg}_2^{+2}$  produciéndose un precipitado más espeso y grisáceo que en los casos anteriores, como podemos ver en las fotografías. En la última imagen se aprecia muy bien el contraste entre el color del precipitado más viejo y del nuevo, aun en la parte de arriba.

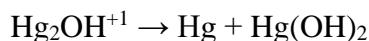
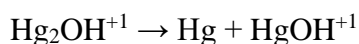
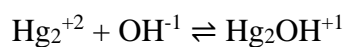






## Sobre la existencia del hidróxido de mercurio (II)

El hidróxido de mercurio (II) no es un hidróxido típico de los metales de transición, que suelen ser asequibles de obtener. Más bien al contrario, su existencia se ha puesto en entredicho debido a la dificultad para aislarlo, hasta que de forma muy tardía, en el 2004, una investigación<sup>392</sup> lo detecta sin la menor duda posible, sin que hasta ahora haya podido ser aislado en estado sólido. Sin embargo su existencia en disolución acuosa se había asumido sin problemas en muchas investigaciones y en el manual de Química Analítica de F. Burriel Martí se cuantifica<sup>393</sup> incluso su constante de formación, con el valor bastante alto de  $10^{21.9}$ , lo que implica que en medio básico su formación está muy favorecida. En el libro de Cotton y Wilkinson, por ejemplo, se describe sin problemas al hidróxido de mercurio (II) como parte de los equilibrios de desestabilización del dímero  $\text{Hg}_2^{+2}$  en medio básico<sup>394</sup>.



Esa es la razón de buscar al  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  en las disoluciones básicas del  $\text{Hg}_2^{+2}$ . Así bastaría cualquiera de las imágenes de la sección anterior para tener un ejemplo de hidróxido de mercurio (II), puesto que se encontrará en disolución. No obstante, al ser incoloro y soluble, es lógico que sea difícil de detectar por medios clásicos, aunque no espectrométricamente. De todas formas su concentración aumenta con la alcalinidad del medio. Además el hecho de que se descomponga en  $\text{HgO}$  nada más formarse no ayuda ni a su detección ni a su aislamiento. En el fondo la formación de  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  es una consecuencia de la tendencia a la desproporción del dímero de mercurio y en gran medida es una reacción paralela y competitiva a la de formación de  $\text{HgO}$  y  $\text{Hg}$  en medio básico. Es de hecho un paso previo a la formación de  $\text{HgO}$  en determinadas condiciones pues en las disoluciones básicas de  $\text{Hg}^{+2}$ , este reacciona de forma instantánea para dar el  $\text{HgO}$  y habría que irse a los valores más altos de pH para tener las mayores concentraciones del  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ .

Una forma reciente y bastante original de generar este  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  es mediante pulsos sonoros en disoluciones en las que el  $\text{Hg}^0$  forma una emulsión. Estos pulsos de sonido provocan una especie de burbujas que colapsan rápidamente, lo que ocasiona reajustes energéticos que podrían originar desde un plasma hasta la pirolisis de las moléculas de agua, liberando radicales del tipo  $\text{OH}^\cdot$  y  $\text{H}^\cdot$  a partir de los cuales se pueden formar las moléculas del  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , que obviamente tendría un carácter covalente<sup>395</sup>.

---

<sup>392</sup> Wang, X., Andrews, L., *Infrared Spectrum of  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  in Solid Neon and Argon*, *Inorganic Chemistry*, 44, 1, 2005, pp.108–113. <https://doi.org/10.1021/ic048673w>

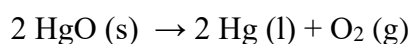
<sup>393</sup> Burriel, F., op.cit. p. 1023.

<sup>394</sup> Cotton, F., op.cit. p. 723.

<sup>395</sup> Yang, M., Rasche, B., Compton, G., Acoustic Cavitation Generates Molecular Mercury (II) Hydroxide,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , from Biphasic Water/Mercury Mixtures, *Chemical Science*, 11 (2), DOI:[10.1039/C9SC04743C](https://doi.org/10.1039/C9SC04743C)

## El óxido de mercurio (II)<sup>396</sup>

El óxido de mercurio (II) es un precipitado amarillo que se forma cuando el  $\text{Hg}^{+2}$  se encuentra en un medio que tiene un pH de algo más de 2<sup>397</sup> por lo que le basta que suba muy poco la alcalinidad para comenzar a precipitar. El  $\text{HgO}$  es uno de los compuestos más importantes del mercurio con un uso industrial relativamente importante, como la fabricación de pinturas, antisépticos o como reactivo de interés en orgánica e inorgánica<sup>398</sup>. Presenta toda una variedad de colores como el amarillo, que es el más habitual, junto con el rojo y el negro. El rojo aparece a medida que aumenta la temperatura, cuando las partículas del amarillo se van uniendo y el compuesto comienza a adoptar una coloración anaranjada, hasta que se convierte en rojo. A partir de los 400°C el compuesto se ennegrece, y se descompone en  $\text{Hg}$  y  $\text{O}_2$  gaseoso a los 500°C, una reacción semejante a la que sufren muchos de los compuestos del mercurio que se descomponen en sus elementos a medida que aumenta la temperatura<sup>399</sup>. Esta reacción no es otra sino la que condujo al descubrimiento del oxígeno, según algunos a partir de los estudios de Priestley, que calentaba el óxido de mercurio (II) con una lupa, logrando que se descompusiera en sus elementos constitutivos<sup>400</sup>.



El cambio de color con el aumento de temperatura no es exclusivo del  $\text{HgO}$ , sino que se produce a su vez en otros compuestos como el  $\text{HgI}_2$ , que pasa del rojo al amarillo, bien al calentarse por encima de los 127°C, bien al enfriarse por debajo de los 180°C bajo cero. O también es el caso del  $\text{HgS}$ , que cambia del rojo al negro al calentarse, un cambio reversible, por lo que se recupera el rojo al enfriarse el sulfuro. En estos dos últimos casos, los cambios de color van asociados a cambios en la forma alotrópica del compuesto, no solo a un cambio en el tamaño de las partículas.

Para ver cómo se genera el  $\text{HgO}$  de forma diferenciada, propongo tres pruebas distintas que, en general, producen el mismo tipo de compuesto de color amarillo y textura densa, si bien con pequeñas variaciones.

Ensayo A: Sobre un vidrio de reloj con  $\text{Hg}^{+2}$  se colocan unas perlas de  $\text{NaOH}$  lo que permite que haya un gradiente de pH desde lo más próximo a las bolitas, o más básico, a lo más lejano, o más ácido. Este gradiente logra que aparezcan compuestos como el  $\text{HgNO}_3(\text{OH})$ , que de otra manera hubieran pasado desapercibidos. La formación diferenciada del  $\text{HgNO}_3(\text{OH})$  y del  $\text{HgO}$  se puede conseguir partiendo del catión mercúrico disuelto en ácido nítrico, forzando una paulatina subida de pH, tal y como

---

<sup>396</sup> Este apartado, al igual que el del inexistente óxido de mercurio (I) lo tomo directamente del artículo citado en la nota correspondiente: Martínez-Troya, D., Las características cualitativas de los precipitados más comunes del dímero de mercurio (I) y del mercurio (II), Revista Bórax, 4(2), 2021.

<sup>397</sup> Burriel, F., op.cit. p. 442.

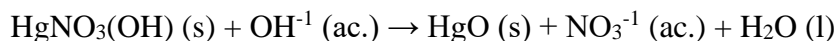
<sup>398</sup> Paitnik, P., op.cit. 576.

<sup>399</sup> *Ibidem*, p. 577.

<sup>400</sup> <https://www.britannica.com/biography/Joseph-Priestley/The-discovery-of-oxygen-and-the-chemical-revolution>



ocurre en el vidrio de reloj cuando se pone la disolución ácida del  $\text{Hg}^{+2}$  en el centro y se colocan unas cuantas bolitas de NaOH en un extremo, de modo que se vayan disolviendo paulatinamente, estableciéndose un gradiente de concentraciones y de pH. El color del HgO obtenido por este método es de un naranja rojizo y se pueden ver precipitados blancos<sup>401</sup> restringidos a zonas lejanas, que entiendo se corresponden con  $\text{HgNO}_3(\text{OH})$ , y que se transforman después en HgO. Esto se aprecia bien en las imágenes correspondientes a este ensayo. Las reacciones son las siguientes<sup>402</sup>:



Ensayo B: Se lleva a cabo en un tubo de ensayo lleno de una disolución básica, que preparamos disolviendo en agua destilada una medida de media espátula de cuchara de bolitas de NaOH. En esa disolución añadiremos unas gotas de  $\text{Hg}^{+2}$  por lo que el mercurio estará en minoría frente a los hidroxilos. El HgO que se forma así en la experiencia B, precipitado en el seno de la disolución, es de color amarillo vivo y su tamaño de partícula es menor que la variante roja del HgO, que se puede obtener por descomposición térmica del  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  o del  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , o calentando directamente Hg al aire a una temperatura de entre 300 y 350°C, que son más parecidos por tanto al que se obtiene en la experiencia A. El HgO amarillo es más reactivo, precisamente por el menor tamaño de partícula, lo que hace que tenga mayor exposición a los compuestos con los que reacciona<sup>403</sup>. Es interesante considerar que, además del óxido de mercurio (II) que precipita, a valores altos de pH se tienen las mayores concentraciones posibles del hidróxido  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , que es soluble e incoloro, pero que no se ha podido aislar hasta ahora<sup>404</sup> así como otras especies también solubles como el  $\text{Hg}(\text{OH})^{+1}$ , que tiene su pico a  $\text{pH}=2$ , y que puede precipitar en torno a ese pH, formando sales habitualmente amarillas o rojas, o blancas, como la sal incolora  $\text{HgNO}_3(\text{OH})$ , que se aprecia en el ensayo A y se forma en determinadas condiciones en medio ácido nítrico, a medida que va subiendo el pH. La especie  $\text{HHgO}_2^{-2}$  cuya concentración en el medio crece con el pH hasta tener su máximo a  $\text{pH}=14$  también se encontraría en esos valores altos de pH.

Ensayo C: Se trata de añadir unas gotas de una disolución de sosa semejante a la anterior sobre la disolución ácida que contiene al  $\text{Hg}^{+2}$ , que está bastante concentrada, alrededor de 1,87M. Aquí es interesante ver cómo la proporción de mercurio (II), que es mucho mayor que la de hidroxilos, reacciona, pero también hay que tener en cuenta que el medio es muy ácido, por lo que el precipitado tiende a quedarse arriba, flotando, sin llegar a caer hasta el fondo, disolviéndose de nuevo en el ácido nítrico que contiene al mercurio. Paso a describir cómo se desarrollaron las distintas experiencias apoyándome con imágenes de las mismas.

<sup>401</sup> Villars, P., Cenzual, K., Gladyshevskii, R., *Handbook of Inorganic Substances, De Gruyter*, Berlín, 2014, p.1082.

<sup>402</sup> Burriel, F., op.cit.p. 443.

<sup>403</sup> Patnaik, P., *Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill*, 2001, p. 577.

<sup>404</sup> Cotton, F., op.cit. p. 731.

Al realizar la experiencia A en el vidrio de reloj, poniendo la disolución de mercurio (II) en el vidrio y las bolitas de sosa en un extremo de la periferia, pero en contacto con la disolución ácida, las bolitas se recubrieron de un óxido tan denso que dificultó mucho que prosiguiese la reacción, limitando la interacción entre los reactivos, formándose una zona neutra entre las bolitas básicas y el resto del líquido ácido, por lo que tuve que añadir unas gotas del álcali en disolución para facilitar la reacción.



Una vez hecho esto la reacción se produjo sin problemas, extendiéndose el precipitado pardo por el recipiente, dejando algunos precipitados de  $\text{HgNO}_3(\text{OH})$  que no tardaban en desaparecer, convirtiéndose en  $\text{HgO}$ . Es interesante ver que en algunas partes el precipitado amarillo se redissuelve debido a que el ácido es mayoritario y disuelve fácilmente al  $\text{HgO}$ , que también es algo soluble en álcali concentrado.

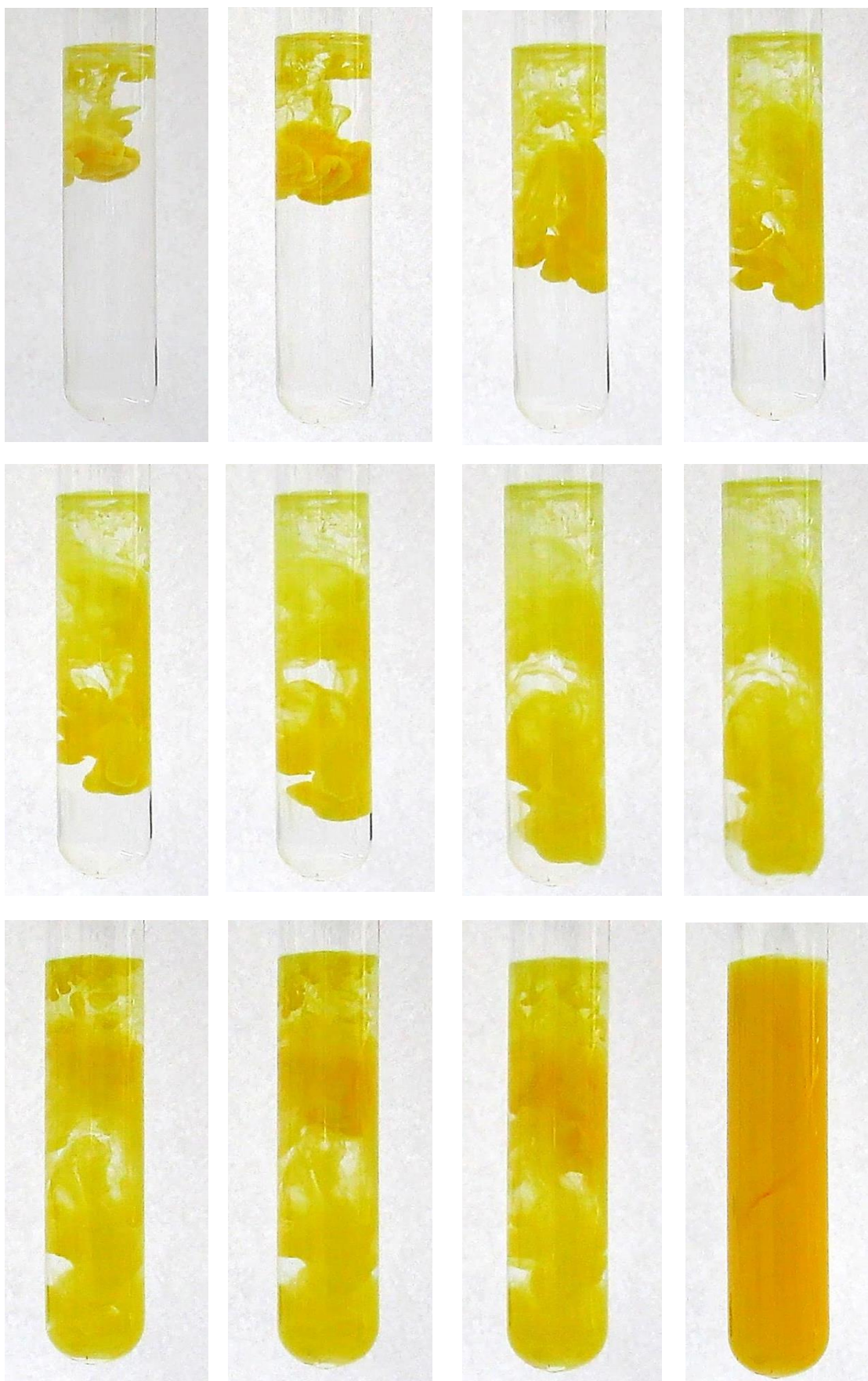




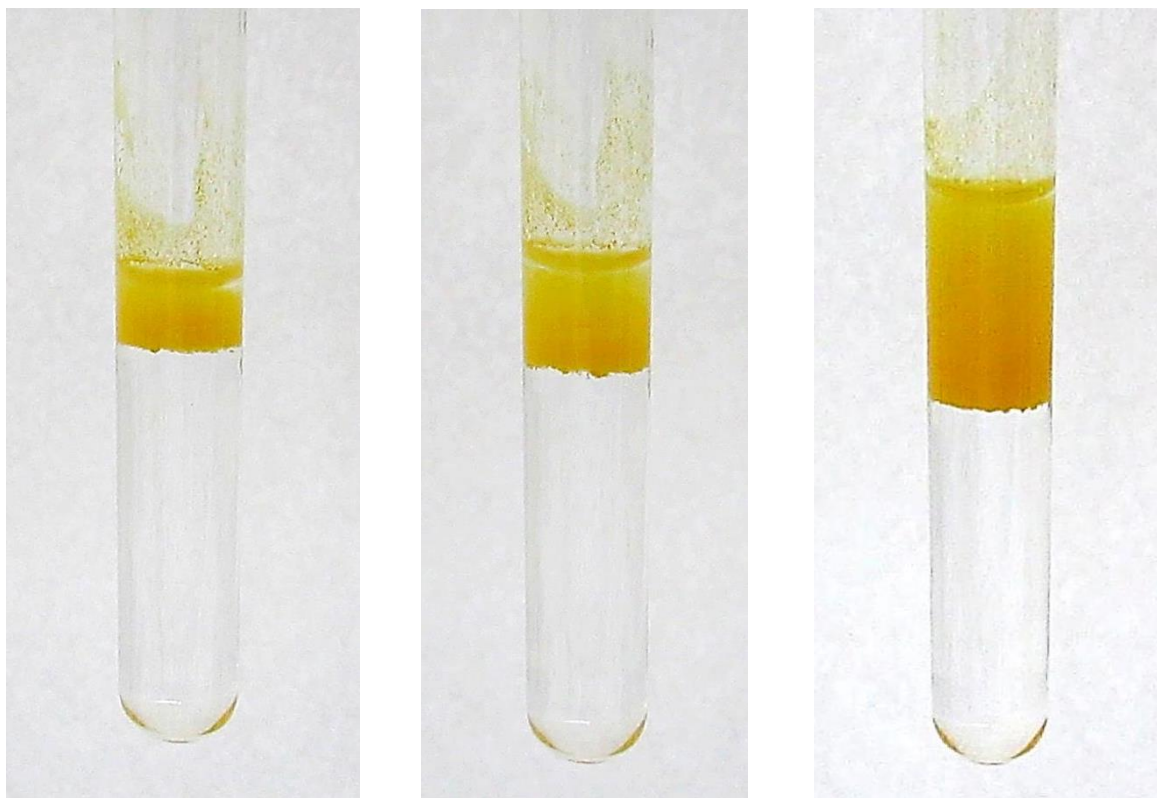
Si ponemos a calentar el HgO obtenido de color amarillo, poco a poco se va coloreando de rojo por un reagrupamiento de las partículas constituyentes del sólido, que crecen de tamaño en relación a las del precipitado amarillo. La única diferencia entre los diferentes colores amarillo, naranja, pardo, rojo o rojo oscuro, es el orden creciente del tamaño promedio de sus partículas. De hecho, al llevar a sequedad calentando, se puede delimitar perfectamente dónde estaba y dónde no el HgO amarillo, como se ve en la última imagen, donde se calentó con mayor vigorosidad de lo deseado.



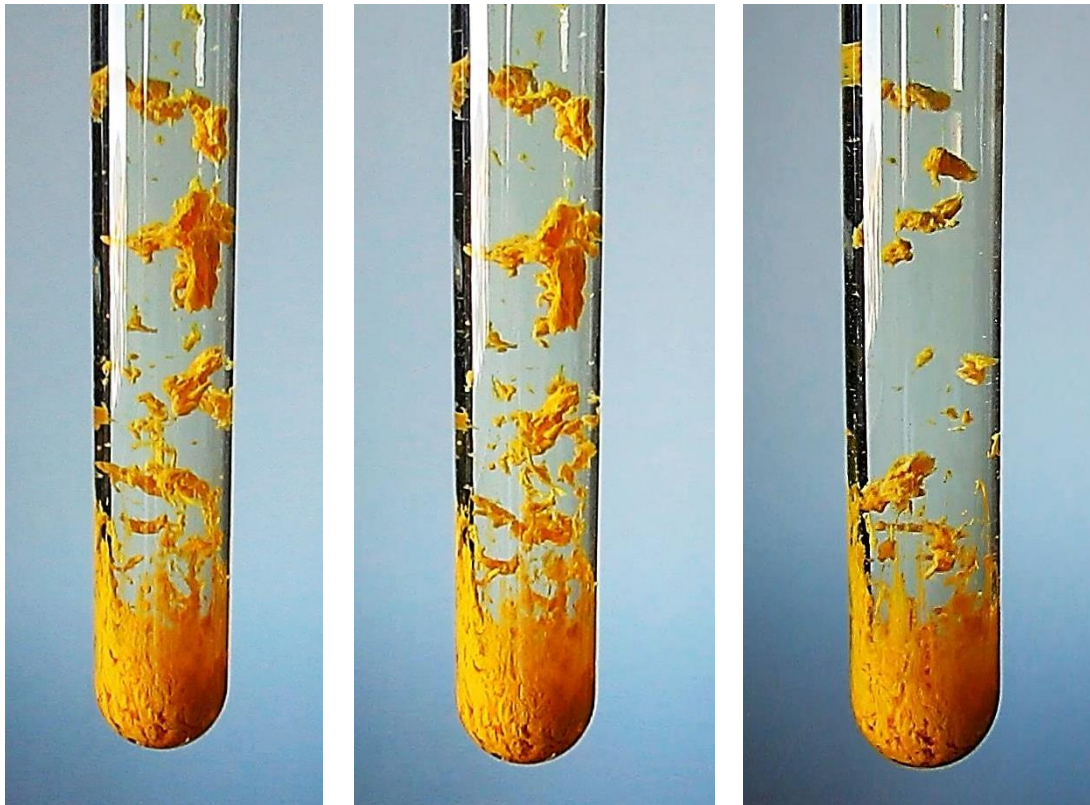
El ensayo B permite ver el precipitado amarillo de HgO en su máxima belleza:



En el ensayo C el contraste de concentraciones es contrario al anterior, así que mientras que en el experimento B se añadieron las gotas de  $\text{Hg}^{+2}$  sobre una disolución de sosa, en el C la concentración de mercurio (II) es mayoritaria y eso hace que el precipitado se concentre en la parte superior y no caiga al fondo por la acidez de la disolución, que elimina rápidamente al álcali añadido.

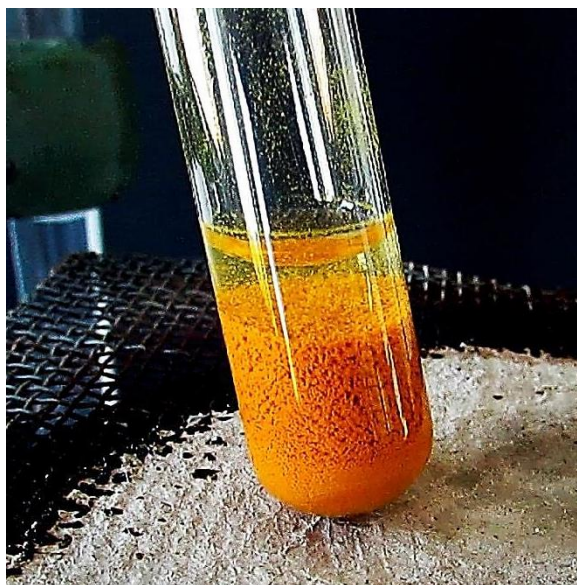


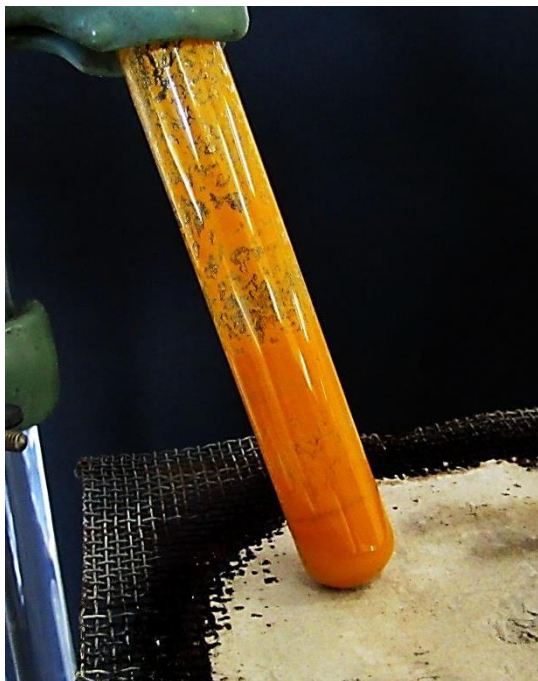
Para estudiar el cambio que se produce en el color del  $\text{HgO}$  al calentar, pasando de la forma amarilla clara a una roja oscura, para acabar justo antes de descomponerse con un color prácticamente negro, voy a obtener  $\text{HgO}$  de la misma forma que antes, echando unas gotas de  $\text{Hg}^{+2}$  sobre una disolución concentrada de  $\text{NaOH}$  en la que he disuelto la cantidad correspondiente a dos puntas de espátula en agua destilada. El precipitado que se obtiene es un precipitado denso con las formas y superficies muy delimitadas. Después de esperar a que se asiente, retiro las aguas madre por decantación y caliento mediante el mechero de alcohol, empleando el amianto para moderar la cantidad de calor que llega al tubo e impedir que hierva de repente, porque todavía queda un poco de agua. Cuando la cantidad de líquido es despreciable caliento directamente el tubo a la llama, tapando la boca con un papel de rolo y envolviendo otro empapado en agua helada, para minimizar la cantidad de mercurio que pueda escapar del tubo por evaporación. Hay que tener en cuenta los cambios de temperatura bruscos que pueden provocar que el tubo de ensayo, que resiste sin problemas el calor de la llama, estalle por una contracción repentina, esparciendo el compuesto de mercurio por el interior de la campana. En las imágenes siguientes vemos parte de la precipitación del  $\text{HgO}$ .



Paso a calentar a través de la malla de amianto. Se aprecia un cambio de textura desde el mismo inicio del calentamiento y un oscurecimiento del compuesto. A medida que desaparece el agua, y como el foco de calor está abajo, van apareciendo tres franjas de colores diferentes: amarilla en la parte superior, donde el calor no ha provocado que las partículas de  $\text{HgO}$  cambien de tamaño, rojo en la parte central y negro en el fondo del tubo, donde ya se aprecian signos de descomposición, con la emisión de oxígeno y la aparición de una pátina sobre el vidrio que parece ser mercurio.

En esta imagen de la derecha se ve muy bien el cambio de textura del compuesto provocado por el calor. Una cuestión que me ha llamado mucho la atención a lo largo de todos los experimentos que he hecho con este metal es la diversidad en el aspecto del  $\text{HgO}$  cada vez que lo he obtenido, como si las diferencias en la temperatura, en el pH, en la propia concentración de  $\text{Hg}^{+2}$  en el tubo condicionaran el resultado sobremanera, mucho más de lo que he podido apreciar en el resto de los precipitados, aunque es cierto que los he utilizado mucho menos.



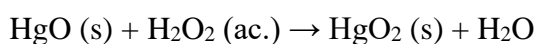


A medida que avanza el calentamiento se va descomponiendo el óxido de mercurio en la parte inferior del tubo, y va quedando el vidrio recubierto de una especie de vaho grisáceo que debe de ser el metal adherido, que ha perdido el oxígeno, que poco a poco se va escapando del tubo a través del papel poroso que he colocado en la boca para impedir, entre otras cosas, que una proyección provocada por el calentamiento acabe depositando  $\text{HgO}$  por todas partes, a pesar de que la cantidad de agua remanente es ya mínima. Además, el mercurio se deposita rápidamente en las paredes, y no parece que hubiera escapado de haber dejado la boca del tubo abierta, sin el papel, gracias a la camiseta frío. En las imágenes siguientes podemos ver el resultado del calentamiento y la formación de los tres colores, además de la pátina de mercurio.



### Síntesis del peróxido de mercurio (II)

La síntesis del peróxido de mercurio (II), al igual que la del fuminato de mercurio, conlleva una serie de cuidados debido a la inestabilidad del compuesto, que le hace ser explosivo y descomponerse con un aumento rápido de temperatura o por una sacudida brusca. El  $\text{HgO}_2$  se puede encontrar en dos formas diferentes, una amarilla y otra roja, dependiendo de las condiciones de reacción. El  $\alpha\text{-HgO}_2$  es de color amarillo, romboédrico, y se obtiene añadiendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 20% a unos  $-15^\circ\text{C}$ , es la variante más inestable de las dos y por tanto aquella con la que más cuidado hay que proceder. El ortorrómbico  $\beta\text{-HgO}_2$  es de color amarillo rojizo y se obtiene mezclando  $\text{HgO}$  amarillo con  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% y a una temperatura por debajo de  $-15^\circ\text{C}$ <sup>405</sup>. La reacción en ambos casos es la misma<sup>406</sup>:



Otra forma de obtener el peróxido consiste en añadir agua oxigenada junto a carbonato de potasio a una disolución en alcohol de  $\text{HgCl}_2$  cuidando igualmente que la temperatura de la disolución sea baja y que no haya sacudidas bruscas dado que el compuesto sigue siendo igualmente reactivo en medio alcohol y puede estallar de la

<sup>405</sup> Vol'nov, I.I., *Peroxides, Superoxides, and Ozonides of Alkali and Alkaline Earth Metals*, Springer, Nueva York, 1966, p. 86.

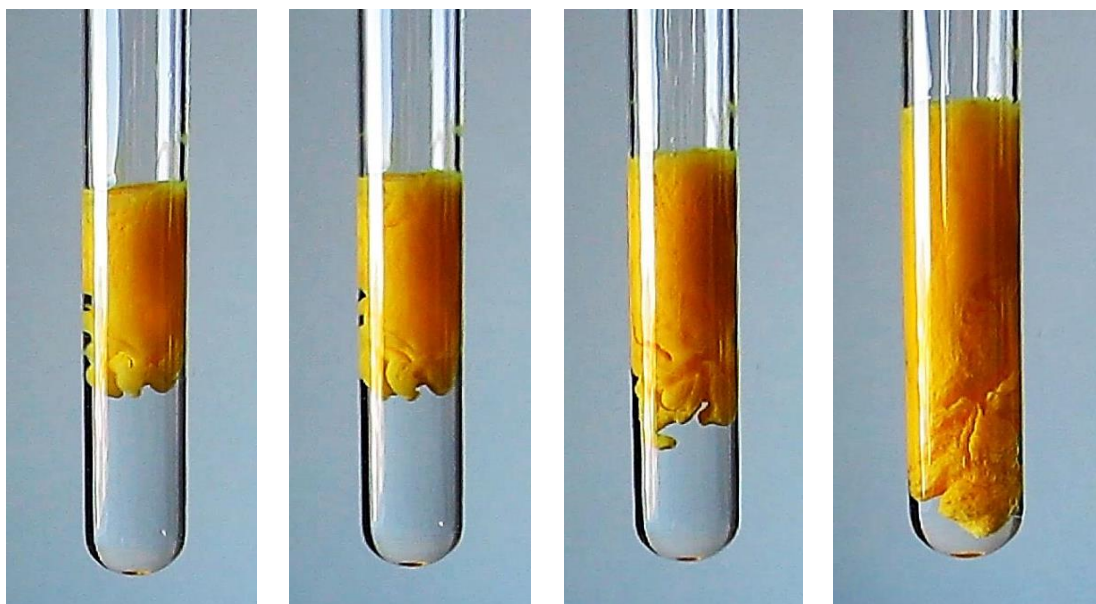
<sup>406</sup> Sharma, R.K., *Inorganic Reaction Mechanisms*, Discovery Publishing House, Nueva Delhi, 2007, p. 141.



misma forma<sup>407</sup>. Para obtener el compuesto amarillo la clave parece ser utilizar agua oxigenada con menos del 30% en volumen, mientras que si se emplea agua oxigenada al 30% obtendríamos la variante roja.

El peróxido de mercurio (I) ha sido obtenido supuestamente como un compuesto de color negro, pero no ha sido analizado, por lo que hay serias dudas de que el procedimiento descrito por su autor sea válido, de hecho F. A. Cotton lo rechaza<sup>408</sup>. Sin embargo en la síntesis del peróxido de mercurio (II) no hay duda, a pesar de lo inestable que resulta. Una vez formado, basta añadirle agua destilada para que se descomponga y emita un burbujeo continuo de oxígeno, formando de nuevo HgO.

Para obtener HgO<sub>2</sub> voy a preparar un baño frío con hielo y sal en proporción 1:3 alternando las capas de hielo y sal para lograr bajar la temperatura por debajo de 15°C bajo cero. Ahí dejaré enfriar un rato el HgO recién precipitado con una cantidad mínima de NaOH, decantándolo previamente, colocándolo en el baño frío junto a la disolución de agua oxigenada. Esta disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tiene una concentración en torno a 17% volúmenes, lo que he comprobado previamente a través de una permanganimetría, por lo que de los dos peróxidos viables sé que se formará el amarillo. El problema es saber hasta qué punto ha reaccionado el agua oxigenada y se ha formado el peróxido, dado que tanto el HgO como el HgO<sub>2</sub> son amarillos, y yo no he apreciado un cambio de color verdaderamente significativo. Lo cierto es que he dejado el tubo de ensayo un día entero en el baño frío (que ha ido alcanzando la temperatura ambiente) y al día siguiente, tras decantar, he añadido un poco de agua en el HgO<sub>2</sub> formado. El color del compuesto ha pasado entonces a rojizo y ha empezado a emitir burbujas de oxígeno lentamente, por descomposición del HgO<sub>2</sub> a HgO, que veo rojo, y a O<sub>2</sub> gaseoso.



<sup>407</sup> Kozin, L.F., Hansen, S., op.cit.p. 114.

<sup>408</sup> Cotton, F.A., *Progress in Inorganic Chemistry-Volumen 4*, John Wiley & Sons, Londres, 2009, P. 147.

Aquí abajo vemos cómo se enfría el óxido de mercurio (II) que he obtenido anteriormente y al que le he quitado las aguas madres.



Al ir añadiendo agua oxigenada se aprecia quizás una disminución de color anterior por la aparición de un tono algo más amarillo limón, pero no estoy seguro de ello. En principio supongo que es el  $\text{HgO}_2$  aunque no he utilizado ningún método específico para comprobarlo en ese instante. En la siguiente serie de imágenes se aprecia esa leve diferencia de color con respecto al  $\text{HgO}$  precipitado y que solo desaparece al final, cuando al día siguiente retiro el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en exceso que ha quedado y añado agua destilada. El  $\text{HgO}_2$  es estable al aire pero se descompone lentamente en agua emitiendo oxígeno<sup>409</sup>.



---

<sup>409</sup> Rich, R., op.cit. p. 297.



Al añadir agua destilada a temperatura ambiente (al día siguiente, por lo que la temperatura subió de forma muy gradual mientras se fundía el hielo) el peróxido se descompuso lentamente, generando oxígeno en forma de burbujas. El cambio de HgO amarillo a HgO rojo no se ha producido por un cambio de temperatura y parece que está relacionado con el hecho de que ciertamente se haya formado HgO<sub>2</sub> que se ha descompuesto en HgO, dando su variante roja.



Unos días más tarde y tras retirar el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por decantación, el compuesto cambia de color y se seca, tornándose de un color marrón rojizo. Alrededor del tubo queda la sal adherida, una vez que se ha evaporado el agua del baño frío. Cuando al peróxido de mercurio (II) se le añade agua entonces se descompone y emite burbujas de oxígeno, dejando en su lugar HgO de un color marrón. En realidad no sé si el compuesto obtenido es HgO<sub>2</sub> porque, aunque burbujea al añadirle agua, ha podido quedar un poco de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> atrapada en el precipitado y al añadirle el agua destilada se habría descompuesto, siendo entonces las burbujas del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y no del HgO<sub>2</sub>. En la imágenes siguiente se aprecia el resultado de la adición de agua.

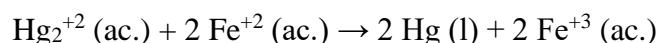




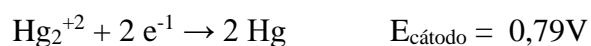
El burbujeo ha continuado durante días por lo que, lo más probable, es que se trate del  $\text{HgO}_2$  ciertamente y no de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que hubiera quedado atrapada en el precipitado, opción que la prudencia aconseja a considerar.

### Reducción de mercurio (I) a mercurio con hierro (II)

Decidí hacer esta reacción después de haber leído una aportación en una interesante página web de química<sup>410</sup> donde el profesor James P. Birk proponía la reducción del  $\text{Hg}_2^{+2}$  a  $\text{Hg}^0$  usando  $\text{Sn}^{+2}$  o  $\text{Fe}^{+2}$ . Como entonces no tenía a mano estaño pero sí bastante  $\text{FeSO}_4$  decidí emplear la caparrosa para reducir el mercurio (I) a mercurio metálico siguiendo la reacción:



El potencial rédox de la reacción es prácticamente cero, pero eso no lo tuve en cuenta cuando la llevé a cabo. Así:



<sup>410</sup>[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Qualitative\\_Analysis/Characteristic\\_Reactions\\_of\\_Select\\_Metal\\_Ions/Characteristic\\_Reactions\\_of\\_Mercury\\_Ions\\_\(Hg2+2\\_and\\_Hg2+2\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Qualitative_Analysis/Characteristic_Reactions_of_Select_Metal_Ions/Characteristic_Reactions_of_Mercury_Ions_(Hg2+2_and_Hg2+2))

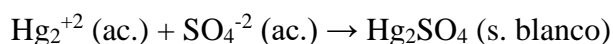
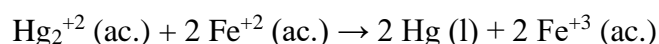
De manera que el potencial positivo de la reacción es de apenas 0,02V. En este sentido la reacción ni siquiera debería producirse o hacerlo de forma bastante lenta. Y sin embargo al llevarla a cabo en el tubo de precipitados, donde estaba la disolución del sulfato de hierro (II) en agua destilada, empleando un poco de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para que todo el hierro estuviese como Fe<sup>+2</sup>, se formó un precipitado blanco muy denso que no esperaba, por mi desconocimiento. Mientras que al hacer la experiencia en un vidrio de reloj, el resultado en cambio fue el de un precipitado blanco mucho menos ostensible y un polvo gris casi negro que es característico del mercurio metálico.

En el primer caso todo el sulfato de mercurio (I) reacciona con el sulfato de hierro, pero lo hace precipitando el sulfato de mercurio (I), que es insoluble<sup>411</sup> algo que yo no había tenido en cuenta. En estas condiciones la precipitación es tan rápida que no da tiempo a que se produzca la oxidorreducción. Por otra parte aunque el HgSO<sub>4</sub> también es insoluble el sulfato no puede hacer precipitar al Hg<sup>+2</sup>. Si se hubiera formado HgSO<sub>4</sub> no tardaría en descomponerse, dando un precipitado mixto de sulfato y óxido bastante conocido HgSO<sub>4</sub>·HgO de color amarillo y que se ha usado tradicionalmente como pigmento<sup>412</sup>. De haber habido dismutación del Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup>, no hubiera dado señal, al menos de manera reseñable.

Sin embargo en el vidrio de reloj el contacto entre ambas disoluciones es bastante más lento y las concentraciones relativas de los diferentes iones implicados permiten que sí se lleve a cabo de manera eficiente la reacción de óxido-reducción. En este sentido parece que da tiempo a que se produzca la rédox antes de que se elimine del medio el mercurio catiónico por precipitación con el sulfato. De hecho en el vidrio de reloj se aprecia perfectamente el mercurio reducido a metal, que se ve en forma de polvo negro o gris, separado en un diseño que recuerda al de una palmera, de un precipitado blanco que debe ser un sulfato de mercurio (I) que sí pudo precipitar antes del que se redujese el mercurio.

En realidad introduzco esta reacción porque me ha parecido interesante desde el punto de vista químico, por sus alternativas y por la importancia de tener mientras más conocimientos mejor a la hora de tratar de predecir una reacción. Además podemos obtener mercurio metálico como consecuencia de la reducción del Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> a Hg metal y debido a que no hay ningún otro precipitado, salvo una pequeña cantidad de lo que debe ser Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se puede seguir muy bien la aparición del mercurio, y lo hace dibujando formas que recuerdan ligeramente a la de las palmeras, lo que le da a las imágenes una gran vistosidad.

Las reacciones que encontramos en esta experiencia compiten:



---

<sup>411</sup> Cotton, F. op.cit. p.723.

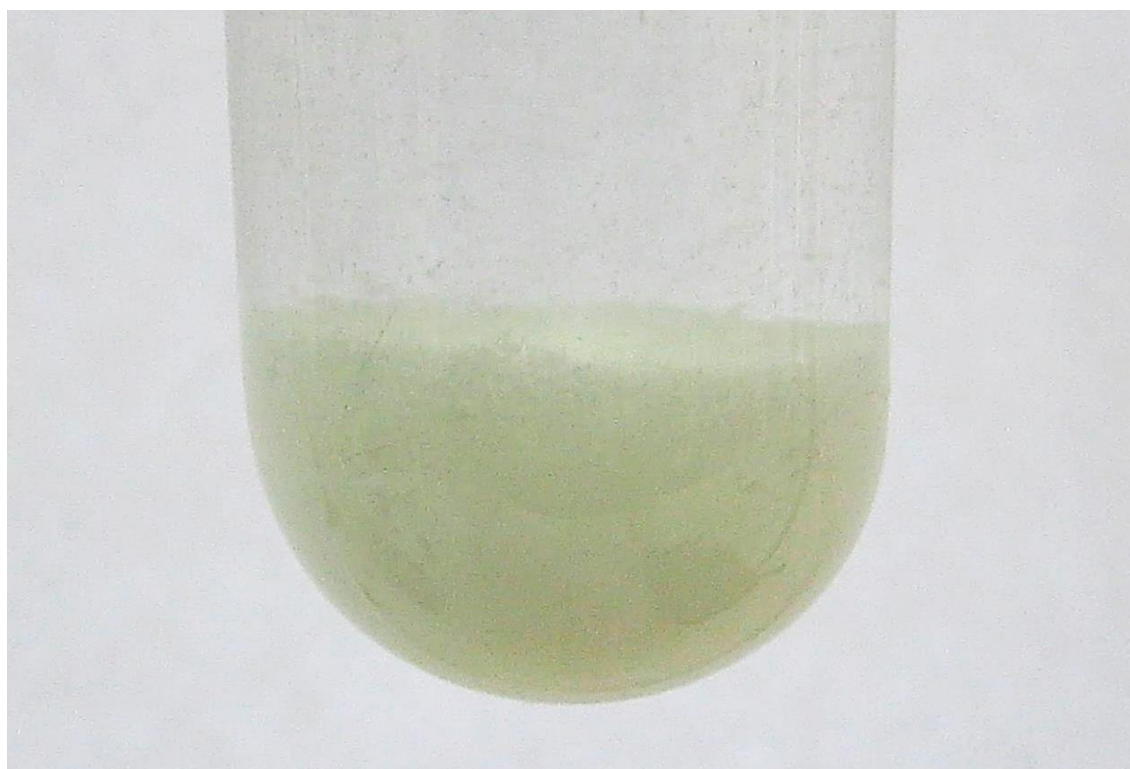
<sup>412</sup> Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., Siddall, R., *Pigment Compendium*, Routledge, Nueva York, 2013, p.264.

Son dos reacciones que rivalizan entre sí y son las ratios  $[\text{Hg}_2^{+2}]/[\text{Fe}^{+2}]$  y  $[\text{Hg}_2^{+2}]/[\text{SO}_4^{-2}]$ , junto con la velocidad y la disponibilidad de los iones los que determinan si mayoritariamente se obtiene el Hg metal o precipitará  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . La cuestión tiene que ser compleja en lo que respecta a la disponibilidad de los iones. El tamaño de partícula y la estanqueidad del contacto deben de ser factores determinantes para el sentido que siga la reacción.

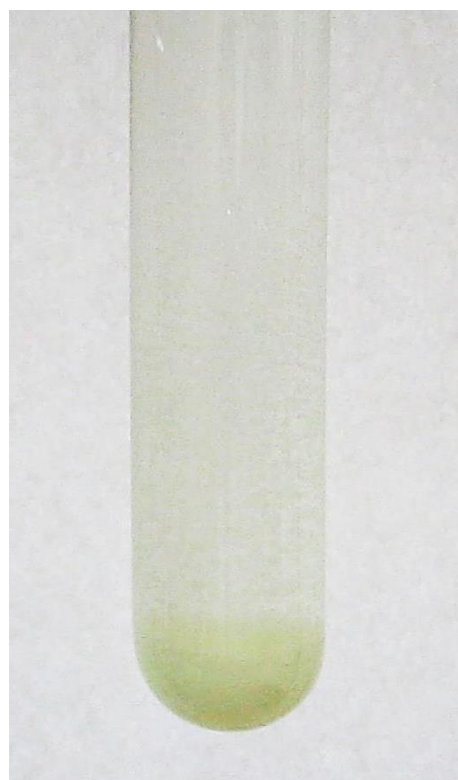
De esta manera en el tubo de ensayo lleno de la disolución de agua destilada con  $\text{FeSO}_4$  en medio ácido y goteo de nitrato de mercurio (I), prima la precipitación, mientras que en el vidrio de reloj, con la disolución de nitrato de mercurio (I) en el centro y unos cristales de  $\text{FeSO}_4$  en un extremo, la reacción es de óxido-reducción. Vemos las fotografías al respecto. Sin embargo, si se mira con atención, puede verse en la parte superior, en la superficie de las aguas madres, unos puntitos negros flotando sobre el agua que solo pueden corresponderse con mercurio metálico flotando. A pesar de que parezca raro al ser un metal tan denso, no es extraño que partículas de mercurio floten de esta manera en un líquido. Incluso gotitas de mayor dimensiones pueden hacerlo si no están completamente puras<sup>413</sup>. En el fondo del tubo de ensayo se ve el precipitado blanco del sulfato de mercurio (I), que ha ido acumulándose con gran rapidez, lo que ha impedido que más  $\text{Hg}_2^{+2}$  se reduzca a  $\text{Hg}^0$ . En las siguientes se pueden ver mejor el elemento y el precipitado.



<sup>413</sup> Adam, N.K., *Floating mercury on water*, *Nature*, 123, 1929, p. 413  
<https://doi.org/10.1038/123413b0>

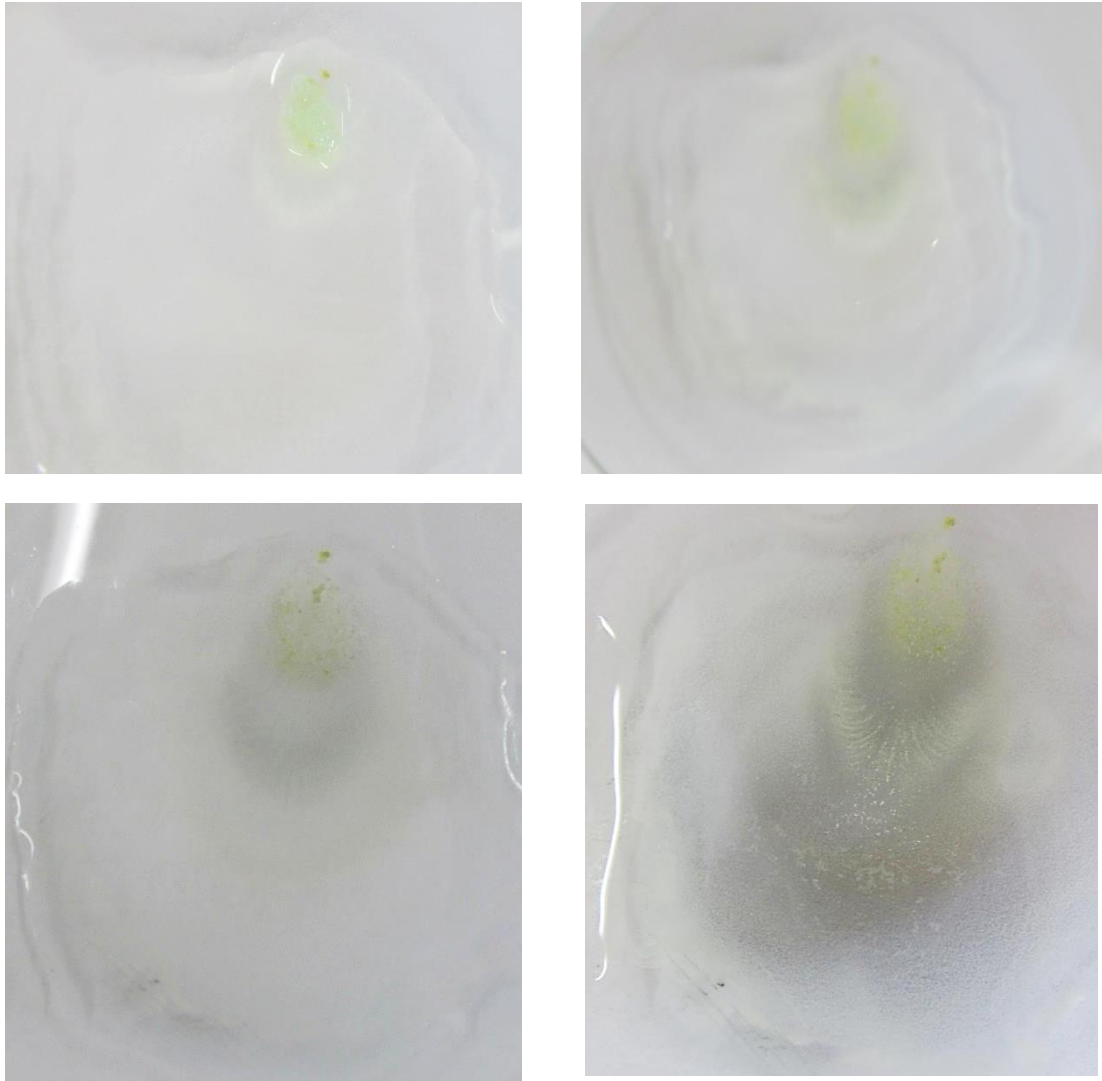


La precipitación es rápida, pero a pesar de ello, sí hay evidencias de una competición entre las dos reacciones en las que participa el mercurio (I). Como ya he dicho antes, se pueden apreciar las motitas de mercurio sobrenadando el líquido, pero también la gran cantidad de precipitado que va acumulándose en el fondo tras una lluvia de copos blancos de  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  que enturbia las aguas madres, que tenían una tonalidad verdosa tan pálida que no se apreciaba en las fotografías, y que no he puesto precisamente por ello. La disolución de  $\text{FeSO}_4$  llevaba una punta de espátula disuelta en el agua destilada, por lo que el color azul verdoso pálido que caracteriza al  $\text{Fe}^{+2}$  no se apreciaba, pues la concentración no lo permite, pero a simple vista sí lo hace y desaparece nada más precipitar, lo que quiere decir que una parte razonable del hierro se ha oxidado, reduciendo el ión de mercurio (I) a mercurio metálico.

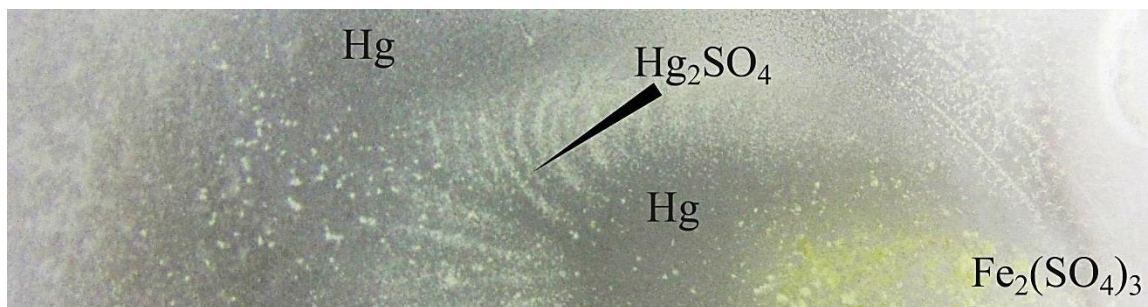


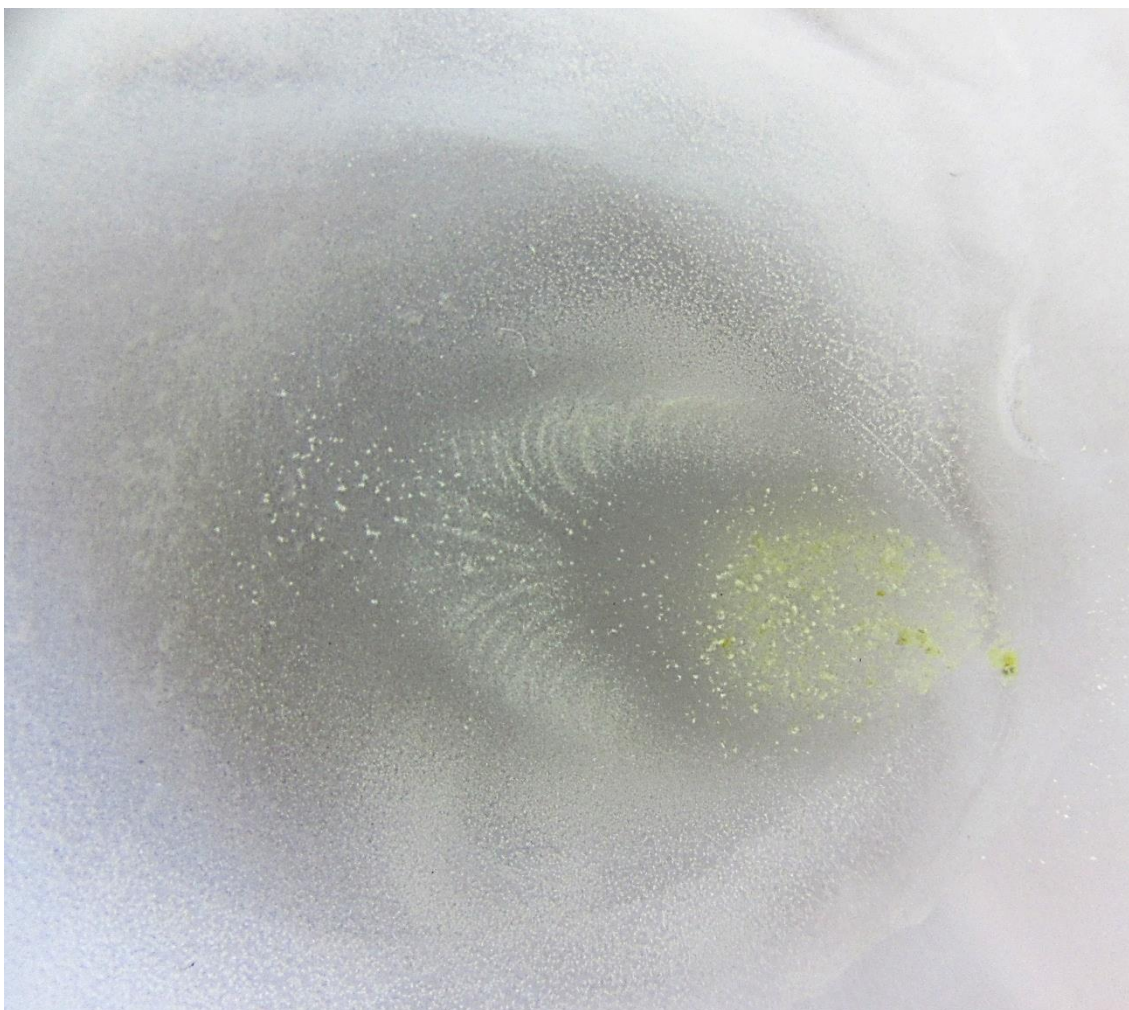
Ahora voy a poner las fotografías correspondientes al vidrio de reloj y comprobaremos que, si bien las reacciones son mismas, la primacía ahora parece tenerla la reacción de óxido-reducción, frente a la de precipitación, que se produce en menor escala, alternándose el resultado de ambas en el espacio de forma muy bonita.





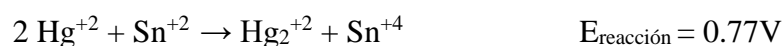
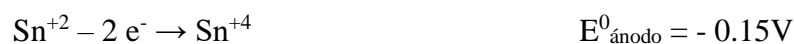
En este caso la cantidad de mercurio metálico que se forma parece mayor que en el caso anterior y desde los cristales de color verde claro del  $\text{FeSO}_4$ , donde han ido apareciendo puntos de una tonalidad amarilla, correspondientes al  $\text{Fe}^{+3}$ , salen toda una serie de líneas en abanico donde se alternan el mercurio y una sal purulenta que debe corresponderse con el  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , al ser de color blanco, y que se forma de manera simétrica alrededor de los cristales de sulfato de hierro.



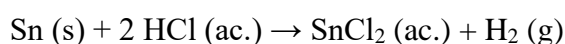


### Reducción de mercurio (II) a mercurio (I) o mercurio metálico

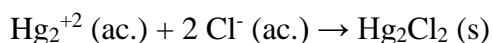
El catión de mercurio (II) puede reducirse a mercurio (I) mediante un reductor típico como es el estaño (II), que a su vez se va a oxidar a estaño (IV). Debido a que  $\text{Hg}_2^{+2}$  y  $\text{Hg}^{+2}$  son ambos incoloros, para comprobar que se ha producido la reducción podemos aprovechar que el  $\text{Hg}_2^{+2}$  reacciona con el anión cloruro para formar el calomelanos  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , un precipitado blanco bastante denso que se forma de manera instantánea. Vemos abajo las semirreacciones de oxidación y de reducción, así como el potencial de la reacción total.



Para llevar a cabo la reacción parto de estaño metálico, un hilo de soldadura de tipo estaño-plata, con un 96,5% en estaño y un 3,5% en plata, que disolveré en ácido clorhídrico, por lo que dejará mayoritariamente  $\text{SnCl}_2$  en disolución acuosa tras la oxidación del estaño y la reducción del protón a hidrógeno molecular.



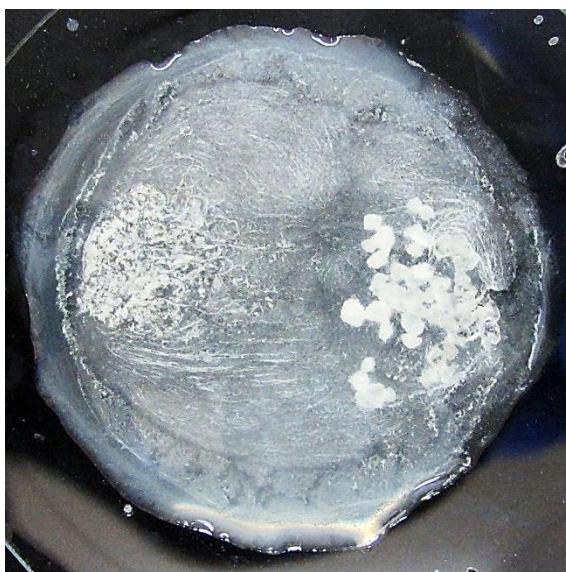
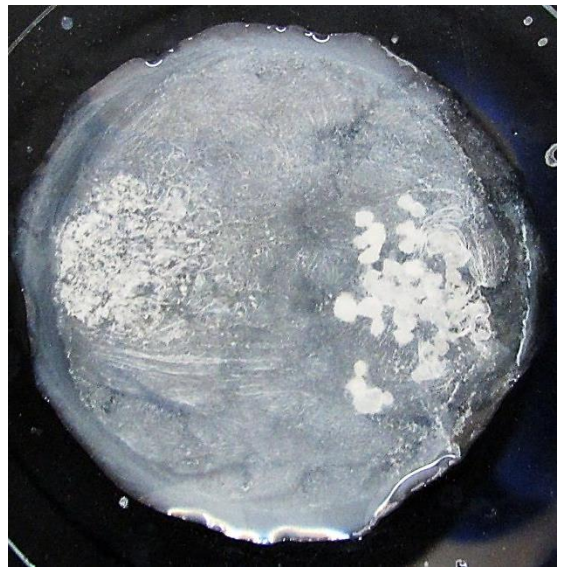
Al añadir la disolución del cloruro de estaño (II) a la del mercurio (II), simplemente echando algunas gotitas con un gotero, se produce de forma instantánea la precipitación del  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  siguiendo la reacción de precipitación acostumbrada. El precipitado es una sustancia insoluble blanca que tiene gran uso en la química redox y que se emplea en el electrodo de calomelanos<sup>414</sup>.

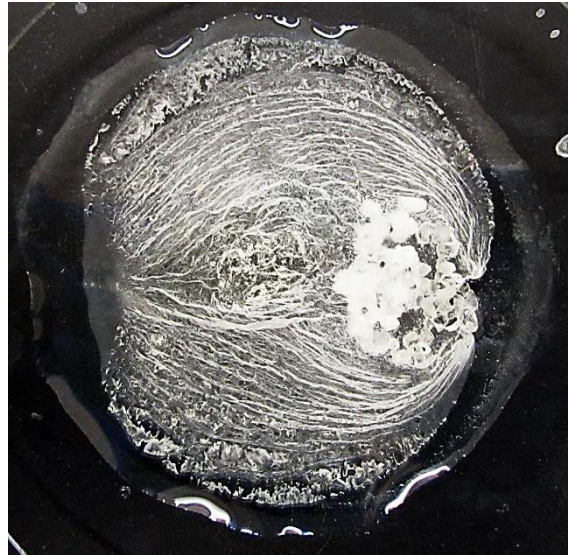


En un vidrio de reloj se echa la disolución de  $\text{Hg}^{+2}$  y además se ponen unos granos de  $\text{NaCl}$  para comprobar que no aparece ningún precipitado, signo de que todo el mercurio está como mercurio (II). Entonces se le dispensan unas gotitas de la disolución de  $\text{Sn}^{+2}$  y se observa cómo se produce la reacción, que es muy rápida, con la aparición de un precipitado por toda la disolución que sorprende por su inmediatez. La precipitación del  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  se produce no solo por el cloruro de la sal, sino por el cloruro que acompaña al  $\text{Sn}^{+2}$  en la disolución reductora que se esparce de la misma manera que el estaño.

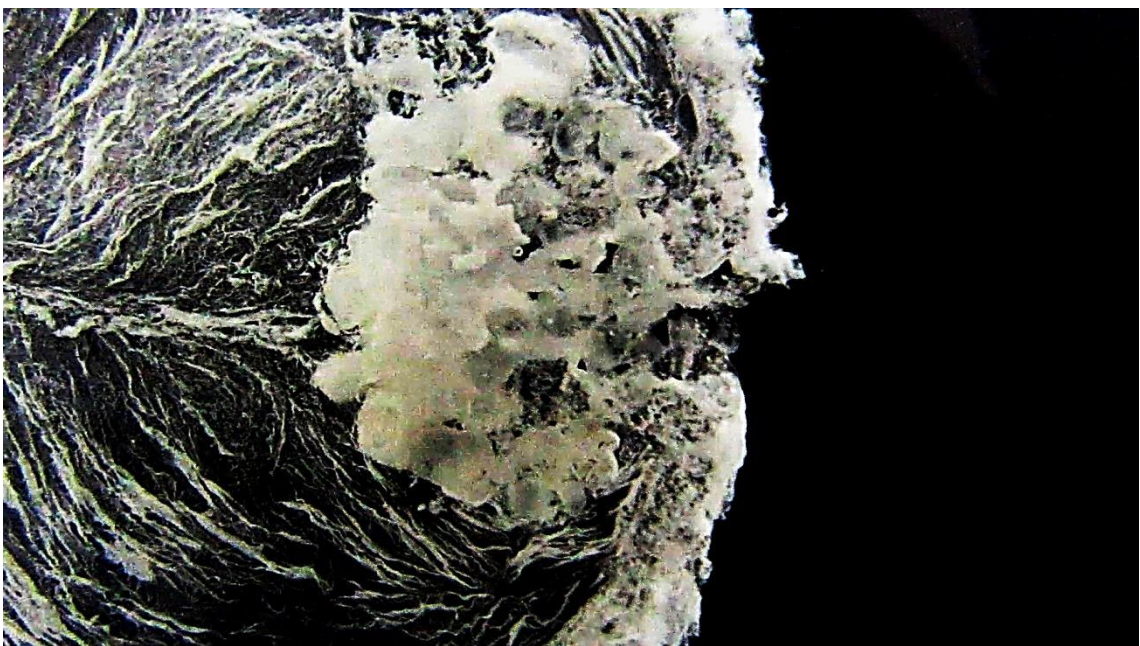
Vemos algunas de las bonitas imágenes en las que se puede seguir el proceso de reducción del mercurio (II) y la precipitación del  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Reconozco que este proceso de formación del calomelanos es fascinante, formándose multitud de hebras de precipitación paralelas unas a otras, que trazan lo que parece un dibujo o una fotografía de un ojo o de una célula, de algo vivo en definitiva, con el grupo de perlas de  $\text{NaCl}$  haciendo de núcleo. La razón que explica la curiosa formación en fibras paralelas del precipitado es que la reacción con el reductor se produce desde la periferia y por tanto la precipitación se forma en esa línea de la periferia, pero lo hace de manera superficial y el precipitado recién formado es empujado hacia el centro por el que se está formando, de manera que las fibras se comprimen unas contra otras en la línea que divide al círculo en dos mitades iguales. Se puede ver bien en las dos imágenes de mayor tamaño.

<sup>414</sup> Martínez-Troya, D., op.cit. p. 5.

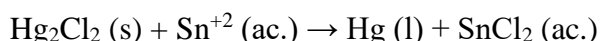








Si continuamos añadiendo  $\text{Sn}^{+2}$  en el vidrio de reloj, podemos incluso reducir al mercurio (I) hasta llegar a tener mercurio metálico, según la reacción<sup>415</sup>:



### Desproporción del mercurio (I)

Un problema habitual del estado de oxidación del  $\text{Hg}_2^{+2}$  es su facilidad para la desproporción en  $\text{Hg}^{+2}$  y  $\text{Hg}$  elemental cuando en el medio hay aniones que reaccionen con el  $\text{Hg}_2^{+2}$ , que suelen hacer otro tanto con el  $\text{Hg}^{+2}$ , quitándolo del medio y por tanto afectando al equilibrio. Al desaparecer el  $\text{Hg}^{+2}$  del medio, su actividad disminuye, y el equilibrio de disociación se resuelve a favor de formación de más  $\text{Hg}^{+2}$ , para restaurar el equilibrio, por lo que el  $\text{Hg}_2^{+2}$  deja de ser estable<sup>416</sup> y desproporciona.



El valor del potencial de la dismutación es negativo, es decir, en principio el dímero sería estable, pero la cifra está muy cerca del cero, por lo que cualquier variación en la concentración del  $\text{Hg}^{+2}$  provoca que se invierta esa estabilidad. De hecho los aniones que se usan para que precipiten los compuestos del  $\text{Hg}_2^{+2}$  también suelen reaccionar con el  $\text{Hg}^{+2}$  tirando del equilibrio hacia la desproporción, ensuciando los colores puros de los derivados de mercurio (I). Como el hidroxilo reacciona con el  $\text{Hg}^{+2}$  y lo hace precipitar como  $\text{HgO}$  de color amarillo, el  $\text{Hg}_2^{+2}$  solo va a ser estable en medio ácido y a partir de  $\text{pH} > 3,5$ <sup>417</sup> comienza a dismutar, dado que es al  $\text{pH}$  en el que empieza a precipitar el  $\text{HgO}$  (un valor de  $\text{pH}$  que otros manuales bajan aun más, hasta el 2.4), lo que hace que disminuya la concentración de  $\text{Hg}^{+2}$  y, como consecuencia, que el equilibrio anterior se desplace a la derecha. Basta comparar el resultado del mismo  $\text{HgO}$  puro amarillo, obtenido a partir del  $\text{Hg}^{+2}$ , con el  $\text{HgO}$  mezclado con el mercurio metálico, obtenido a partir del  $\text{Hg}_2^{+2}$ .



<sup>415</sup> Fernández-Álvarez, J.M, Química Analítica Cualitativa, Manual de la asignatura, Universidad de Navarra, tema 14, 2020, p. 22. <https://dadun.unav.edu/bitstream/10171/27819/3/1999-Quimica%20Analitica%20Cualitativa%5BManual%5D.pdf>

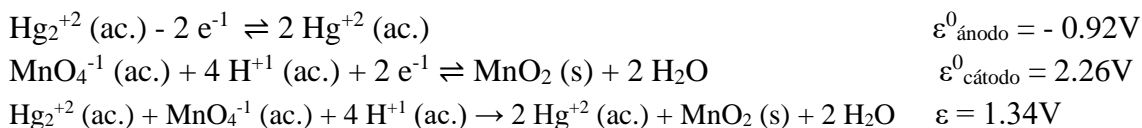
<sup>416</sup> Cotton, F.A., op.cit. p. 722.

<sup>417</sup> Burriel, F., op.cit. p.437.



## Oxidación del mercurio (I) a mercurio (II)

La oxidación de  $\text{Hg}_2^{+2}$  a  $\text{Hg}^{+2}$  se puede hacer mediante cualquier par rédox que tenga un potencial de oxidación suficiente, algo que no es precisamente fácil, debido a la tendencia del mercurio a reducirse. Entre ellos se encuentra el par rédox del permanganato, que se reduce a  $\text{MnO}_2$  de color marrón o marrón prácticamente negro.

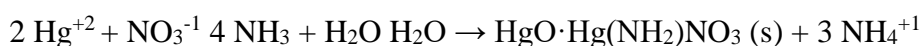


Como vemos hay que superar  $- 0.92\text{V}$  para poder oxidar al mercurio (I), para lo que se requiere un oxidante bastante fuerte y que además no reaccione paralelamente con ninguno de los cationes, como sí hace el dicromato.

Para evidenciar la presencia de los cationes y la oxidación del  $\text{Hg}_2^{+2}$  a  $\text{Hg}^{+2}$  he intentado hacer un experimento en donde se puedan contemplar todas las especies, usando después amoníaco para diferenciar los cationes existentes de mercurio. Así en un vidrio de reloj he dispuesto  $\text{Hg}_2^{+2}$  en su disolución ácida de partida y, en la periferia, he añadido unos cristallitos de  $\text{KMnO}_4$  que se irán disolviendo al tiempo que oxidan al mercurio hasta  $\text{Hg}^{+2}$ . Prácticamente unos segundos más tarde he añadido amoníaco al medio, de modo que el  $\text{Hg}_2^{+2}$  remanente precipite como  $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{NO}_3$  (de color blanco) pero dismutando, por lo que se apreciará un precipitado negro<sup>418</sup>:



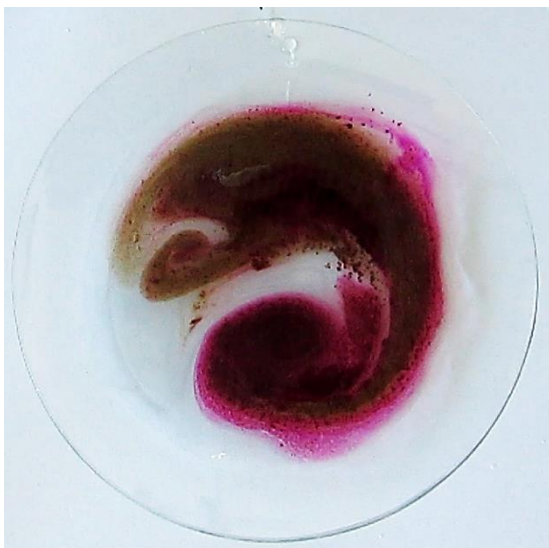
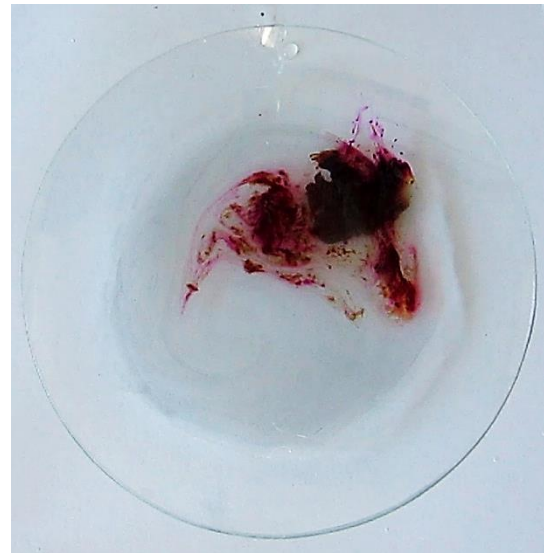
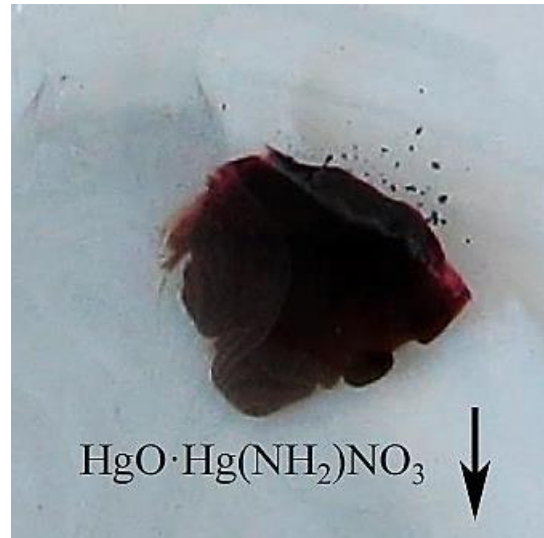
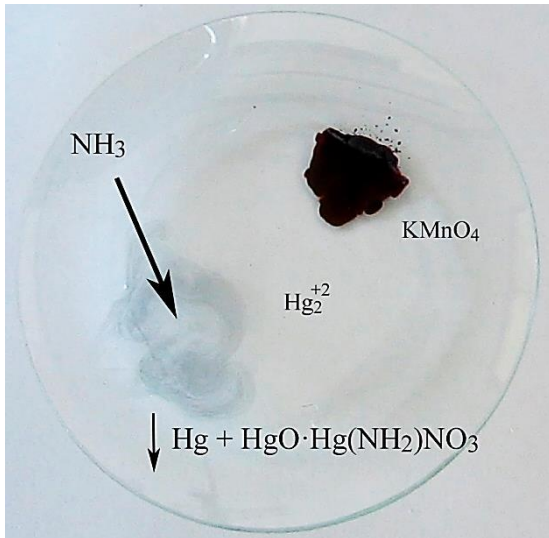
Mientras que el  $\text{Hg}^{+2}$  recién formado formará un precipitado blanco que se disolvería si el pH del medio fuese muy bajo<sup>419</sup>:



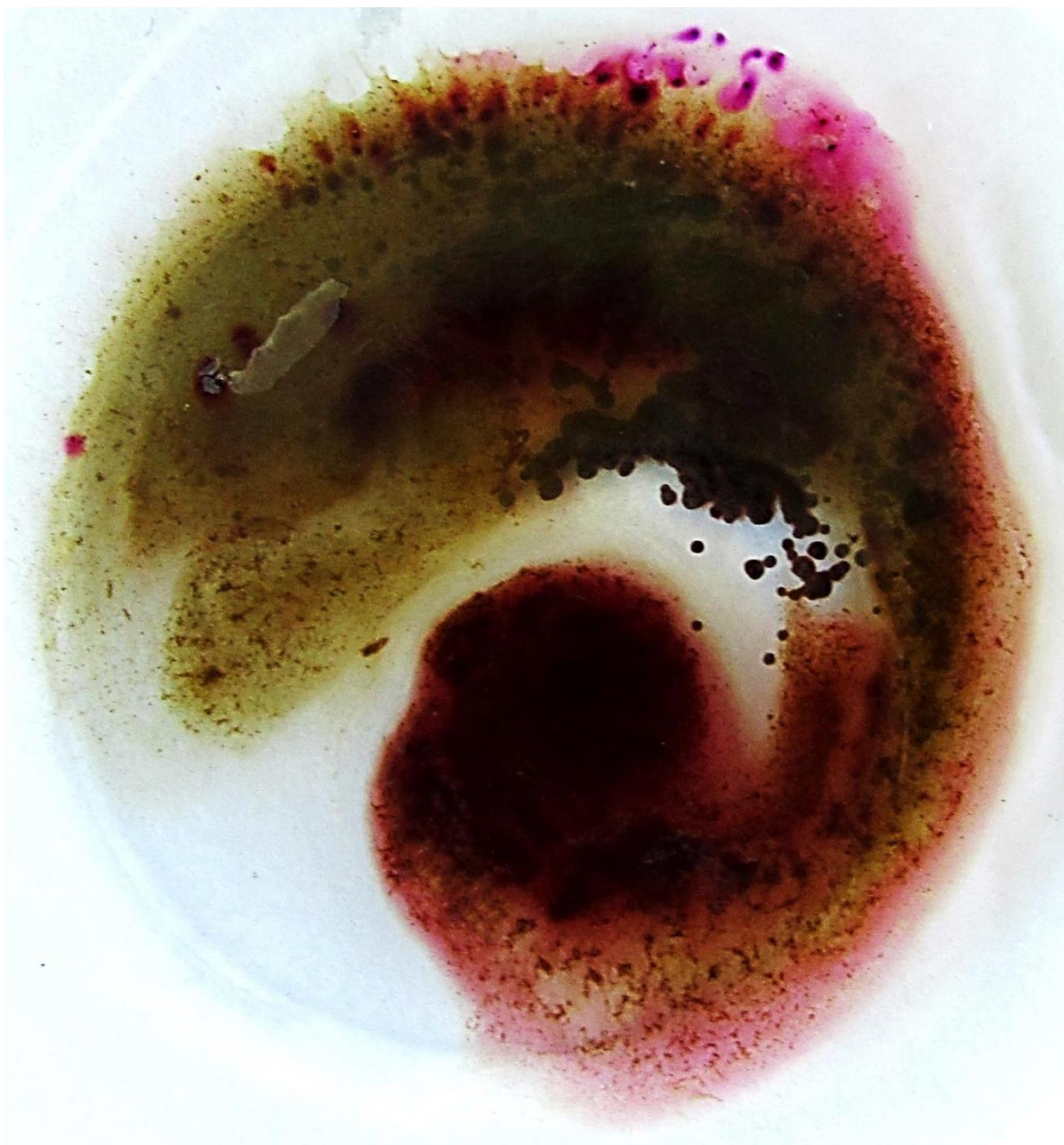
Como puede verse el compuesto es el mismo, salvo por el hecho de que en el caso del mercurio (I) se produce la dismutación, con el consiguiente ennegrecimiento que provoca el mercurio metálico. Quizás la rápida formación de los compuestos y la sacudida que se produce al añadir el amoníaco (no tuve la precaución de usar un gotero), complique el análisis posterior de los mismos, ya que si bien se aprecia la formación de un precipitado blanco purulento, este se extiende demasiado rápido por el vidrio de reloj, tornándose grisáceo, probablemente por el mercurio en polvo que precipita por la dismutación del remanente de  $\text{Hg}_2^{+2}$  mientras que por otra parte el  $\text{MnO}_2$  oscurece la parte en la que el blanco debiera de ser el único color característico. De cualquier forma la experiencia merece la pena y las imágenes obtenidas son llamativas y suficientemente ilustrativas del proceso descrito, que en el fondo no es más que una mera oxidación.

<sup>418</sup> *Ibidem*, p. 439.

<sup>419</sup> *Ibidem*, p. 443.



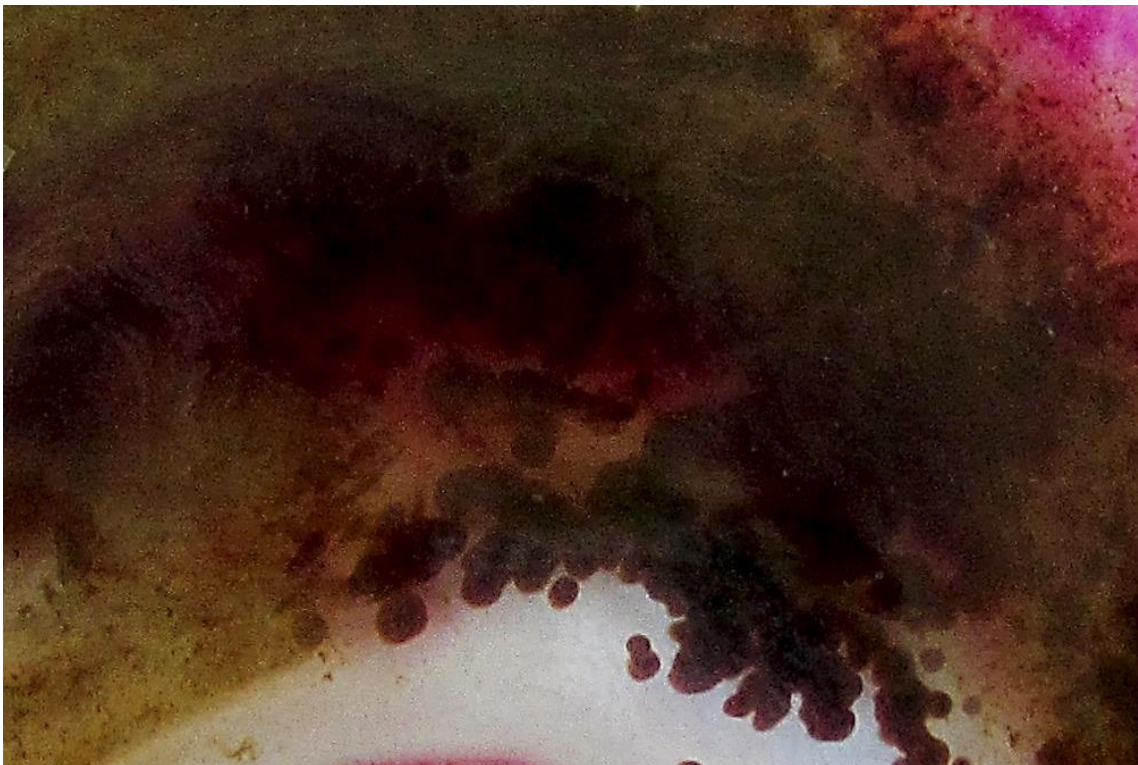
El precipitado blanco correspondiente a HgO·Hg(NH<sub>2</sub>)NO<sub>3</sub> se ve cada vez más, formando una especie de niebla blanquecina que lo cubre todo.

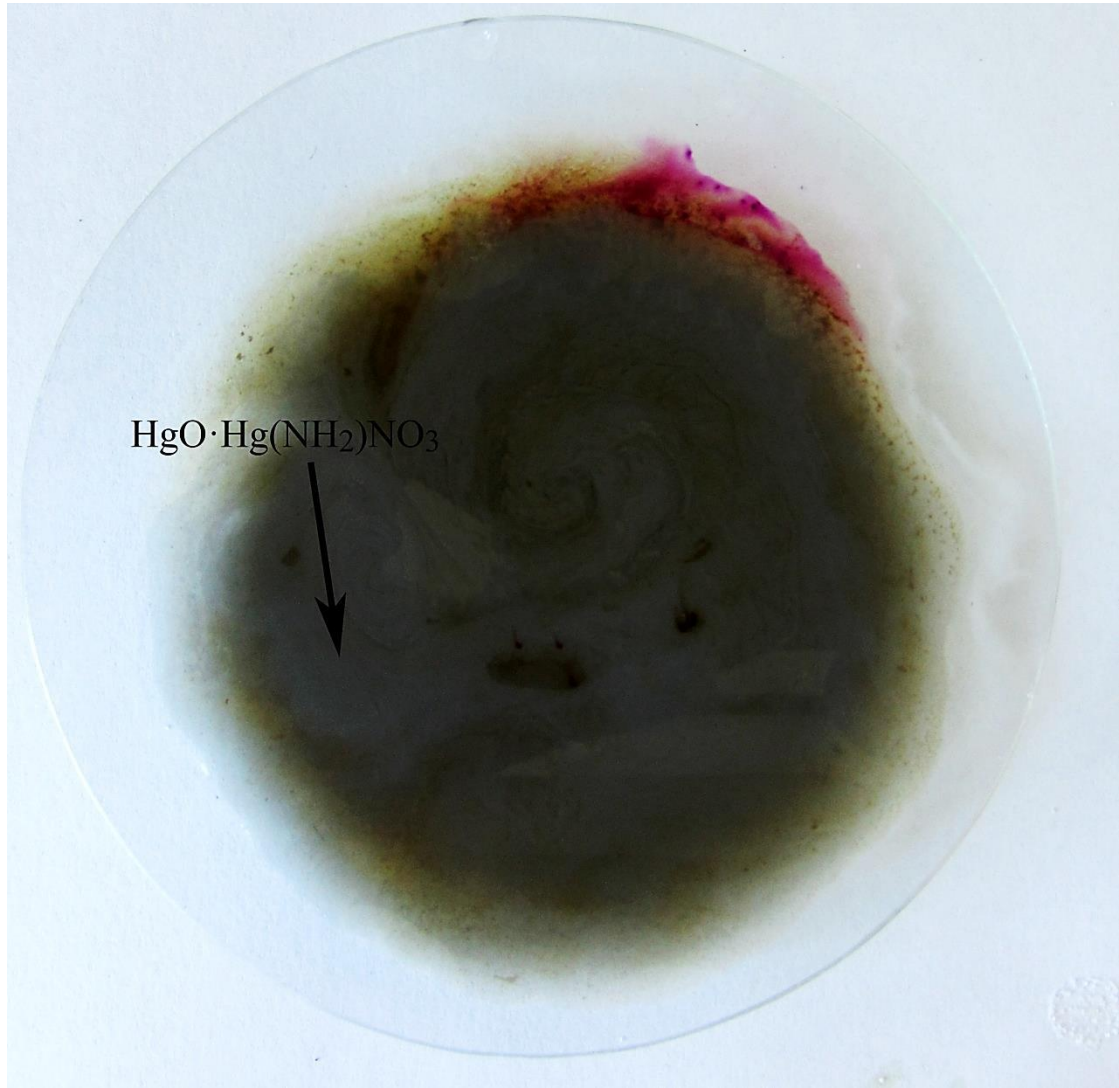


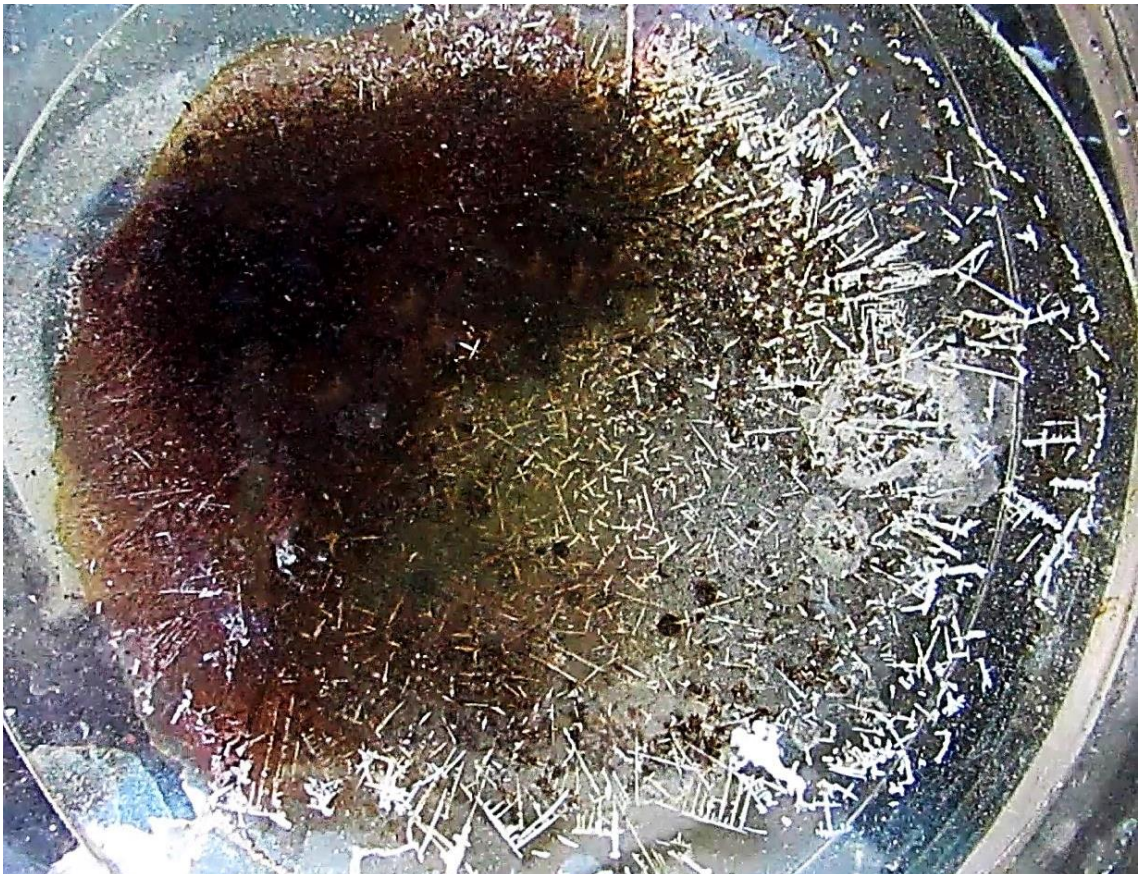
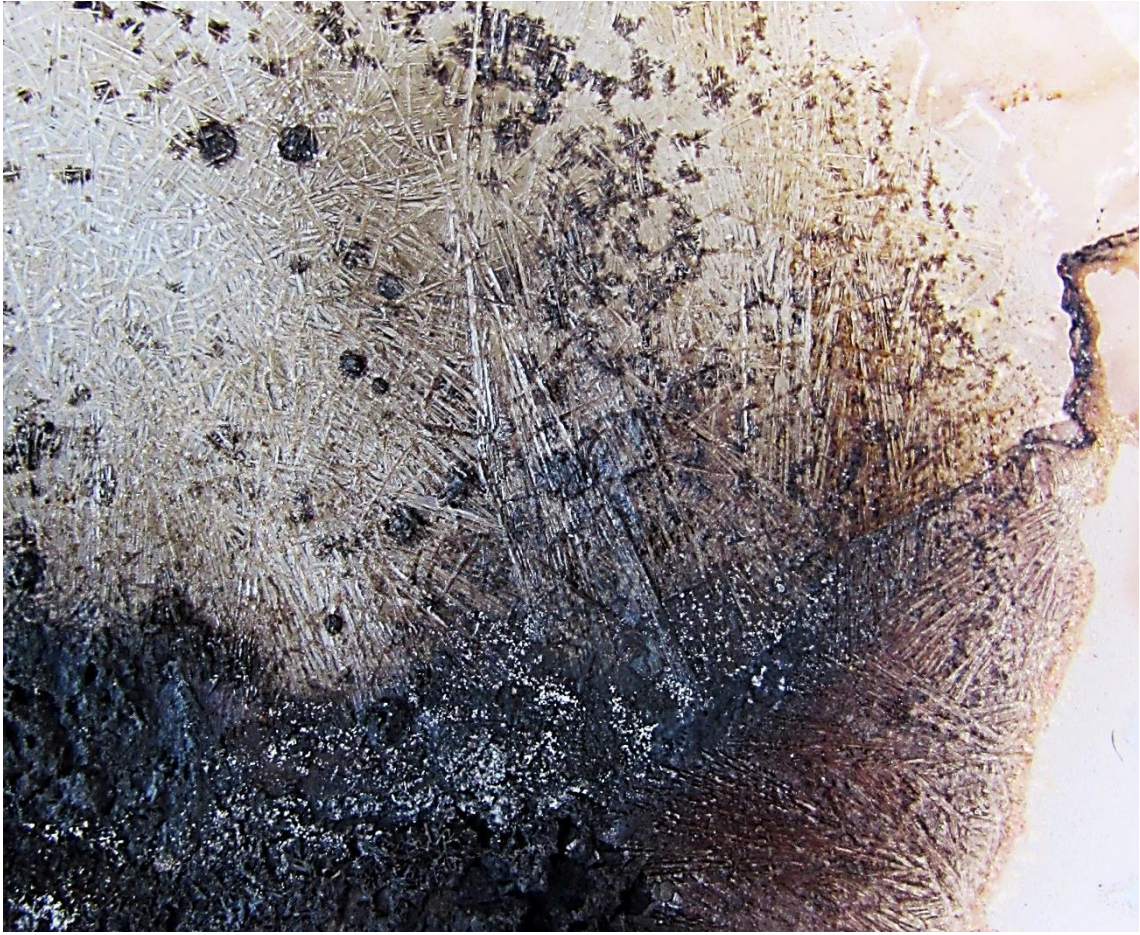
En esta colorida imagen se aprecia que hay un precipitado de color blanquecino o gris claro, que considero que es  $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{NO}_3$  en la parte superior de la imagen, un precipitado que se va a ir haciendo cada vez más denso en las siguientes fotografías. El permanganato violeta se va transformando en manganato verde y posteriormente en dióxido de manganeso marrón, color que se va formando a medida que la reacción se va consumando. Muchos de los minúsculos puntitos de color oscuro son de mercurio disperso, aunque también aparecen diseminados unos puntos negros de mayor tamaño que son insolubles y que podrían corresponderse tanto con el  $\text{MnO}_2$  como con una mezcla de  $\text{Hg}$  y  $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{NO}_3$ . En las fotografías finales de la serie he lavado el precipitado retirando todo lo que es soluble y se aprecian los compuestos blancos y negros.



En esta ampliación se ve la niebla de precipitado blanco sobrenadando la superficie del vidrio de reloj. En la foto de abajo he alterado levemente el color para visualizar mejor los blancos.



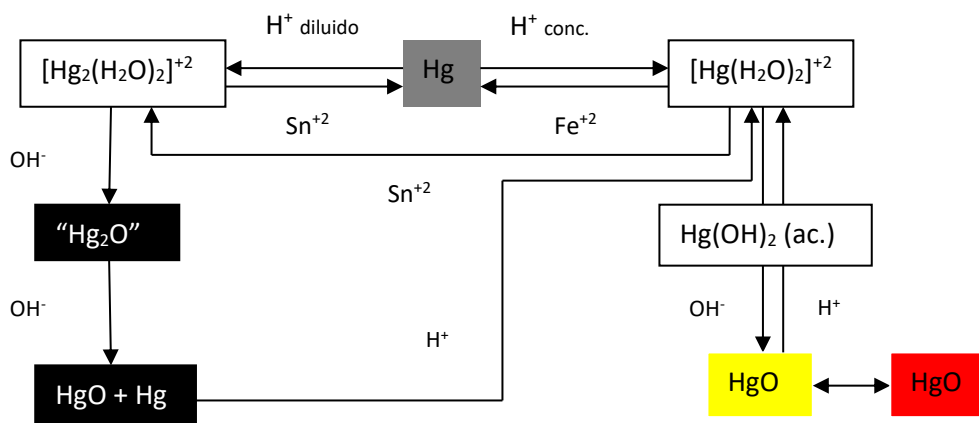




## CONCLUSIONES SOBRE LA QUÍMICA DE LOS ÓXIDOS DE MERCURIO

La química asociada a los óxidos del mercurio es una química pobre si la comparamos con la de otros elementos de las series de los metales de transición donde hay una gran variedad de valencias y de posibles compuestos. Teniendo el mercurio solo dos estados de oxidación estables, el +1 y el +2, los posibles óxidos e hidróxidos se restringirían a cuatro como máximo, pero si a esto añadimos que la existencia del óxido de mercurio (I) está en tela de juicio y que no hay rastro de un hidróxido de mercurio (I), que de existir sería demasiado inestable, nos quedan únicamente dos compuestos, el  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  incoloro, soluble y en gran medida residual respecto al segundo compuesto de valencia +2, el  $\text{HgO}$ , que domina gran parte de la química del mercurio. Como contrapartida el aspecto del óxido de mercurio (II) es muy variable y depende directamente del tamaño de partícula que posee, es decir, de su historia química y térmica. Si calentamos el  $\text{HgO}$  pasará de amarillo a anaranjado, después a rojo para acabar finalmente mostrando un color negro, justo cuando antes de descomponerse, dando mercurio metálico y oxígeno gaseoso, que se libera. Sería muy interesante poder incluir este proceso de maduración y descomposición en las prácticas de Química de Bachillerato, si no fuera prohibitivo por la toxicidad del mercurio.

No obstante y debido a la peligrosidad del mercurio, el objetivo principal de la línea de investigación que me ha llevado a estudiar los óxidos e hidróxidos de toda la primera serie de transición, queda relegado desde el principio, dado que no es apropiado usar ningún compuesto de mercurio en las aulas, ni siquiera un  $\text{HgS}$ , tan estable e insoluble. Además del interés intrínseco que, no obstante, presenta el óxido de mercurio (II), también sería muy atractivo para los niveles de bachillerato poder trabajar en el laboratorio con el dímero de mercurio (I), cuya particular naturaleza permite un acercamiento al concepto de enlace covalente entre metales, al margen del desafío aparente de las reglas aprendidas de la formulación y nomenclatura. Desgraciadamente nada de esto es posible.



## BIBLIOGRAFÍA

- Adam, N.K., *Floating mercury on water*, *Nature*, 123, 1929.
- Bailar, J.C., Moeller, T., Kleinberg, J., *Química Básica*, Editorial Alhambra, Madrid, 1968.
- Budavari, S. (ed.), *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, Whitehouse Station, Nueva Jersey, 1996.
- Burriel, F. et al., *Química Analítica Cualitativa*, Editorial Paraninfo, 14ª Edición, Madrid, 1992.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Química Inorgánica Avanzada*, Editorial Limusa, México, 1990.
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., Siddall, R., *Pigment Compendium*, Routledge, Nueva York, 2013.
- Fernández-Álvarez, J.M., *Química Analítica Cualitativa*, Manual de la asignatura, Universidad de Navarra, 2020.
- Fuseya, G., *The solubility of mercuric oxide in sodium hydroxide solutions*, *Journal of the American Chemical Society*, 42, 3, 1920.
- Gopalan, R., *Inorganic Chemistry for undergraduates*, Universities Press, Hyderabad, 2009.
- Martínez-Troya, D., Las características cualitativas de los precipitados más comunes del dímero de mercurio (I) y del mercurio (II), *Revista Bórax*, 4(2), 2021.
- Patnaik, P., *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, Burlington, 2001.
- Villars, P., Cenzual, K., Gladyshevskii, R., *Handbook of Inorganic Substances*, De Gruyter, Berlín, 2014.
- Wang, X., Andrews, L., *Infrared Spectrum of Hg(OH)<sub>2</sub> in Solid Neon and Argon*, *Inorganic Chemistry*, 44, 1, 2005.
- Yang, M., Rasche, B., Compton, G., *Acoustic Cavitation Generates Molecular Mercury (II) Hydroxide, Hg(OH)<sub>2</sub>, from Biphasic Water/Mercury Mixtures*, *Chemical Science*, 11 (2).



# 11. LOS PRECIPITADOS DEL MERCURIO

## INTRODUCCIÓN

Los colores correspondientes a los precipitados de los dos cationes útiles del mercurio suelen ser el blanco, el rojo, el amarillo y el negro, así como combinaciones de los mismos. Algunos de esos colores son verdaderamente llamativos hasta el punto de haberse usado como pigmentos a pesar de la toxicidad del mercurio. Los precipitados de los metales de transición en general, y en particular los de algunos de estos metales, son interesantes no únicamente por las características químicas del proceso, sino por los llamativos colores que producen. En el caso del mercurio nos encontramos con atractivos pigmentos de la paleta del amarillo, del blanco, del negro y del rojo, a veces tan saturados e intensos, que no sorprende que se hayan empleado a lo largo de la historia como pigmentos. Así el bermellón, que no es otra cosa que sulfuro de mercurio rojo, se ha utilizado sistemáticamente para fabricar óleos, pigmentos, lacas y toda una serie de objetos característicos de la antigua China. La peligrosidad del mercurio estaba siempre presente, a pesar de su uso extendido, y la química de los derivados del mercurio también, de forma inevitable, tratando de explicar por ejemplo el ennegrecimiento que con el tiempo<sup>420</sup> sufría el color rojo del sulfuro de mercurio, que causaba no pocos problemas a quienes lo empleaban para elaborar sus óleos. Evidentemente un sencillo estudio sobre las fases del sulfuro de mercurio y la historia química de la síntesis permiten entender la interconversión de sus fases roja y negra, pero no el ennegrecimiento de las pinturas de cinabrio expuestas al sol. Este es solo uno de los motivos por los que es interesante resumir en un solo capítulo el aspecto, el color y la precipitación de estos compuestos, aunque la síntesis del bermellón se revise más adelante, en un capítulo propio.

Este capítulo es el cuerpo principal de un artículo que surge en el seno de la línea principal de investigación del departamento «el uso de los óxidos e hidróxidos de los metales de las series de transición en las enseñanzas medias», con la idea de aprovechar el mercurio en el mayor número de experimentos posible, antes de convertirlo en sulfuro y fijarlo definitivamente. A pesar del carácter deletéreo de los derivados del mercurio, hay que considerar que muchos tienen unos colores bellísimos y que históricamente hablando algunos de estos precipitados han tenido gran importancia industrial, ya sea como productos farmacéuticos como el calomel, como productos biocidas aplicados a los campos más variados (con poco acierto dado su carácter ponzoñoso) o como pinturas, tanto para las bellas artes, como directamente protectoras, tal y como vemos todavía en los recubrimientos rojizos que se ven en el vientre de los barcos. Al margen de todo ello, el color de los precipitados de mercurio es un argumento suficiente en sí mismo para dedicarnos a su estudio, pues tienen una amplia presencia no solo en Química y en Química Industrial, sino también en el Arte, en la Historia del Arte y, particularmente en la Alquimia, ese cajón de sastre donde se dan las manos las ramas del conocimiento citadas y la Filosofía.

---

<sup>420</sup> Mayer, R., *Materiales y técnicas del Arte*, Tursen y Blume Ediciones, Madrid, 1993, p. 40.

## DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD

Los precipitados del mercurio se forman a partir de cualquiera de los dos cationes del mercurio, que se encuentran en disolución acuosa, generalmente formando acuocomplejos que pueden tener incluido al grupo nitrato como ligando adicional si provienen de disoluciones de partida realizadas a partir de la oxidación del mercurio metálico mediante ácido nítrico. Ese es el caso en el que nos encontramos. Como los experimentos de este capítulo se desarrollan paralelamente a los de los óxidos e hidróxidos del mercurio, las concentraciones de partida de ambos cationes serán las mismas que del capítulo anterior. En el conjunto de actividades de este tema empezaré obteniendo los precipitados del  $\text{Hg}_2^{+2}$ , añadiendo unas cuantas gotas del metal sobre las disoluciones donde están disueltos los agentes precipitantes. He elegido aquellos precipitados que me han parecido atractivos, bien por el color, bien por el aspecto, bien por su importancia histórica, por lo que la serie de aniones precipitantes es la siguiente:

- a) Cloruro, para dar  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  de color blanco, precipitado sobre el que después añadiré  $\text{NH}_3$  en disolución acuosa, para obtener el compuesto blanco  $\text{HgCl}(\text{NH}_2)$  y el Hg metálico, mezcla de dismutación que se aprecia de un color negro intenso. El  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  se llama calomel o calomelanos, a pesar de que es blanco, y se le llama así por el color gris oscuro o negro que aparece tras añadir el amoníaco.
- b) Yoduro, para dar el  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  que es de un hermoso color amarillo vivo, pero que se ensucia rápidamente por la desproporción, alcanzando un color verde amarillento muy reconocible.
- c) Tiocianuro o sulfocianuro, para dar  $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$  de color blanco, que se oscurece igualmente que los anteriores porque dismuta el dímero.
- d) Carbonato, para dar  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  de color pardo amarillento, que igualmente dismuta y se ennegrece.
- e) Cromato, para dar  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$  de un color rojo vivo.
- f) Ferrocianuro y ferricianuro, para dar tanto el  $\text{Hg}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  con  $\text{Fe}^{+2}$  de color blanco como el  $\text{Hg}_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  con  $\text{Fe}^{+3}$  de color pardo amarillento. En este caso obtendré también los derivados del  $\text{Hg}^{+2}$  dado que suelen aparecer junto con los del  $\text{Hg}_2^{+2}$ .
- g) Sulfuro, para dar el  $\text{Hg}_2\text{S}$  de color negro que forma inmediatamente  $\text{HgS}$  y Hg.
- h) Oxalato, para obtener el  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  de color blanco.
- i) Arseniato, para dar  $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$  de color rojo oscuro.
- j) Bromuro, para dar el  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  de color amarillo y con fluorescencia rosa.
- k) Cation ferroso, para reducir el  $\text{Hg}_2^{+2}$  a mercurio metálico.

Para los precipitados del  $\text{Hg}^{+2}$  se parte igualmente de la disolución del mercurio en medio ácido, con nítrico concentrado en disolución. La secuencia de reacciones es semejante a la anterior y usaré para su precipitación los siguientes aniones:

- a) Cloruro, con el que forma la molécula soluble  $\text{HgCl}_2$  a cuya disolución después añadiré  $\text{NH}_3$  en disolución acuosa, con la que reacciona y da el compuesto insoluble  $\text{HgCl}(\text{NH}_2)$ , de color blanco. Es interesante comparar estas reacciones con las del

dímero monovalente, porque representan una forma sencilla de diferenciar los cationes de mercurio entre sí.

b) Yoduro, para formar el  $\text{HgI}_2$  de color rojo, que se redisuelve con exceso de yoduro, formando  $[\text{HgI}_4]^{-2}$ .

c) Tiocianuro o sulfocianuro, para dar el  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  de color blanco, un compuesto famoso por el experimento de la «serpiente de Faraón», que veremos en otro tema.

d) Carbonato, para dar el  $\text{HgCO}_3 \cdot 3 \text{HgO}$  de color pardo rojizo, que acaba degradándose a  $\text{HgO}$  amarillo.

e) Cromato, para dar el  $\text{HgCrO}_4$  de un color rojo verdaderamente curioso.

f) Ferrocianuro y ferricianuro, para dar tanto el  $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  con  $\text{Fe}^{+2}$  de color blanco como el  $\text{Hg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  con  $\text{Fe}^{+3}$  de color amarillo. En este caso, se aprovecha la actividad con el  $\text{Hg}_2^{+2}$  para obtenerlos a todos.

g) Sulfuro, para dar el  $\text{HgS}$  de color rojo y de color negro, y que desarrollo en otro tema.

h) Oxalato, para obtener el  $\text{HgC}_2\text{O}_4$  de color blanco.

i) Fosfato, para generar el  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_3$  de color blanco.

A lo largo de los experimentos que he realizado para este capítulo he empleado las medidas de seguridad fundamentales. He utilizado la campana de extracción para trabajar con el mercurio metálico y con el ácido nítrico, y en todo momento me he protegido con guantes, gafas, bata y mascarilla específica para este tipo de compuestos, del tipo 3M 6096N con filtro A1E1HGP3, que son las que se emplean para realizar las amalgamas para los empastes del dentista. Además los residuos han sido almacenados en un recipiente específico para después eliminarlos como corresponde a los residuos de laboratorio particularmente peligrosos.

## PRECIPITADOS DEL DÍMERO DEL MERCURIO (I)

### El problema de la desproporción del dímero de mercurio (I)

Esto es una cuestión que ya he tratado en los temas anteriores pero que aquí es particularmente interesante, porque vamos a tener muchas dismutaciones como consecuencia del uso de aniones donadores de electrones. Una circunstancia habitual para el catión  $\text{Hg}_2^{+2}$  es que dismuta cuando en el medio hay aniones que reaccionan con el  $\text{Hg}^{+2}$  formando especies estables capaces de sacarlo del equilibrio de dismutación que escribo más abajo. Si un anión hace que el  $\text{Hg}^{+2}$  precipite, entonces la concentración de  $\text{Hg}^{+2}$  que estaba en equilibrio con la concentración de  $\text{Hg}_2^{+2}$  disminuye rápidamente, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la formación de más  $\text{Hg}^{+2}$ , que vuelve a desaparecer hasta que no queden aniones precipitadores o no quede  $\text{Hg}_2^{+2}$  para dismutar. Lo mismo ocurre si en vez de precipitar se forma un complejo de coordinación muy estable, sacando al  $\text{Hg}^{+2}$  del equilibrio que mantiene con el  $\text{Hg}_2^{+2}$ . del  $\text{Hg}^{+2}$ , por lo que el  $\text{Hg}_2^{+2}$  deja de ser estable<sup>421</sup>. Cualquiera de esos dos procesos hace que el  $\text{Hg}_2^{+2}$  inicial, que en sí es una molécula muy estable como hemos visto en los temas

---

<sup>421</sup> Cotton, F.A., Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Limusa, México, 1990, p. 722.

anteriores, se desintegre formando Hg y  $\text{Hg}^{+2}$ , que desaparecerá del medio rápidamente en el equilibrio paralelo correspondiente.



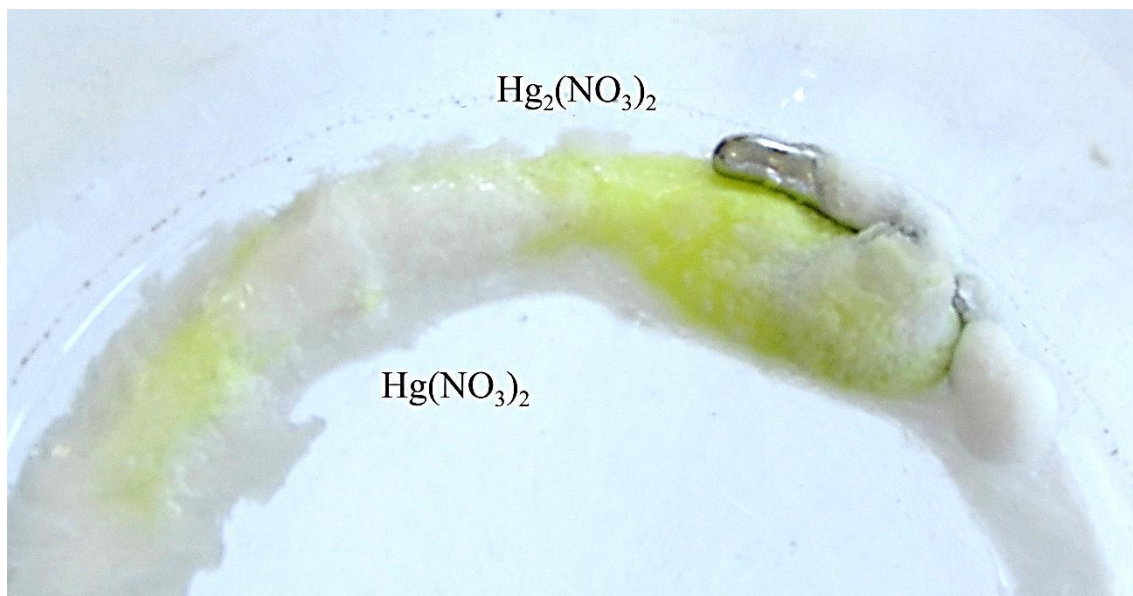
El valor del potencial de la dismutación es negativo, es decir, en principio el dímero sería estable, pero hay que tener en cuenta que está muy cerca del cero, por lo que cualquier variación en la concentración del  $\text{Hg}^{+2}$  provoca que se invierta esa tendencia hacia la izquierda. De hecho los aniones que uso para que precipiten los compuestos del  $\text{Hg}_2^{+2}$  también reaccionan con el  $\text{Hg}^{+2}$  de forma general, tirando del equilibrio hacia la desproporción y ensuciando los colores puros de los derivados de mercurio (I) tal y como se aprecia en las fotografías que pongo para acompañar al texto.

La desproporción es difícil de controlar con nuestros medios y las reacciones se producen de forma distinta, dependiendo de si el precipitante es muy mayoritario o si se añade gota a gota, por lo que estaría en minoría. Como estoy intentando usar la menor cantidad de mercurio posible para los experimentos, el protocolo común consiste en llenar los tubos con el anión que va a hacer precipitar al mercurio, en cualquiera de sus formas, para añadir sobre esa disolución unas cuantas gotas del catión correspondiente de mercurio. En muchos casos la presencia abrumadora del precipitante hace que el mercurio (I) desproporcione prácticamente desde el principio. Para solventar esto en lo posible, pongo la disolución ácida del catión mercurio sobre un vidrio de reloj y añado sobre ella unas gotas del anión precipitante, lentamente, de manera que la concentración del precipitante sea siempre baja en relación a la del mercurio. Así parece que la dismutación se retarda y que el equilibrio se mantiene más o menos estable durante más tiempo, permitiendo observar los colores de los precipitados del  $\text{Hg}_2^{+2}$  de una forma más pura y nítida.

Resulta curioso comprobar cómo una estructura con un enlace tan fuerte como el que existe entre un átomo de mercurio y otro en el dímero  $\text{Hg}_2^{+2}$ , se descomponga con tanta rapidez y en presencia de tantos aniones diferentes, dando la sensación equivocada de ser todo lo contrario, es decir, una molécula frágil e inestable. Hay que considerar que esa estabilidad depende del equilibrio que el  $\text{Hg}_2^{+2}$  guarda con  $\text{Hg}^{+2}$  en medio acuoso, un equilibrio en el que no participa el mercurio elemental, al estar en otra fase. Por consiguiente es muy normal que retirar uno u otro de los dos cationes obligue a un reajuste de concentraciones para volver a alcanzar el equilibrio perdido, y como es el  $\text{Hg}^{+2}$  el catión que desaparece de una manera más rápida, interaccionando con los mismos aniones y moléculas que el  $\text{Hg}_2^{+2}$ , entonces es normal que se intente restablecer el equilibrio rompiendo al dímero, que en muchos casos ya está formando parte de un precipitado, pero sigue en equilibrio con la concentración de  $\text{Hg}_2^{+2}$  que haya podido quedar en el medio, al igual que le ocurre al  $\text{Hg}^{+2}$ .

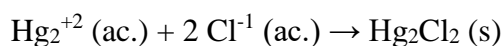
Por otra parte la presencia de iones  $\text{Hg}^{+2}$  y  $\text{Hg}_2^{+2}$  es habitual en cualquier disolución de mercurio, dado que en la disolución del mercurio metálico es normal que

aparezcan ambos, aunque con mayor proporción de uno de ellos según el método empleado. Esto se puede ejemplificar muy bien con la siguiente imagen donde se ve que el agua de la disolución se ha evaporado (es lo que tiene trabajar en el laboratorio a mitad de julio en Andalucía) y el nitrato de mercurio (II) de color blanco coexiste con el nitrato de mercurio (I) que también es de color blanco, pero que se vuelve amarillo limón cuando está como  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$ , que es lo que se aprecia en la imagen. El nitrato de mercurio (I) se había formado en contacto íntimo con el mercurio, donde precisamente la proporción entre el Hg y ácido era mayor a favor del metal.



### Formación del calomelanos o $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

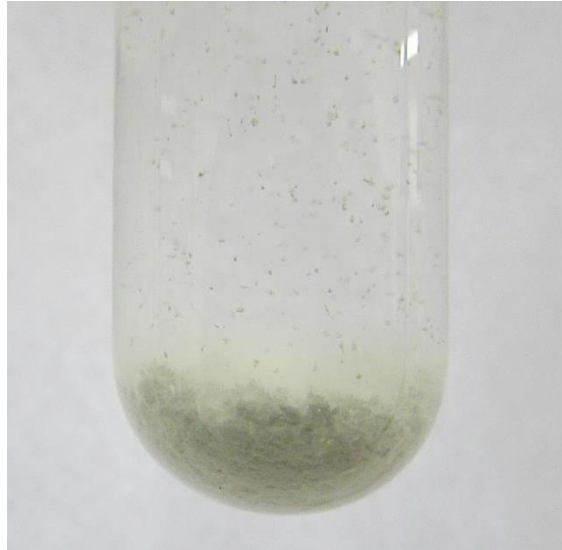
El calomelanos es una de las sustancias más conocidas de entre los derivados del mercurio y se ha utilizado para hacer el llamado electrodo de calomelanos, así como para tratamientos médicos que han ido perdiendo importancia con el paso del tiempo<sup>422</sup>. La reacción de precipitación se produce cuando el dímero  $\text{Hg}_2^{+2}$  se pone en contacto con el anión cloruro, que puede proceder del ácido clorhídrico o de una simple disolución de  $\text{NaCl}$  en agua<sup>423</sup>.



El calomel precipitado es blanco y muy estable, sin que se aprecie la presencia de mercurio metálico que indique que se haya producido la dismutación. Eso se relaciona con el hecho de que la reacción entre el  $\text{Hg}^{+2}$  y el  $\text{Cl}^{-1}$  no genera un precipitado insoluble (sino un complejo de coordinación que deja suficiente  $\text{Hg}^{+2}$  libre), por lo que no se produce la temida dismutación del  $\text{Hg}_2^{+2}$ . Vemos algunas de las imágenes del precipitado.

<sup>422</sup> Davis L. E., *Unregulated potions still cause mercury poisoning*, *The Western journal of medicine*, 173(1), 19, 2000. <https://doi.org/10.1136/ewjm.173.1.19>

<sup>423</sup> Burriel, F. et al., *Química Analítica Cualitativa*, Editorial Paraninfo, 14ª Edición, Madrid, 1992, p.439.



El precipitado se forma muy rápido y va cayendo como si fueran pequeños granos que acaban en el fondo del tubo de ensayo. El tubo de ensayo está lleno de una disolución de agua destilada con NaCl (un par de puntas de espátula) y con una pipeta Pascal deajo caer una pequeña cantidad de la disolución de  $\text{Hg}_2^{+2}$  por lo que el agente precipitante, el cloruro, está mayor proporción. El precipitado se forma en la parte superior y cae por gravedad hasta el fondo.



En cambio, cuando se pone el nitrato de mercurio (I) en un vidrio de reloj y se colocan en un lado unos cristales de sal común, el resultado es distinto. El calomelanos que se forma rodea a los granos de sal y se puede apreciar su color bastante mejor que en el tubo de ensayo pues a pesar de que esperé unas tres horas a que las aguas madre se volviesen diáfanas, siempre quedaba una niebla en el tubo, probablemente por el finísimo tamaño de partícula del  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  que se había formado. En la imagen siguiente, ampliación de esta, se puede ver muy bien gracias al fondo negro en el que está el vidrio de reloj.



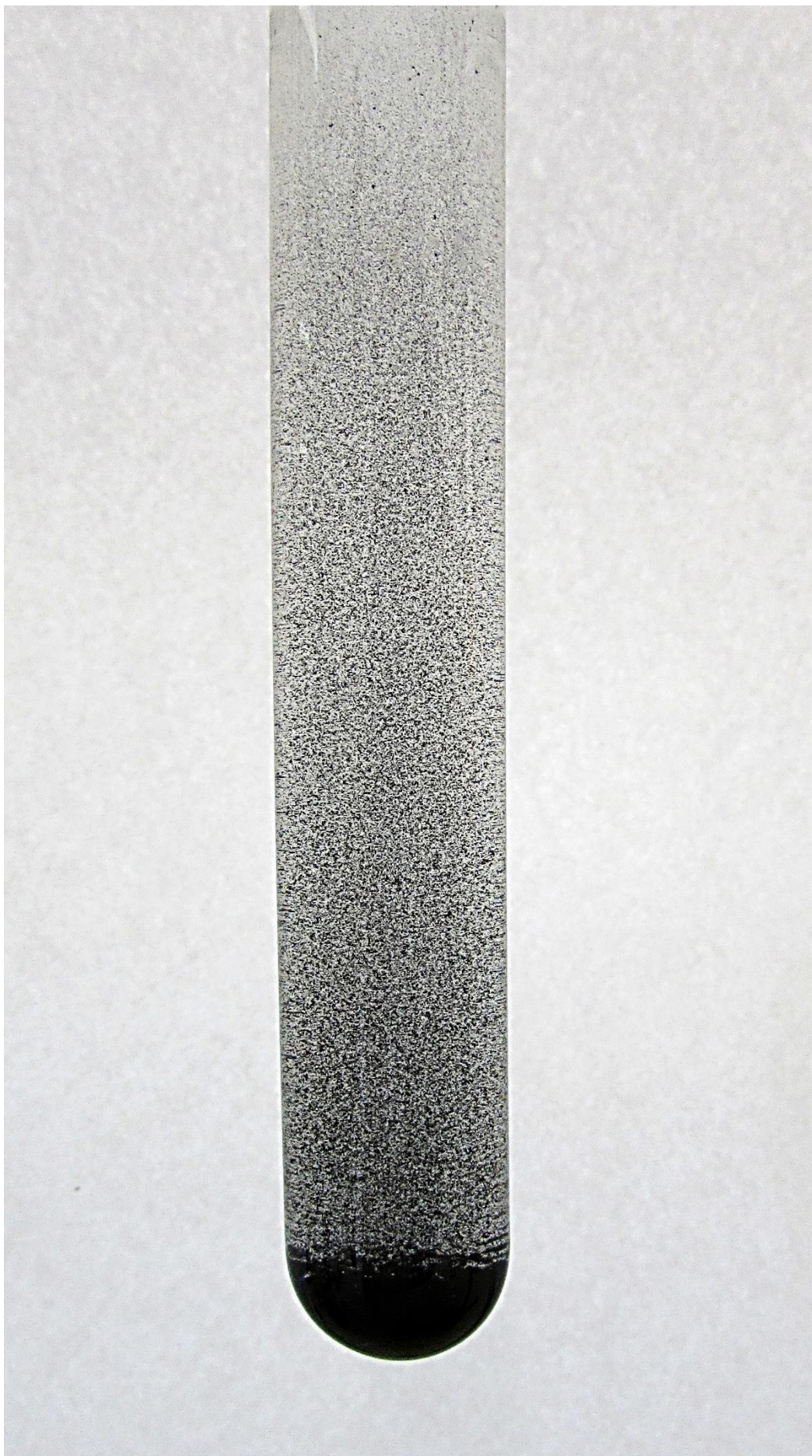


La adición de amoníaco al calomelanos forma un compuesto negro, que es el que curiosamente le da nombre al blanco. La palabra calomelanos significa en griego “bonito color negro” y es algo que se corresponde bien con lo que vemos, sobre todo en el tubo de ensayo donde la adición de unas gotas de amoníaco, provoca una especie de lluvia de minúsculas partículas negras que son de gran belleza.

La reacción entre el cloruro de mercurio (I) y el amoníaco es la siguiente:



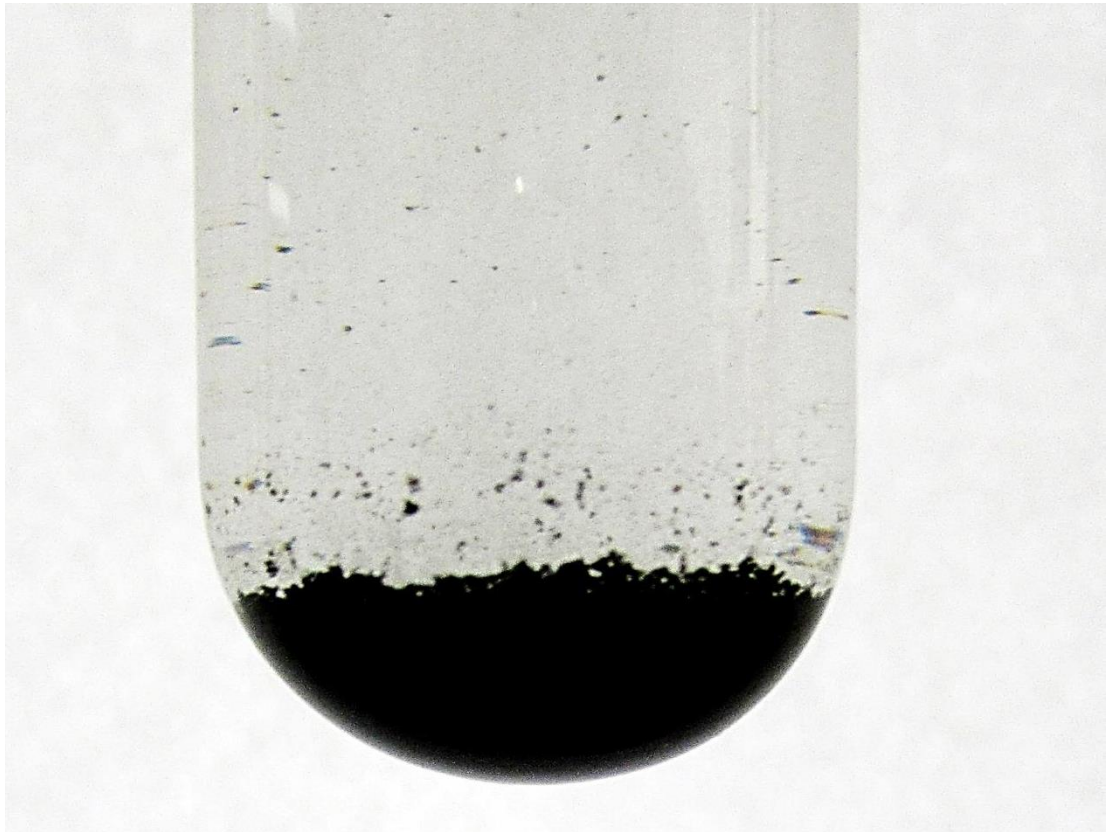
El cloruro amidomercúrico que se forma es de color blanco, pero el color que resulta es negro, debido a que el Hg metálico que se forma a la vez está por doquier. Es interesante remarcar que la adición del amoníaco a la disolución de  $\text{Hg}_2^{+2}$  y  $\text{NO}_3^{-1}$  en medio ácido, genera otra sal blanca amidomercúrica,  $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NH}_2)(\text{NO}_3)$  que también se produciría aquí si la disolución del nitrato de mercurio (I) fuese mayoritaria, que no lo es. La disolución base sobre la que se realiza el experimento es la de la sal común por lo que todo el  $\text{Hg}_2^{+2}$  va a estar como  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  y se convertirá en  $\text{HgCl}(\text{NH}_2)$ .





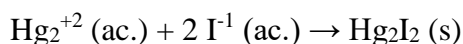
Las diferentes fases por las que pasa la precipitación completa se pueden ver aquí, incluso dentro del tubo se reconoce la varilla que usé para agitar una vez que se había producido la precipitación en forma de lluvia negra.



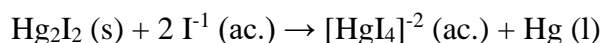


## Precipitación del $\text{Hg}_2\text{I}_2$

Esta una de las experiencias más bonitas de este capítulo, tanto por la curiosa forma en la que precipita el compuesto, como por la tonalidad amarillo-verdosa que exhibe al final del mismo, aunque depende mucho de cómo se lleve a cabo la precipitación y del proceso de maduración del precipitado. La reacción de hecho se ve muy influida por la concentración de yoduro que, al no estar en exceso, hace que el precipitado sea bastante estable y muestre su color amarillo vivo.



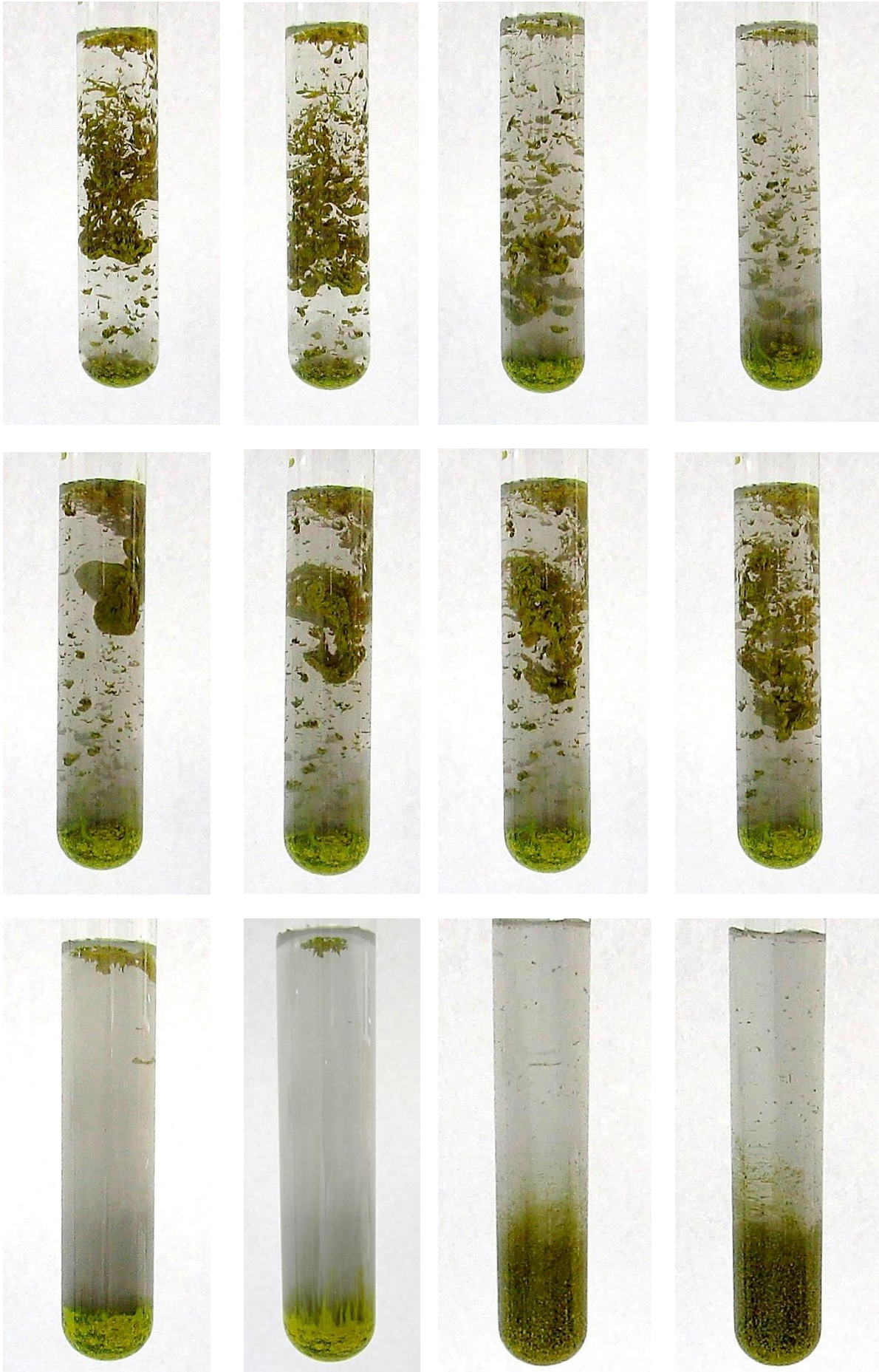
Pero si por el contrario el yoduro está en exceso se produce una dismutación de forma más rápida, por la que el precipitado pasa del amarillo intenso al verde y del verde al gris y finalmente al negro, por la presencia de mercurio disperso<sup>424</sup>.



En imágenes se aprecia muy bien el proceso. En el vidrio de reloj en cambio no hay exceso de  $\text{I}^{-1}$  dado que lo añadido en pequeños cristales de KI que se van disolviendo lentamente, por lo que al principio el único compuesto que se forma es el  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  que no dismuta inmediatamente y por tanto muestra su color amarillo intenso. Paulatinamente, a medida que se sigue disolviendo el yoduro, aparece la dismutación, con los cambios de color por la progresiva aparición de Hg metálico. En cambio, en el tubo de ensayo, añadido las gotas del nitrato de mercurio (I) sobre una disolución en la que he disuelto dos puntas de espátula de KI. Entonces dismuta de forma casi instantánea, permitiendo ver los colores amarillos en un flash, antes de tomar el verde, el gris y finalmente el negro.



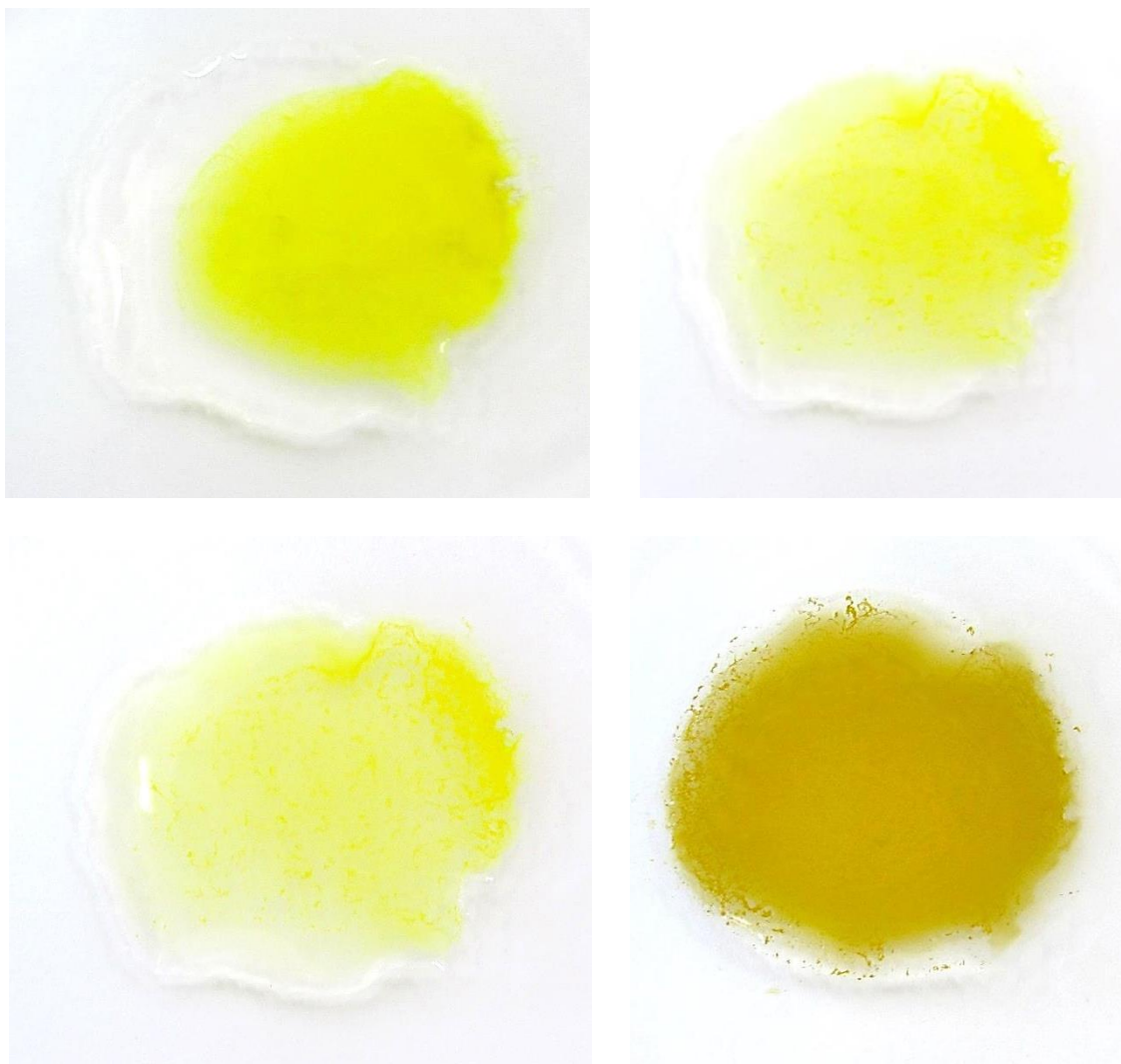
<sup>424</sup> Burriel, F., op.cit. p. 440.







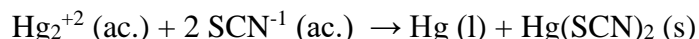
En muchas de las imágenes anteriores se aprecian perfectamente los colores propios del compuesto dentro de la paleta del amarillo, pero también el verde, el gris y el negro, correspondientes a la desproporción. Se ve bien la niebla gris del mercurio que permanece en suspensión bastante tiempo. En cambio en el vidrio de reloj las cosas son bastante diferentes como consecuencia de que el yoduro no está en exceso desde el primer momento y el color amarillo limón permanece immaculado durante bastantes minutos, antes de empezar a oscurecerse.



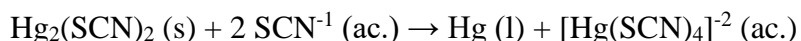
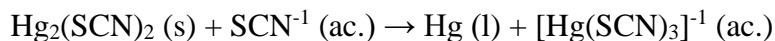
Se ve en la cuarta imagen que la desproporción ha comenzado y el mercurio metálico acaba oscureciendo lo que era un color amarillo perteneciente al yoduro de mercurio (I). De la misma manera, hubiera podido solucionarse ralentizando la dismutación por la adición de la cantidad estequiométrica del yoduro, de manera que nunca se encuentre en exceso. Aún con todo, la maduración de los precipitados y el consiguiente cambio de color es algo de gran belleza en sí mismo y de una gran importancia química a la hora de comprender los procesos que se están llevando a cabo en el precipitado, sobre todo teniendo en cuenta que el  $\text{Hg}^{+2}$  también reacciona con el yoduro por lo que no podemos impedir la dismutación.

## Precipitación del $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$

Si el agente precipitante es el tiocianato, aparece un sólido blanco de gran belleza. Al igual que ocurre otras veces, cuando se añade la disolución de nitrato de mercurio (I) al tubo de ensayo, donde hay agua destilada con dos puntas de espátula de tiocianato de sodio, perfectamente disuelto, se produce la dismutación<sup>425</sup>, y el precipitado blanco pasa a ser gris, sin perder nada de belleza. El compuesto tiene algo que algunos libros en la literatura describen como brillo sedoso y que ciertamente es muy llamativo<sup>426</sup>. La reacción de precipitación es:



El precipitado se redisuelve en exceso de tiocianato, formando especies aniónicas como  $[\text{Hg}(\text{SCN})_3]^{-1}$  y  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{-2}$  que son incoloras. El exceso de  $\text{SCN}^{-1}$  por otra parte facilita también la dismutación, por lo que limitar al máximo la cantidad de  $\text{NaSCN}$  que ponemos en el medio ayuda a que la dismutación se presente más tarde, aunque como en el caso anterior no pueda erradicarse<sup>427</sup>.



Los precipitados de tiocianato de mercurio (I) suelen ser por tanto más o menos grises, siendo tanto más blancos cuanto menos ha dismutado el dímero de mercurio (I), dismutación que acompaña a la precipitación con una mayor eficiencia cuando la concentración del anión es mayor, como ya he dicho antes. Eso se ve muy bien en los dos ensayos, donde el precipitado que se forma en el tubo de ensayo (donde sí hay exceso de  $\text{SCN}^{-1}$ ) es mucho más gris que el que se forma en el vidrio de reloj, que durante bastante tiempo se mantuvo de un color blanco.



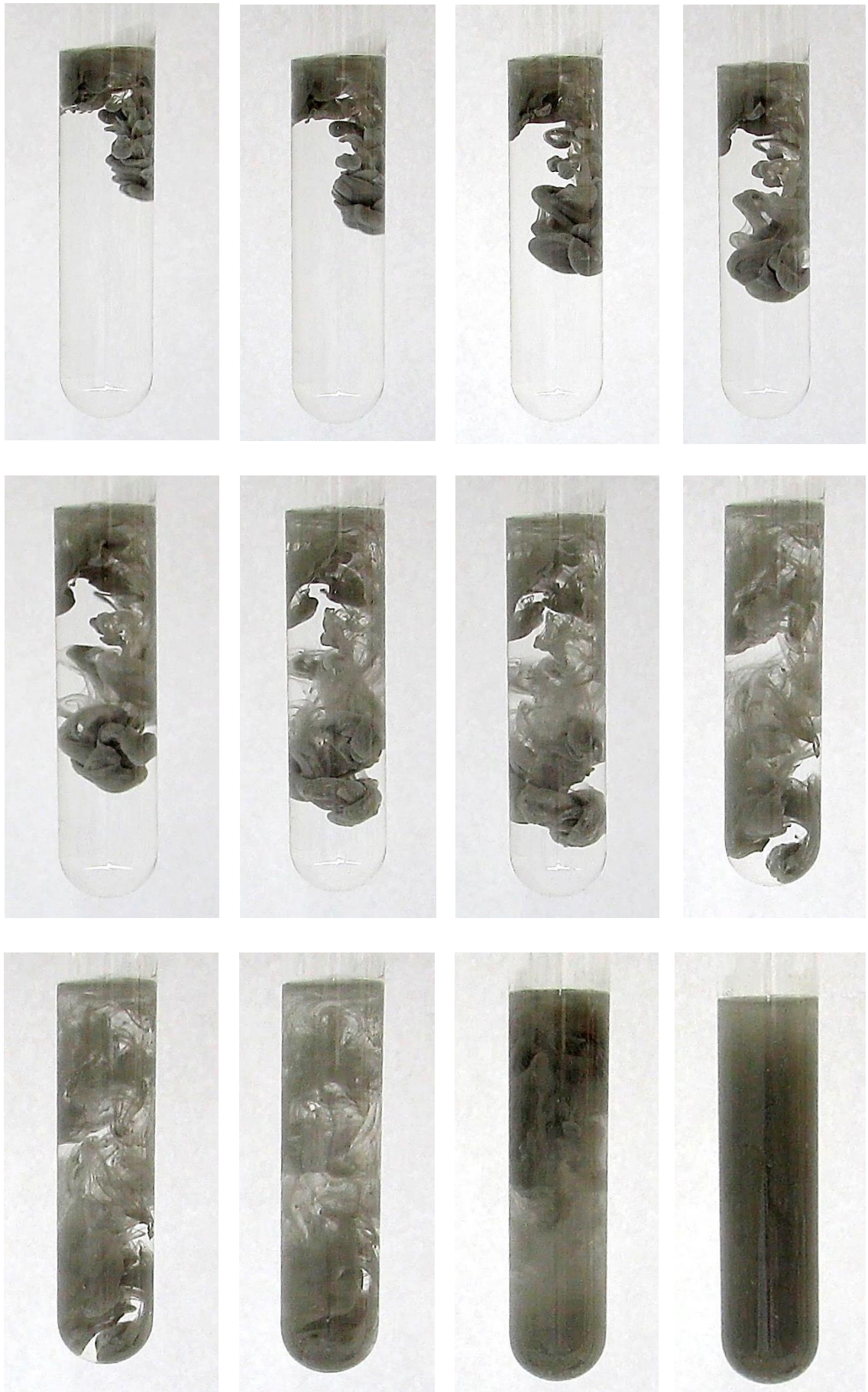
<sup>425</sup> Arribas Jimeno, S., Nuevas aplicaciones volumétricas del ión mercurioso, Revista de la Universidad de Oviedo, Madrid, 1953, p. 61.

<https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/handle/10651/30773/1151777%20140.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

<sup>426</sup> Burriel, F., op.cit. 438.

<sup>427</sup> Arribas Jimeno, S., op.cit.p. 62.







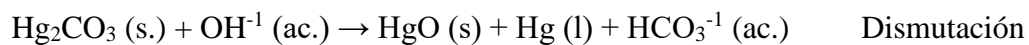
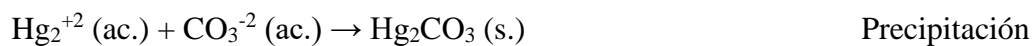


En esta imagen correspondiente al vidrio de reloj se ve el  $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$  blanco dominando mayoritariamente la superficie de reacción. Los cristales de  $\text{NaSCN}$  los había colocado en la parte izquierda del vidrio y no se aprecian ya con nitidez en la imagen, pues se disolvieron casi por completo bastante rápido. En la parte más lejana se puede ver que hay puntitos grises que se corresponden con el mercurio que ha desproporcionado.

### **Precipitación del $\text{Hg}_2\text{CO}_3$**

El  $\text{Hg}_2^{+2}$  precipita en presencia de carbonatos, pero como suele ocurrir, es un proceso que va acompañado de dismutación porque el carbonato también reacciona con el  $\text{Hg}^{+2}$ . Como el  $\text{CO}_3^{-2}$  es la base conjugada de un ácido débil, tiene bastante fuerza y reaccionará vigorosamente con la disolución ácida donde tenemos al dímero de mercurio por lo que hay que tener cuidado a la hora de agregar el mercurio, aunque sea en gotas. El  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  es un sólido de color pardo amarillento que se reconoce muy bien desde el primer momento de la reacción, pero que se ennegrece a medida el dímero de mercurio se descompone en  $\text{Hg}$  metálico y en  $\text{HgO}$ . Además hay que tener en cuenta

que el carbonato reacciona con grupos hidroxilos del medio y que esto acentúa la descomposición del carbonato<sup>428</sup>.

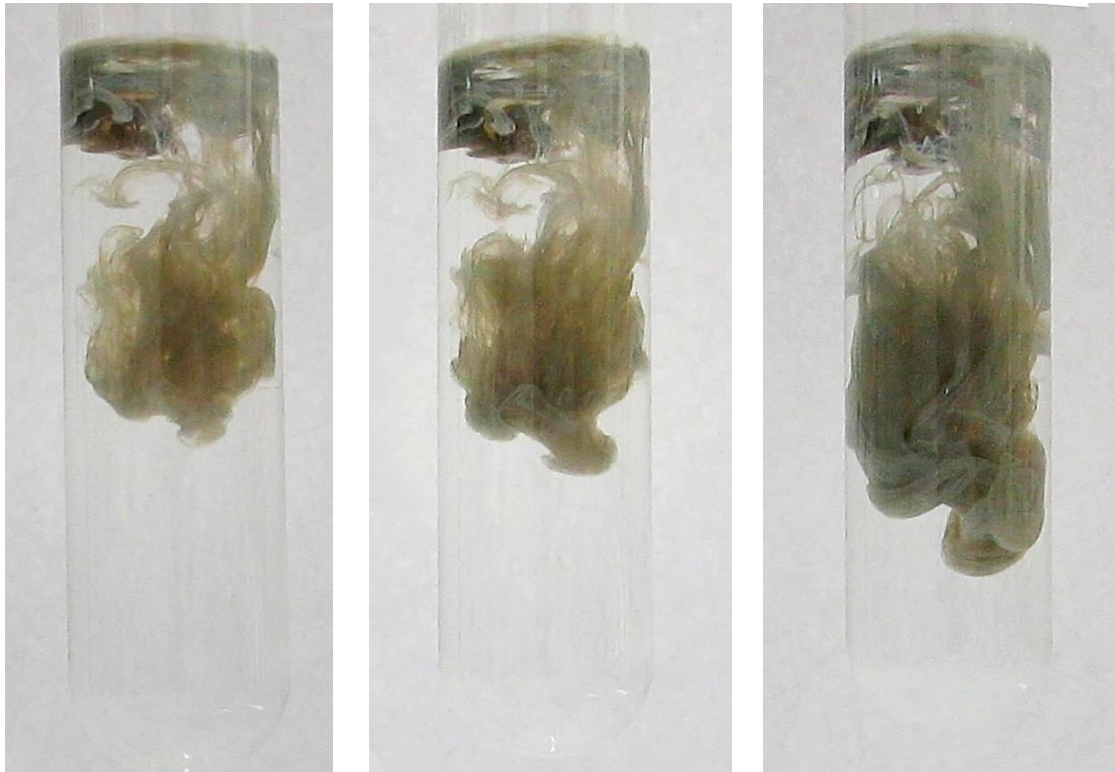


Al igual que ocurriera otras veces, el precipitado de carbonato de mercurio (I) que se obtiene en el tubo de ensayo, A, se descompone de forma prácticamente inmediata en el metal y en el óxido de mercurio, a pesar de que el medio del  $\text{Hg}_2^{+2}$  es ácido y de que por tanto la descomposición debiera de ralentizarse. Por el contrario, en el vidrio de reloj, B, se aprecia perfectamente la formación del carbonato de mercurio (I) de color amarillo, que se va oscureciendo lentamente a medida que se forma el mercurio metal. Las imágenes son realmente bonitas en este caso como vemos a continuación.

A) Usando una disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en agua destilada, dos puntas de espátula en el tubo de ensayo, a la que se le añade la disolución ácida de  $\text{Hg}_2^{+2}$ .



<sup>428</sup> Burriel, F., op.cit. p. 439.



Me sorprende la textura que aparenta tener el precipitado, porque da la sensación de ser una especie de tejido material, casi vaporoso, o un gurrño de velos que lo hacen muy llamativo al evolucionar lentamente y acercarse al fondo por gravedad. De hecho no he podido evitar darle la vuelta a esta imagen en donde veo a un par de figuras del todo fantasmales, prácticamente hechas a base del mítico ectoplasma, besándose, mientras que las páginas siguientes, igualmente correspondientes a dos tubos invertidos, me recuerdan vagamente a estatuas talladas, la primera con un hombre anciano y barbudo que sostiene en sus brazos a una mujer. Las imágenes que he sacado de esta serie son tan curiosas que me ha costado elegir dos de entre todas las que tengo, ya que evocan las más diversas formas, y aunque esto se aparta de la química como tal, no está de más realzar el valor pseudoartístico que uno puede hallar en los precipitados. A mí particularmente me apasiona esta pareidolia que nos hace encontrar figuras más o menos antropomórficas, como en este caso, o del tipo que sea, en los lugares más insospechados y los precipitados químicos, al igual que las nubes del cielo, forman un mundo en el que proliferan.







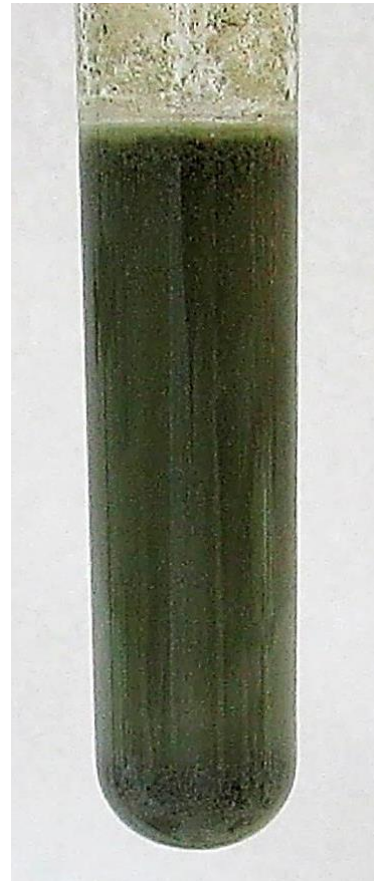
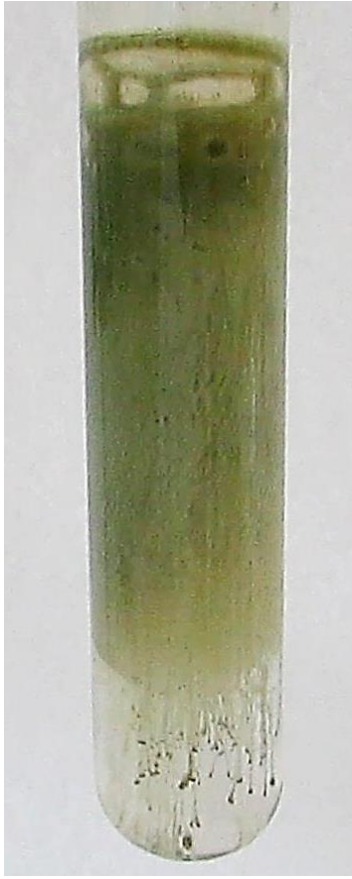


El precipitado llega a redisolverse por completo debido a que el medio es ácido (la cantidad de carbonato que disolví era pequeña). Se observa que incluso burbujea  $\text{CO}_2$  tal y como se ve en la tercera imagen. Para solventar el problema y obtener el precipitado de  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  añadido directamente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sobre la disolución anterior que se ha aclarado por completo como si solo tuviese agua.

B) Añadiendo directamente puntas de espátula de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sin disolver previamente.

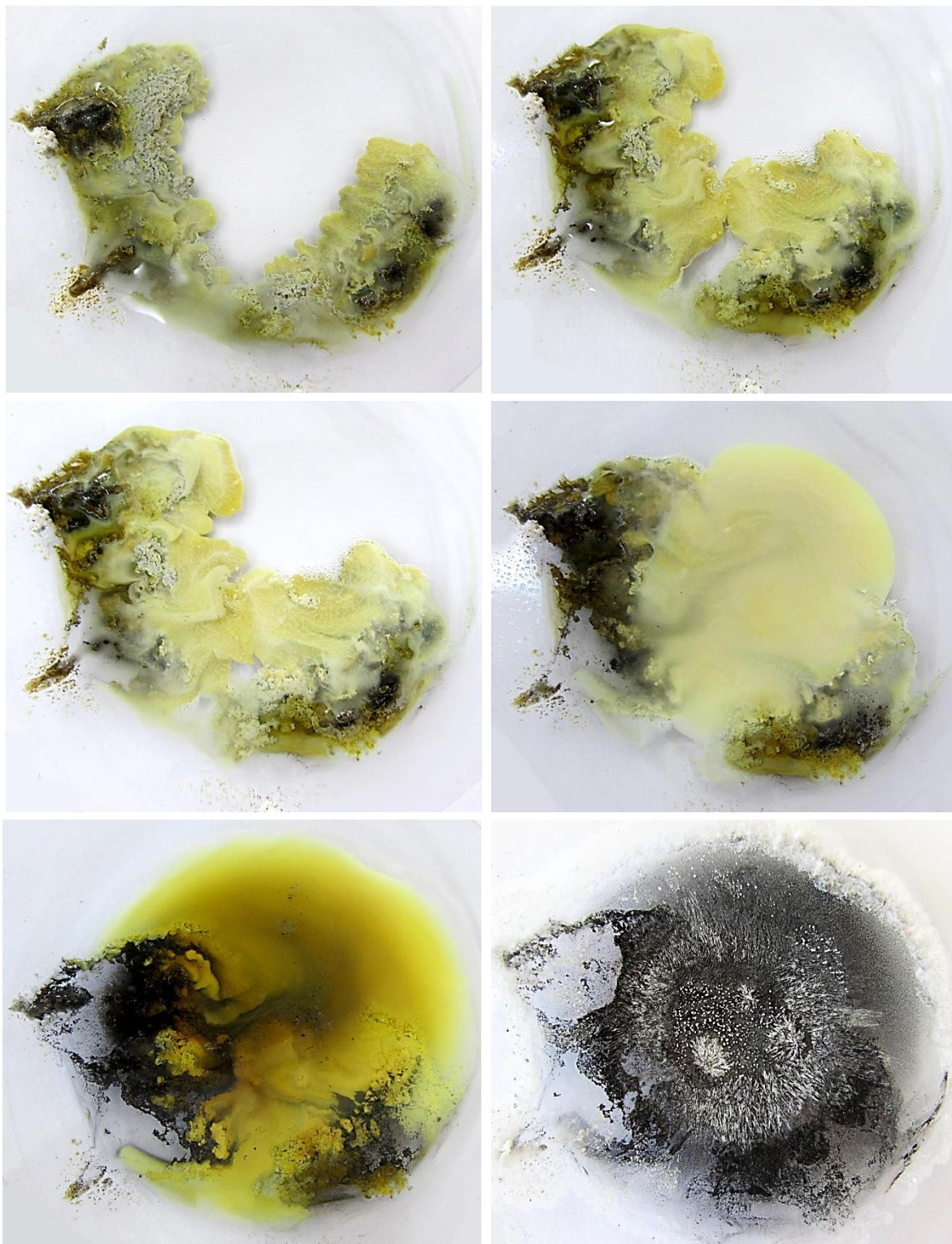






Se ve muy bien el resultado negro de la dismutación y que hay un precipitado blanco (aunque se ve gris) en el fondo del recipiente, cada vez más conspicuo.

C) En el vidrio de reloj se pone la disolución de nitrato de mercurio (I) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en la periferia del líquido.

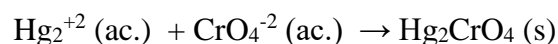




### **Formación del $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ a partir del cromato**

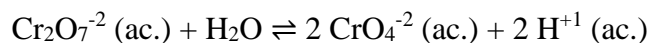
Esta reacción me ha sorprendido por su belleza, por la forma en la que el precipitado parece desplegarse en el seno del líquido y por el color rojo intenso del compuesto. Además tiene una curiosa particularidad que me ha llamado mucho la atención, y es que el precipitado es amorfo y tiene un tono pardo rojizo a temperatura ambiente pero esas características cambian a medida que se calienta, volviéndose rojo intenso y cristalino. El cambio es tan ostensible y rápido que resulta casi mágico.

La reacción de precipitación que se lleva a cabo es:



Para llevarla a cabo he disuelto 2 puntas de espátula de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en un tubo de ensayo con agua destilada, añadiendo después unas cuantas bolitas de  $\text{NaOH}$  para que el pH sea básico y estabilizar así al cromato que se forma respecto al dicromato, que es

más estable a un medio más ácido<sup>429</sup>. Esa concentración que elegí, y cuyas imágenes pueden verse en A, fue excesiva, por lo que realicé de nuevo el experimento, utilizando solo una punta de espátula. El color del cromato fue entonces, en B, mucho menos intenso y la evolución del rojo no quedó enmascarada por el color amarillo verdoso.



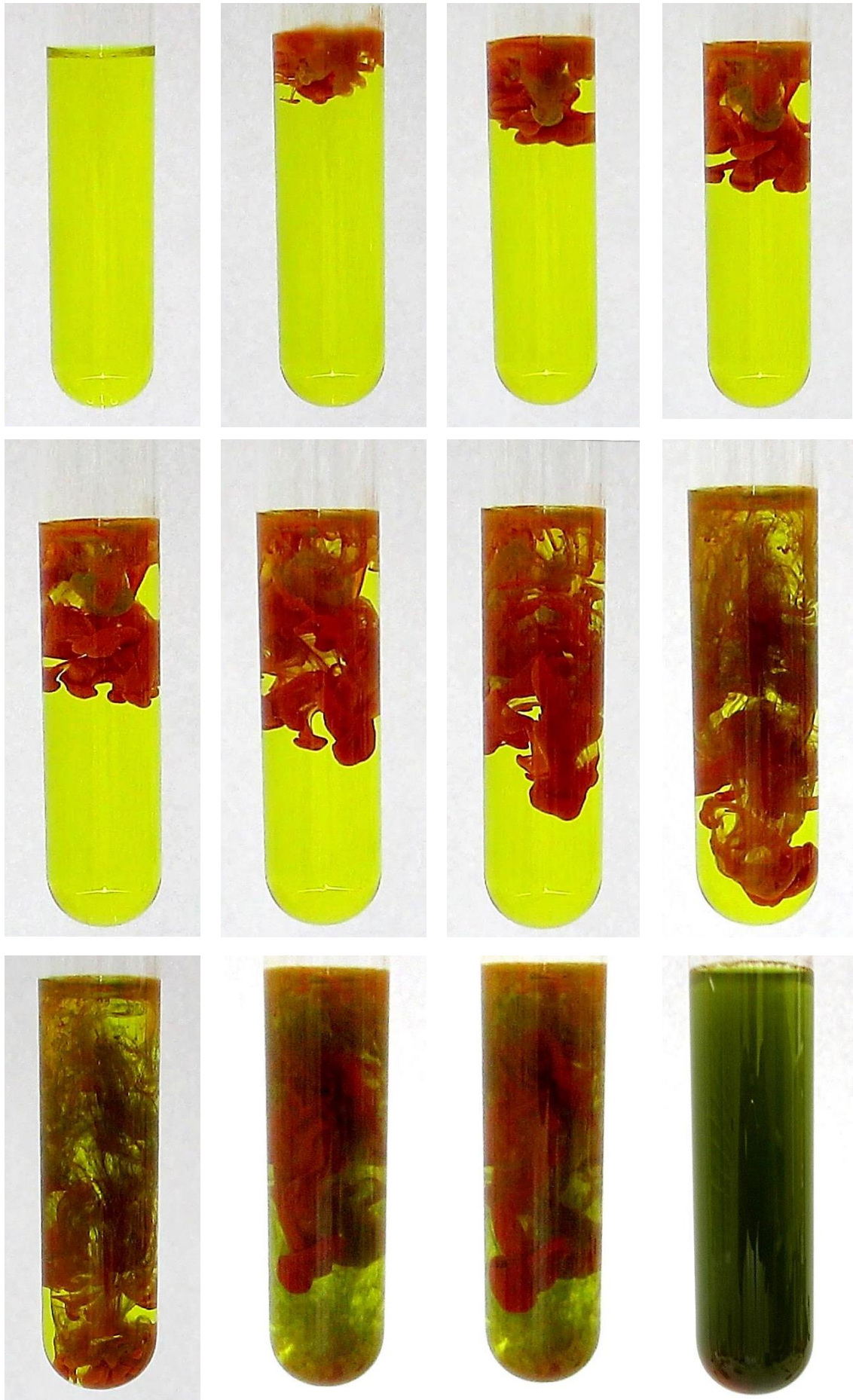
Al igual que en la mayor parte de las pruebas anteriores he hecho dos variantes, una en el tubo de ensayo y otra en el vidrio de reloj, C. En el tubo donde se encuentra la disolución de dicromato he dejado caer unas cuantas gotas de la disolución ácida de  $\text{Hg}_2^{+2}$ , mientras que en el vidrio de reloj lo hago al contrario, poniendo la disolución de mercurio (I) en el centro y añadiendo el cromato líquido en forma de gotas, en un lugar de su periferia. Pongo las fotos correspondientes a los experimentos A, B y C.

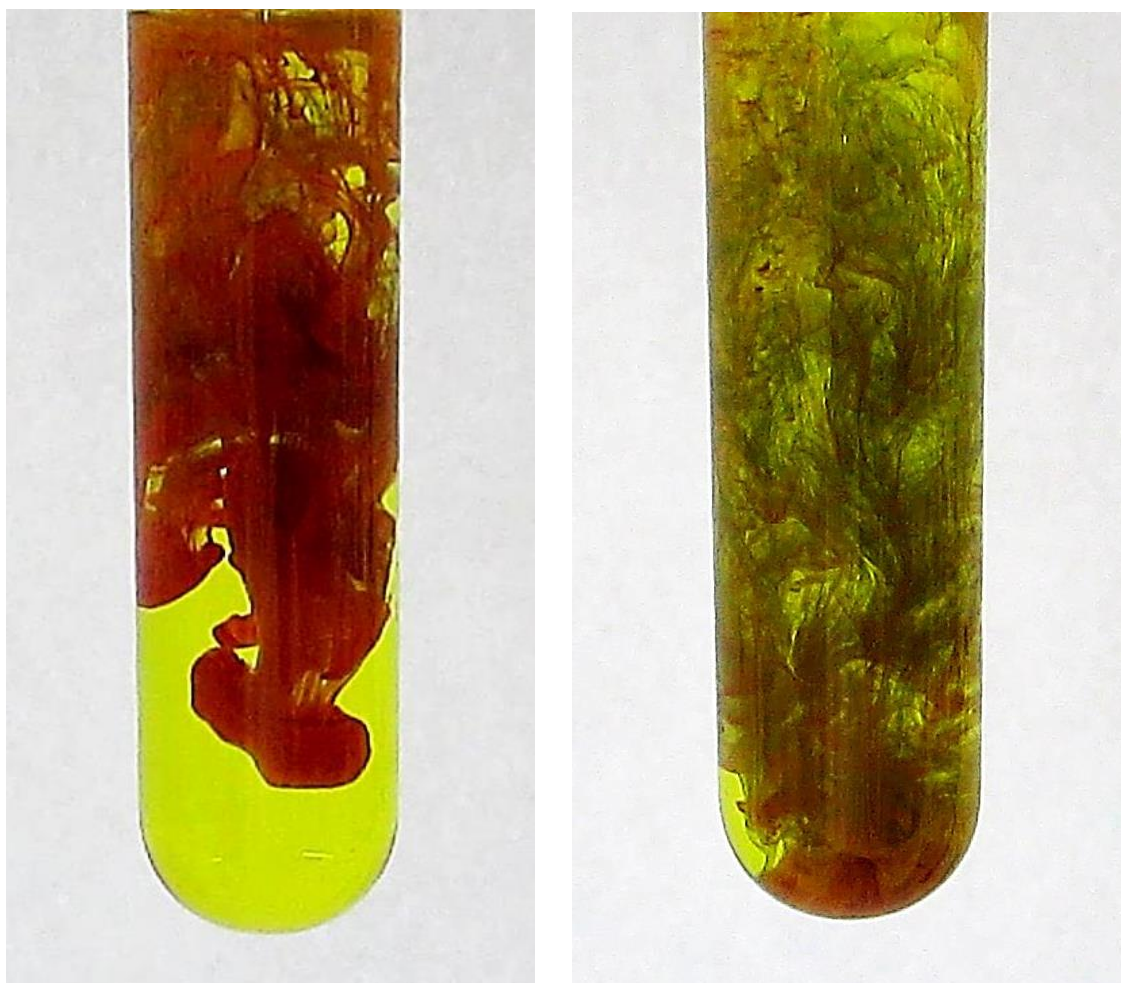
A) En el tubo de ensayo, con la disolución de cromato más concentrada.



---

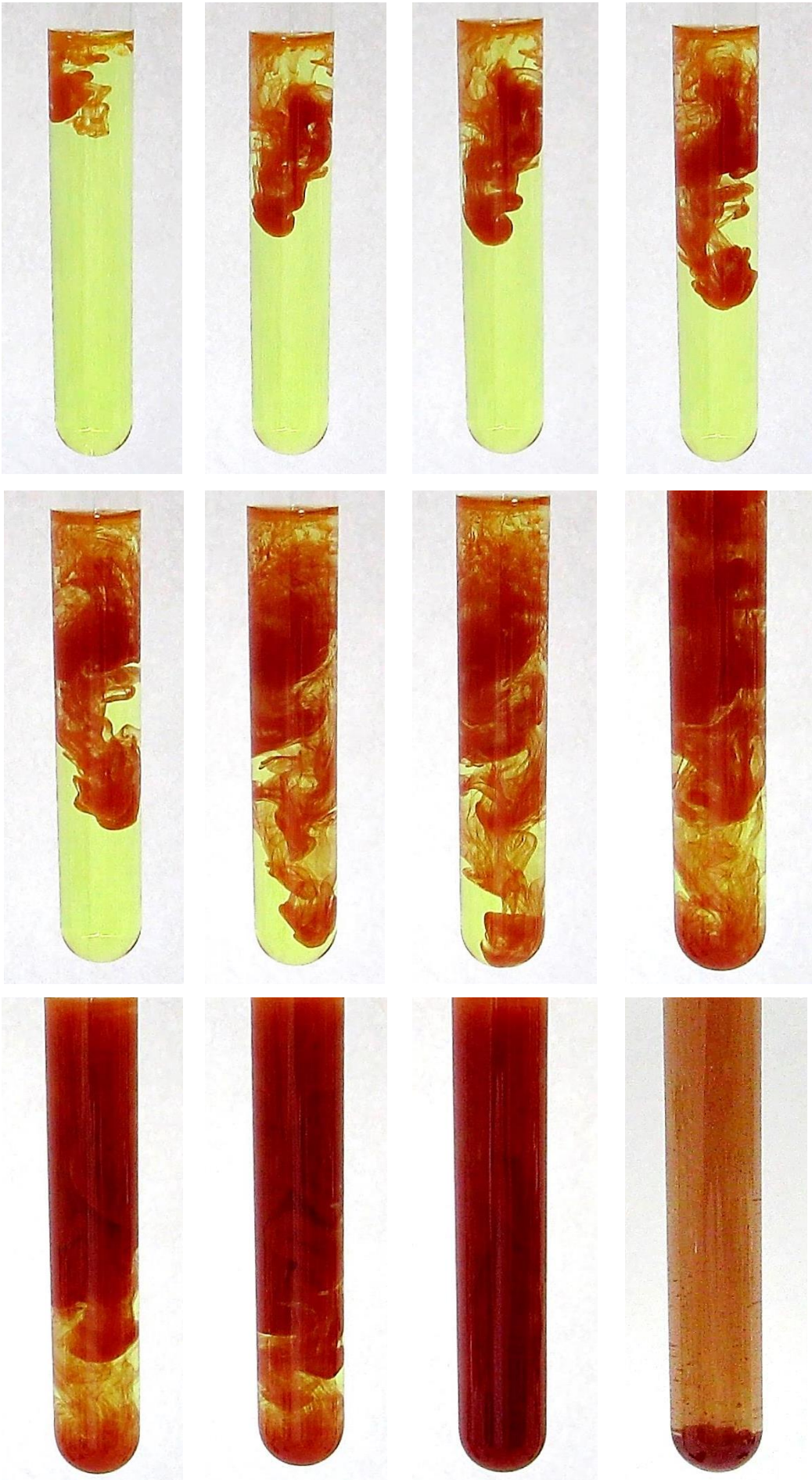
<sup>429</sup> Martínez-Troya, D., Análisis de las reacciones de los cromatos y dicromatos con interés en las enseñanzas medias, Revista Bórax, 2(2), 2017, p.134.





B) En este caso, el tubo contiene una disolución de cromato que está diluida a la mitad, por lo que la intensidad del color del precipitado se aprecia mucho mejor.

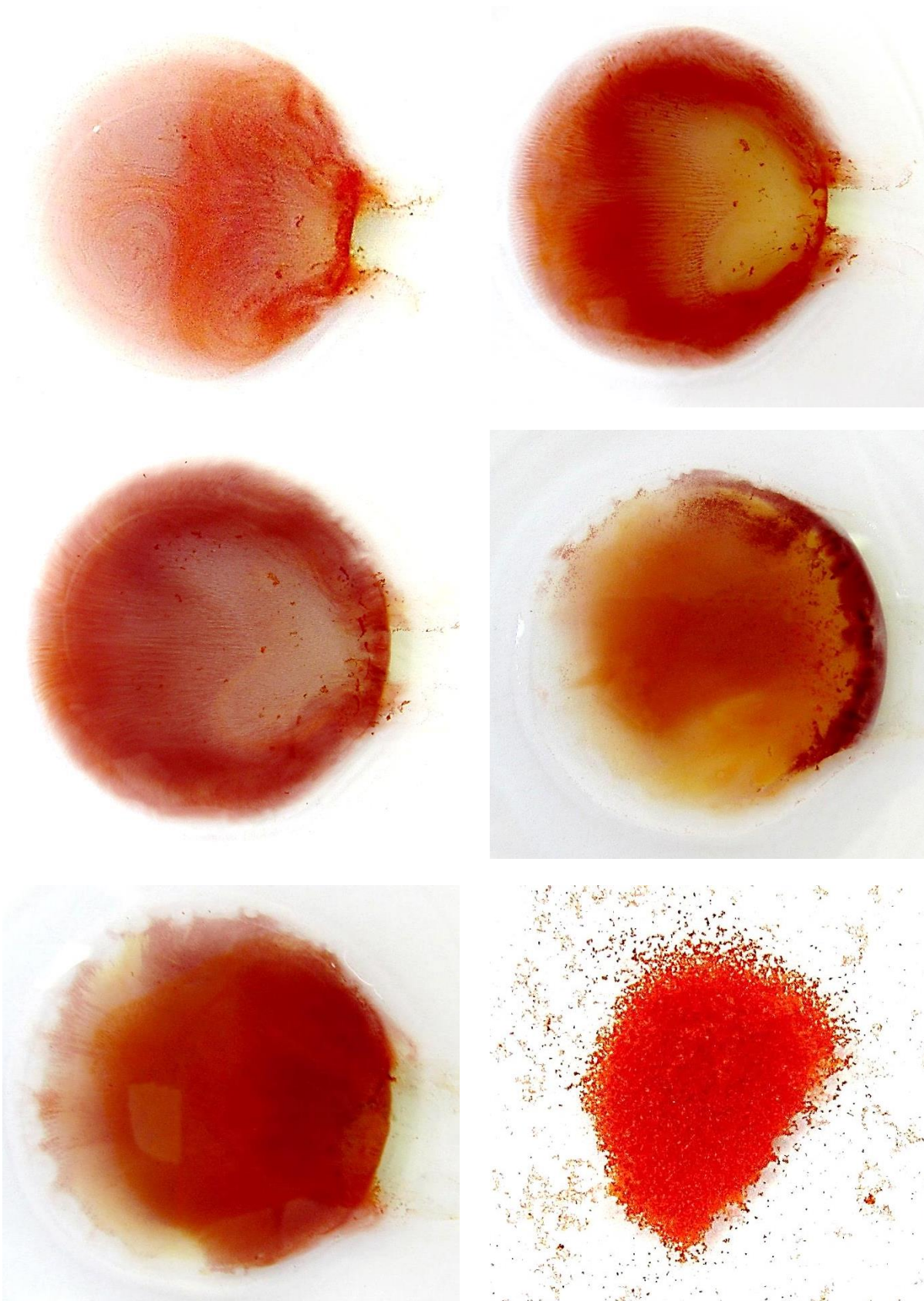




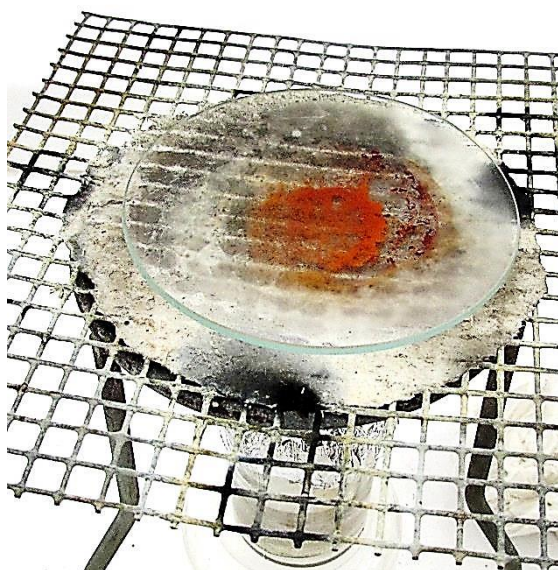




C) En el vidrio de reloj se ven perfectamente los procesos madurativos del  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ .



La última de las imágenes se corresponde con el  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$  que ha sido calentado directamente en el vidrio de reloj sobre la malla de asbesto. El cambio es rápido hacia un producto definido y bien cristalizado, y el color, que se había vuelto casi marrón, se ha encendido ahora hasta adoptar ese bonito color rojo, que brilla muchísimo a la luz, gracias a una cristalización perfecta. El cambio es tan radical como súbito y es una pena que la toxicidad del compuesto no permita usarlo en las prácticas de laboratorio que solemos hacer en las enseñanzas medias.



### La precipitación de $\text{Hg}_2^{+2}$ y $\text{Hg}^{+2}$ con ferrocianuro y ferricianuro de potasio

El hexacianoferrato (II) de potasio es un compuesto de color verde amarillento con  $\text{Fe}^{+2}$  que se presenta con un aspecto cristalino y que al disolverse en agua crea disoluciones de tonalidad amarilla y verdosa. A este compuesto verde amarillento es al que se le denomina ferrocianuro de potasio. Alternativamente existe el compuesto de  $\text{Fe}^{+3}$ , el hexacianoferrato (III) de potasio, que es de color rojo y tiene a su vez un aspecto cristalino muy bonito y brillante.

Tanto el  $\text{Hg}_2^{+2}$  como el  $\text{Hg}^{+2}$  reaccionan con ambos a la vez, por lo que en total tendríamos cuatro compuestos de precipitación diferentes, dependiendo de las combinaciones. Para el dímero de Hg (I) tenemos el  $\text{Hg}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  con el  $\text{Fe}^{+2}$ , de color blanco, y el  $\text{Hg}_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  con el  $\text{Fe}^{+3}$ , de color pardo amarillento. En cambio para el catión divalente Hg(II) tenemos el  $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  con el  $\text{Fe}^{+2}$ , de color blanco, y el  $\text{Hg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  con el  $\text{Fe}^{+3}$ , de color amarillo.

Además de todas las combinaciones anteriores, hay que tener en cuenta que el ferrocianuro es un reductor suave, de la misma manera que el ferricianuro es un oxidante, con un par rédox escrito en el sentido de reducción de<sup>430</sup>:

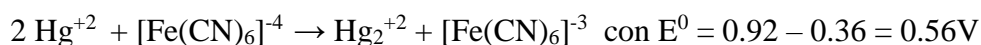


Además hay que tener en cuenta que partimos del catión  $\text{Hg}_2^{+2}$ , que participa a su vez en equilibrios de óxido-reducción, como el que mantiene con el catión divalente  $\text{Hg}^{+2}$  dándose una interconversión entre ellos a pesar del alto valor del potencial, que es un reflejo de la gran estabilidad y nobleza del  $\text{Hg}_2^{+2}$ .



<sup>430</sup> Para todos los potenciales rédox: Burriel, F., op.cit. p.1011.

La reducción del Hg (II) será posible en la disolución de ferrocianuro, por lo que aparecerán mezclas de los cuatro compuestos, que serán más o menos reconocibles por el color de cada una de ellas.

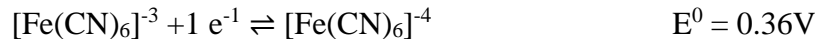


El mercurio (II) podría incluso reducirse a mercurio metálico, aunque es menos favorable que la reducción anterior. Es obvio que en estas precipitaciones se van a producir combinaciones de los diferentes compuestos, algo que dificulta el análisis visual de los resultados de la precipitación.

En el experimento he partido de dos puntas de espátula de ferricianuro de potasio (la imagen de la derecha es un ejemplo con bastante más cantidad del compuesto), que he disuelto en unos 80 mL de agua destilada y posteriormente he reducido, usando aluminio, dejando que la reacción se lleve a cabo durante un tiempo y calentando brevemente hasta que la disolución hubo experimentado un cambio en el tipo de verde amarillento de la misma, lo que permite reconocer que la reacción de reducción del ferricianuro se ha llevado a cabo por completo.

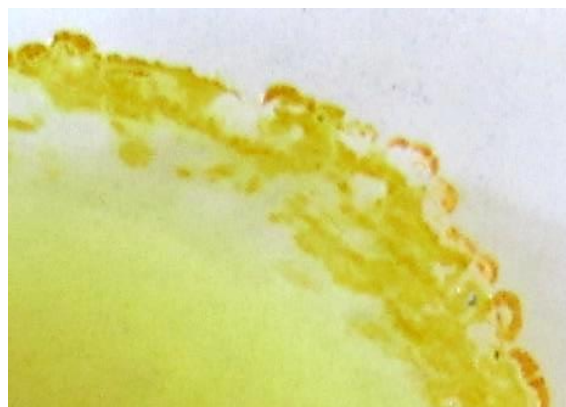


Las reacciones correspondientes a este proceso son:



La reacción se produce en medio neutro, pero hay que tener en cuenta que el oxígeno de aire puede volver a oxidar al ferrocianuro formado, volviéndolo a convertir en ferricianuro. También hay que tener cuidado cuando se trabaja en medio ácido y en caliente, dado que los cianocomplejos se puede descomponer en HCN gaseoso, con el peligro correspondiente.<sup>431</sup>

Para comprobar que la reacción se ha llevado a cabo hasta el final y que la mayor parte del ferricianuro  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  de color naranja, se ha transformado en ferrocianuro  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  de color verde amarillento, he dejado evaporar en un vidrio de reloj un poco de la disolución, para comprobar cuál es el color mayoritario del producto. Se ve que la mayor parte es ferrocianuro.

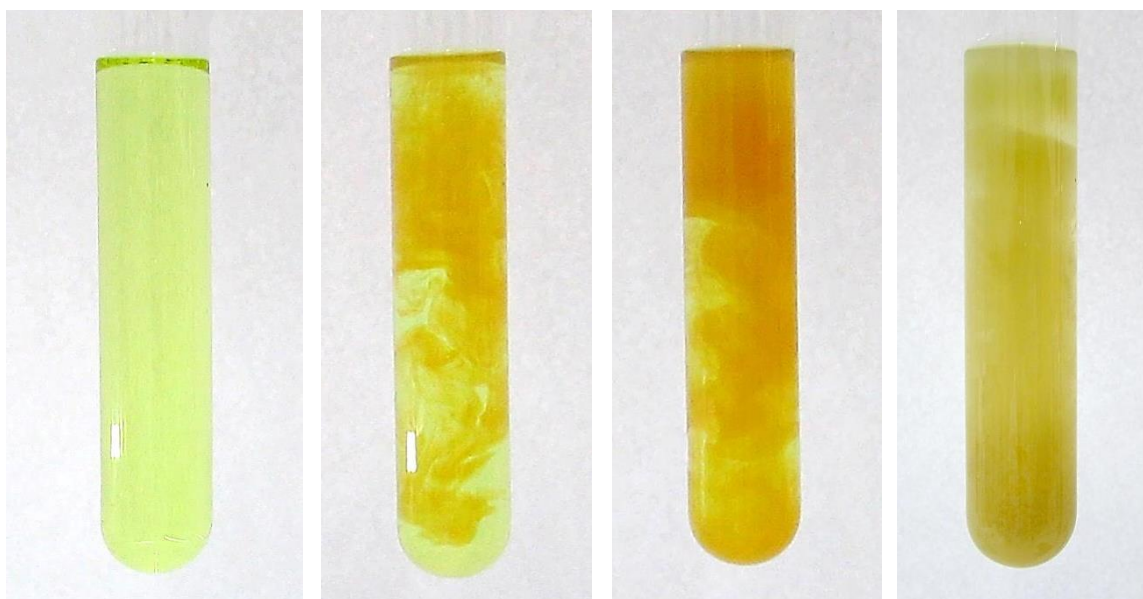


<sup>431</sup> *Ibidem*, p. 878.

A) Reacción del  $\text{Hg}_2^{+2}$  con ferricianuro en el tubo de ensayo:

En esta reacción se espera que salga mayoritariamente el precipitado  $\text{Hg}_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  de color pardo amarillento. Los colores en los complejos del hierro y del cianuro con los dos cationes del mercurio evolucionan a medida que pasa el tiempo, sobre todo a medida que van soltando aguas madres que quedan atrapadas y que, debido al color verde o verde amarillento de las mismas, suelen afectar a cómo vemos el tono de los precipitados. Una cuestión interesante es que el precipitado se va volviendo blanco a medida que pasa el tiempo, evolucionando desde el color pardo amarillento del principio, que obviamente corresponde al ferricianuro de mercurio (I), hasta un color blanquecino que pudiera ser el mismo compuesto anterior, a sabiendas de los cambios de color existentes por la modificación del tamaño de partícula, o incluso ser del ferrocianuro de mercurio (I) o del ferrocianuro de mercurio (II), compuestos que pudieran aparecer porque en el medio hubiese pequeñas cantidades de ferrocianuro.

En las imágenes se aprecia bien el cambio de coloración que ha sufrido el precipitado, pasando del color pardo amarillento del  $\text{Hg}_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  a otro más claro. Es probable que sea incluso el mismo y que solo haya cambiado el tamaño de partícula, ocasionando variaciones de color, pero no químicas. Sin embargo, como ya he comentado antes, la química de los complejos cianurados del hierro es complicada. Una razón por la que estoy seguro de que el compuesto se acabó lentamente transformando en  $\text{Hg}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , o como aparece en algunos libros  $(\text{Hg}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , es por la secuencia de maduración, que lo describe como un precipitado que primero es amarillo, después pasa a azul y finalmente a gris, antes de descomponerse. En muchos manuales el  $\text{Hg}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  se describe básicamente como blanco<sup>432</sup> pero en otros se detalla su tránsito madurativo que lo hace pasar por los colores anteriormente citados<sup>433</sup>.

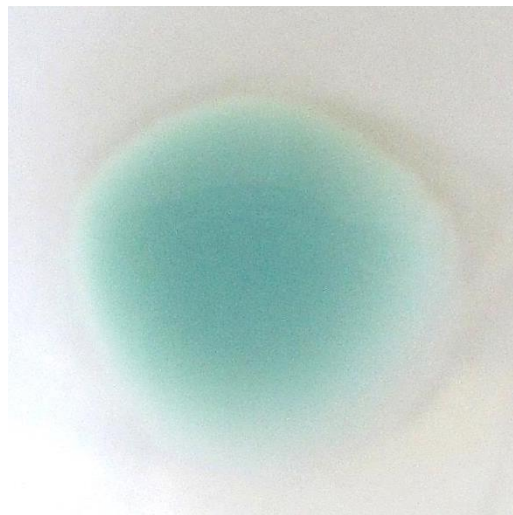


<sup>432</sup> Burriel, F., op.cit.p.1001.

<sup>433</sup> Rich, R., *Inorganic Reactions in water*, Springer, Heidelberg, 2007, p. 174

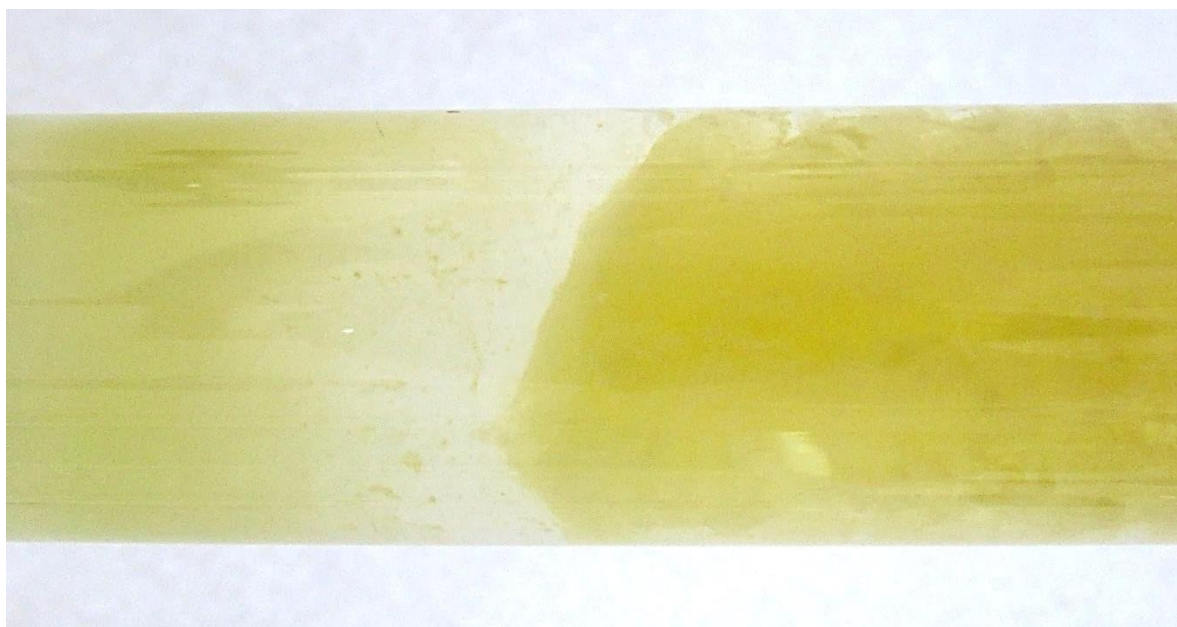


El proceso de maduración se produce a lo largo de un día, de manera que el precipitado azul lo encontré formado al día siguiente, tras pasar toda la noche en el tubo de ensayo. El color celeste que presenta no deja lugar a dudas respecto a cuál es el precipitado que tenemos ahí,  $\text{Hg}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , y en este sentido, pasé el contenido del tubo a un vidrio de reloj para fotografiar mejor el precipitado, que estaba húmedo y con aspecto de gel, que finalmente se fue degradando hasta convertirse en una masa amorfa y grisácea que acabó por descomponerse.



Llama la atención el cambio de colores y texturas de principio a fin:

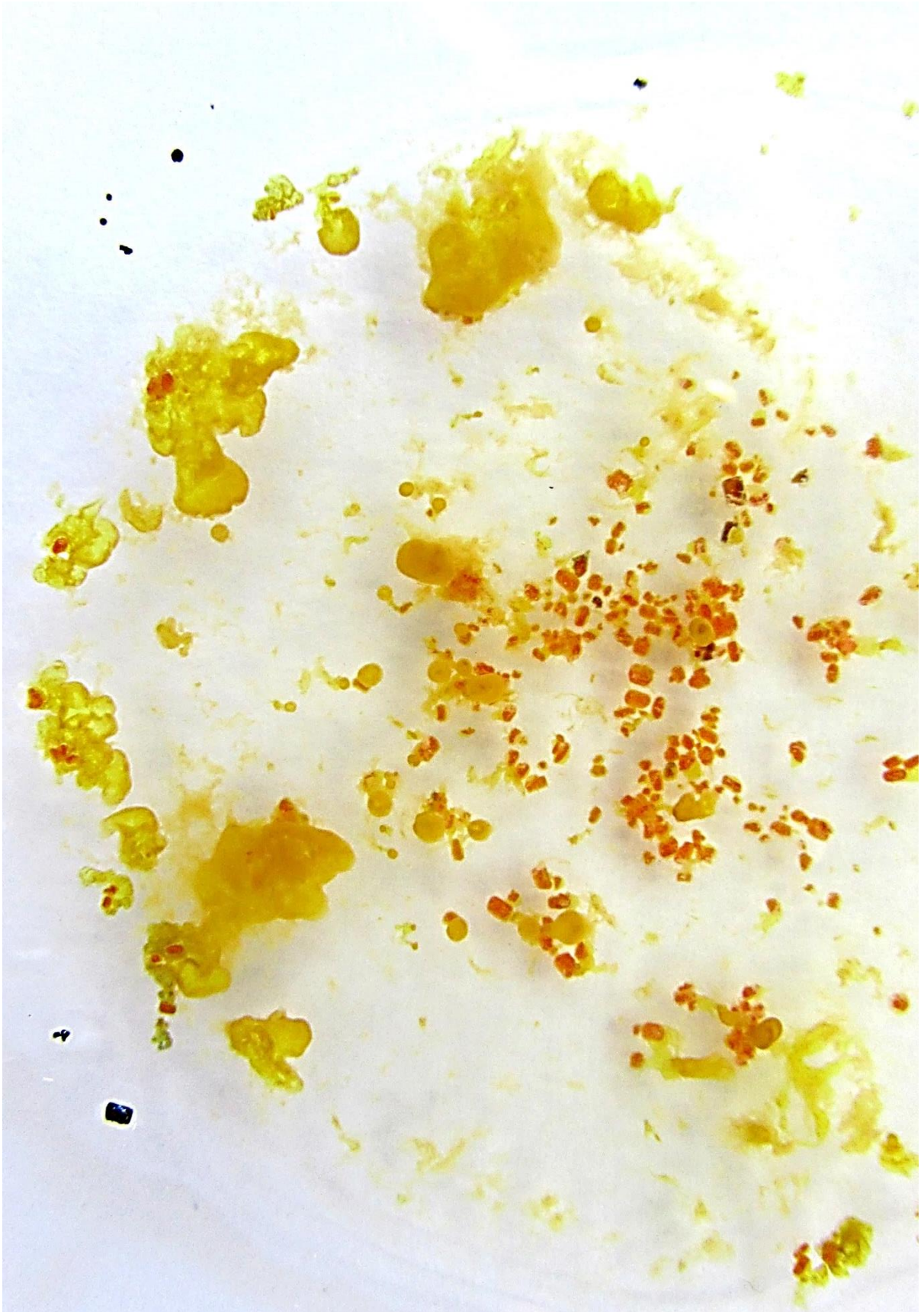




Si se repite la experiencia en el vidrio de reloj, poniendo la disolución de Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> en el vidrio, de manera que no haya una sobreabundancia de ferricianuro de hierro, por ejemplo echando unos cuantos cristales en la disolución del mercurio (I), el proceso que sigue la precipitación es muy diferente. Aquí sí se forma el compuesto del Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> y el Fe<sup>+3</sup>, con un evidente color amarillo, tal y como indica el libro de Ronald Rich. El Hg<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] es de color marrón al principio, pero después se vuelve amarillo vivo, hasta que pasa a degradarse en mercurio metálico y HgO por dismutación. Los cristallitos naranjas que se ven en la fotografía son lógicamente los del ferricianuro de potasio. En la imagen de mayor tamaño de las páginas siguientes se ve muy bien como el precipitado rodea al grano de ferricianuro y crece alrededor de él.



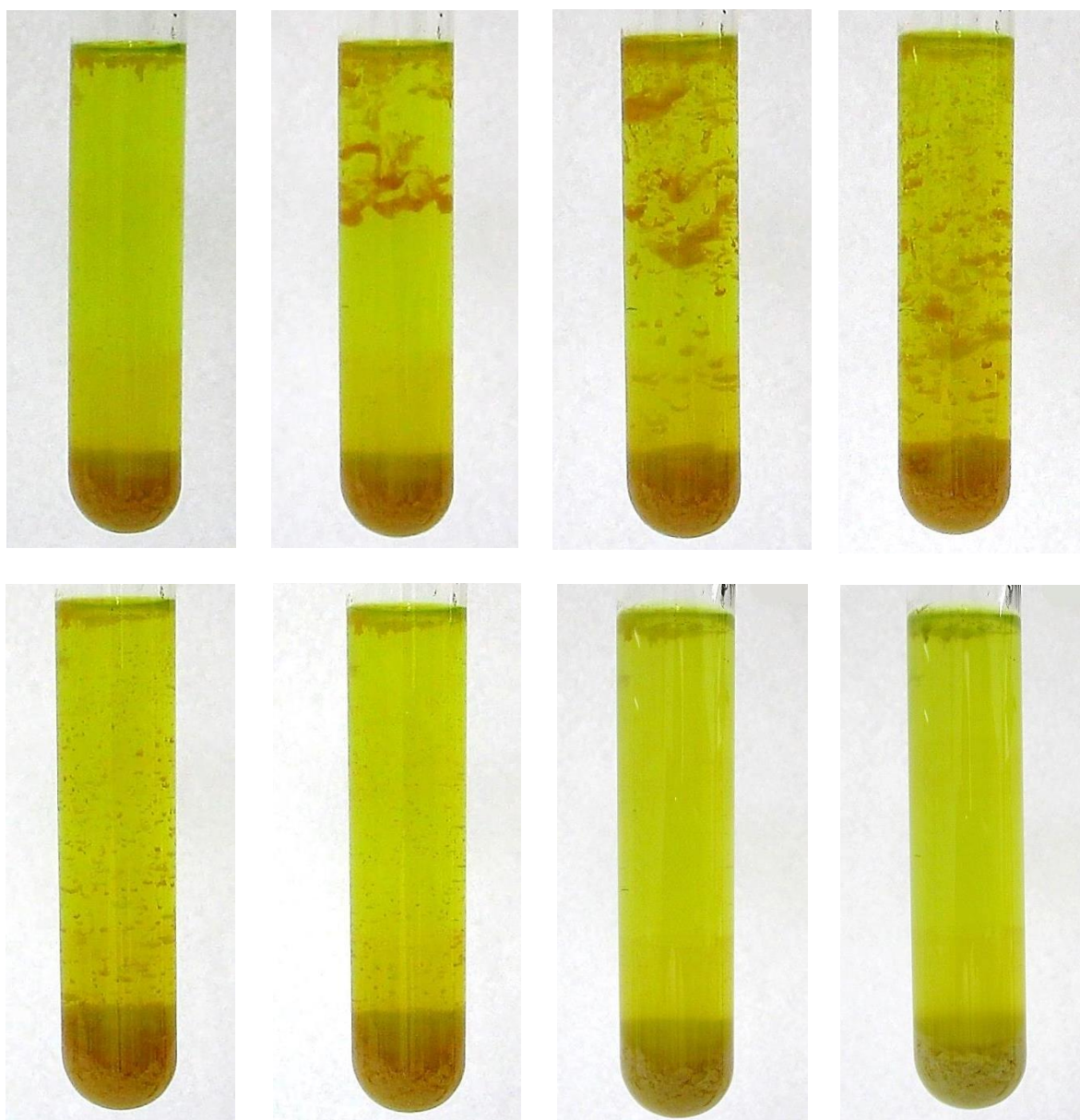


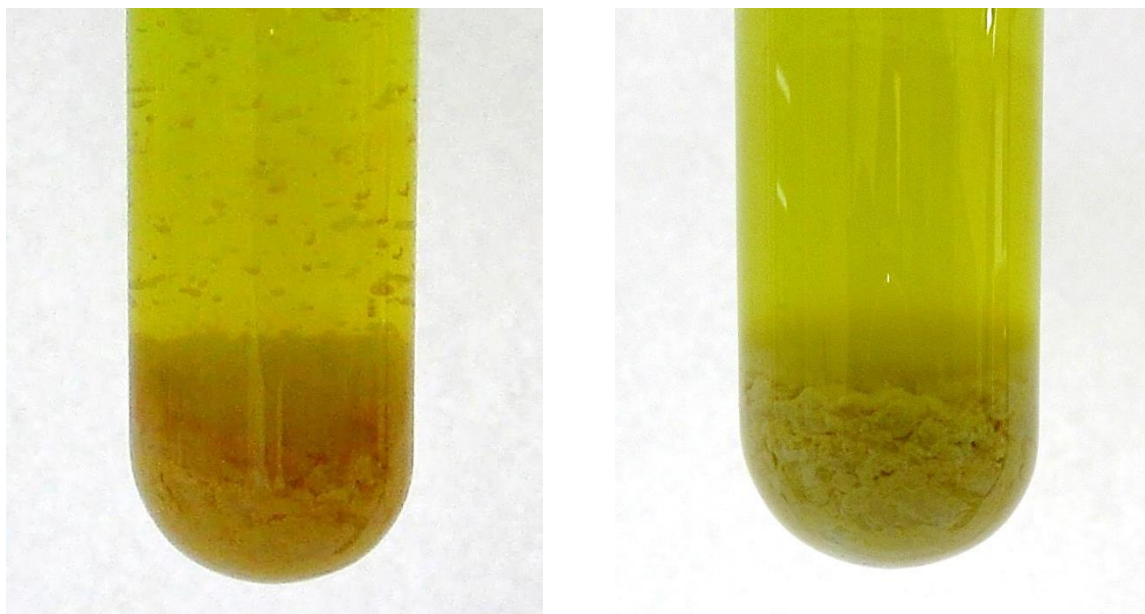




B) Reacción del  $\text{Hg}_2^{+2}$  con ferrocianuro de potasio:

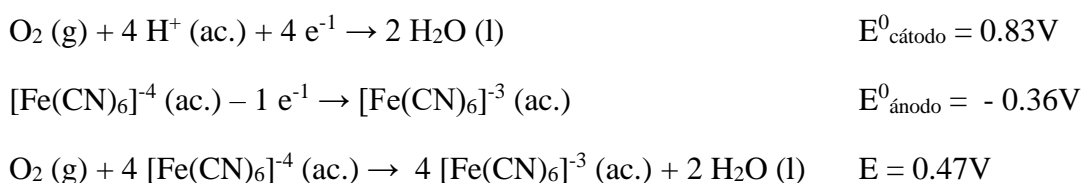
En esta reacción se espera obtener el precipitado  $\text{Hg}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  de color blanco, es decir el de  $\text{Hg}_2^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+2}$ . En principio sé que tiene que haber algo de ferricianuro de potasio en la disolución precipitante, dado que he reducido al ferricianuro con aluminio, y la reacción, aunque se ha llevado en alto grado, no será completa. Sin embargo la mayor parte del complejo de hierro será de  $\text{Fe}^{+2}$ . El color del  $\text{Hg}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  es blanco, pero como hemos visto en el caso anterior, los colores evolucionan. Ahora la aparición del color blanco esperado es muy rápida y no ha terminado de precipitar el compuesto pardo, probablemente  $\text{Hg}_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , cuando el sólido ya se ha vuelto prácticamente de color beige claro, que pasa a blanco intenso tras madurar durante el resto del día. Tras la serie de abajo, con los tubos de ensayo, he puesto dos imágenes que sirven para comparar la evolución de los colores en estas primeras horas.





La química del ferrocianuro y del ferricianuro es compleja y depende del pH, de las concentraciones de las especies y de la temperatura. A pesar de que ambos son considerados compuestos estables, con los que se puede trabajar de forma habitual, en rangos de pH no extremos, lo cierto es que la luz contribuye a descomponer el ferricianuro<sup>434</sup>, llegando incluso a producirse desprendimientos de HCN, por lo que hay que tener cuidado a pesar de no estar calentando con ácidos o bases estos compuestos cianurados. En esta reacción cabría esperar obtener solo un precipitado blanco correspondiente al  $\text{Hg}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  con  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Hg}_2^{+2}$ , como ya he indicado, pero vemos que se nos forma también  $\text{Hg}_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  de color pardo amarillento, a no ser que sea una cuestión de color, causado por las aguas madres o por el tamaño de partícula. Sin embargo la oxidación de ferrocianuro a ferricianuro es algo normal y se puede llevar a cabo por el oxígeno del aire a temperatura ambiente.

Aplicando la ecuación de Nerst el par  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{pH} = 7$  queda:

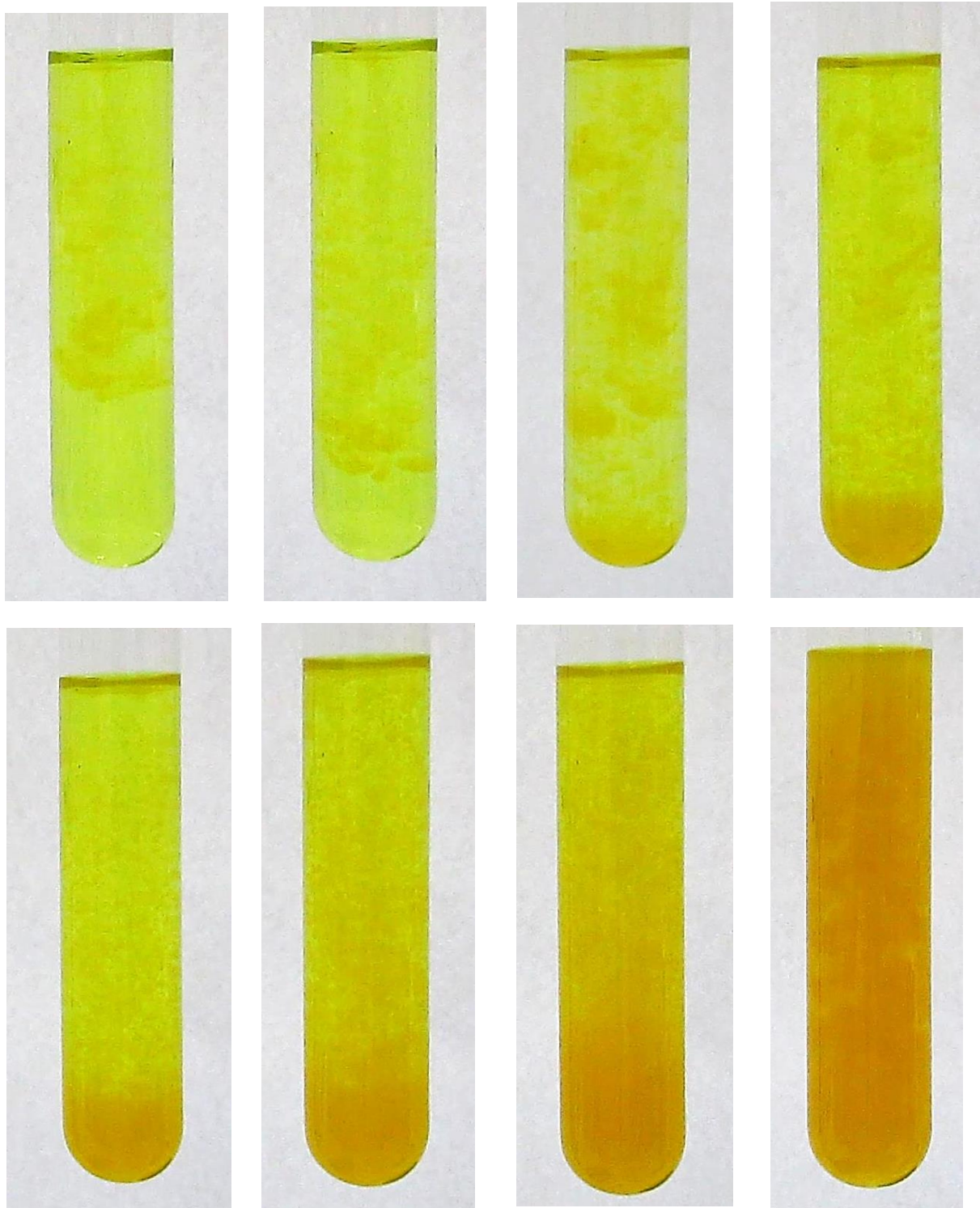


Por tanto, en principio, la oxidación del ferrocianuro se va a producir en la exposición al aire (algo que constaté al día siguiente en el laboratorio). Además, en las disoluciones utilizadas, habrá también pequeñas cantidades de  $\text{Hg}^{+2}$  que podrían afectar los colores finales de los precipitados, aunque yo no he necesitado hasta ahora introducir los compuestos de  $\text{Hg}^{+2}$  para explicar los colores de las precipitaciones.

<sup>434</sup> Meeussen, J.C.L., Kelzer, M.G., De Haan, F.A.M., *Chemical Stability and Decomposition Rate of Iron Cyanide Complexes in Soil Solutions*, *Environ. Sci. Technol.* 26, 3, 1992, pp. 511–516.  
<https://doi.org/10.1021/es00027a010>

### C) Reacción del $\text{Hg}^{+2}$ con ferricianuro de potasio

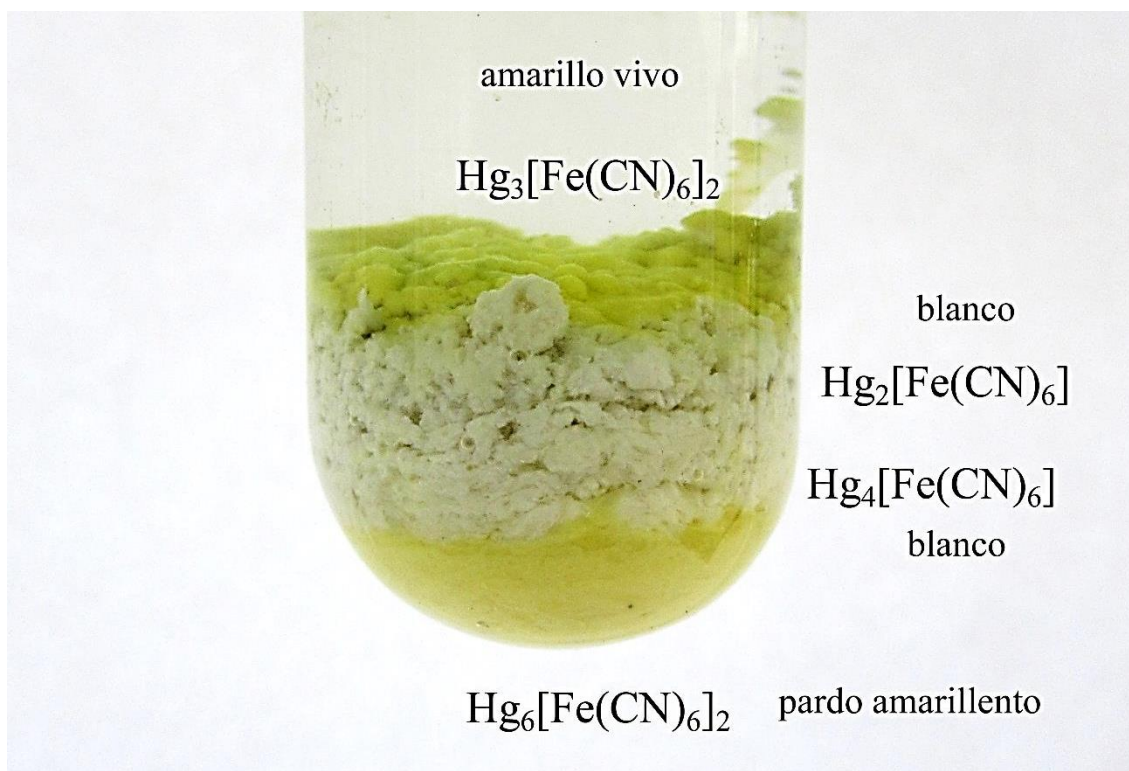
En este caso el compuesto esperado sería el  $\text{Hg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  de color amarillo, formado por  $\text{Hg}^{+2}$  y por el complejo de  $\text{Fe}^{+3}$ . El color del precipitado obtenido se acomoda al amarillo, pero al adensarse se oscurece, recordando al pardo anaranjado, lo que podría ser un efecto del color de las aguas madres o, como he dicho antes, estar causado por el tamaño de las partículas precipitadas.



#### D) Reacción del $\text{Hg}^{+2}$ con ferrocianuro

En este caso la reacción de precipitación daría un compuesto de color blanco, el  $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , que tiende a descomponerse más bien rápido<sup>435</sup>. No obstante, en este caso, en vez de realizar el experimento de forma independiente, he añadido directamente la disolución ácida de  $\text{Hg}^{+2}$  sobre la disolución de ferrocianuro que contiene el precipitado de  $\text{Hg}_2^{+2}$ . La idea es contrastar qué diferencia de colores y de textura se experimentará ante precipitados que aparentemente son tan parecidos, bien blancos, amarillos o pardo amarillento. El resultado es muy interesante y espectacular, aunque a la hora de diferenciar los distintos precipitados entre sí he preferido asignar un orden de estratificación, en caso de duda, y obviamente no es un criterio muy fino para distinguir entre estos tipos de compuestos. No obstante, los colores están bastante claros y la identificación de los compuestos es posible, considerando que los precipitados del Hg (I) son los que están más abajo y los del Hg (II) los que están más arriba.

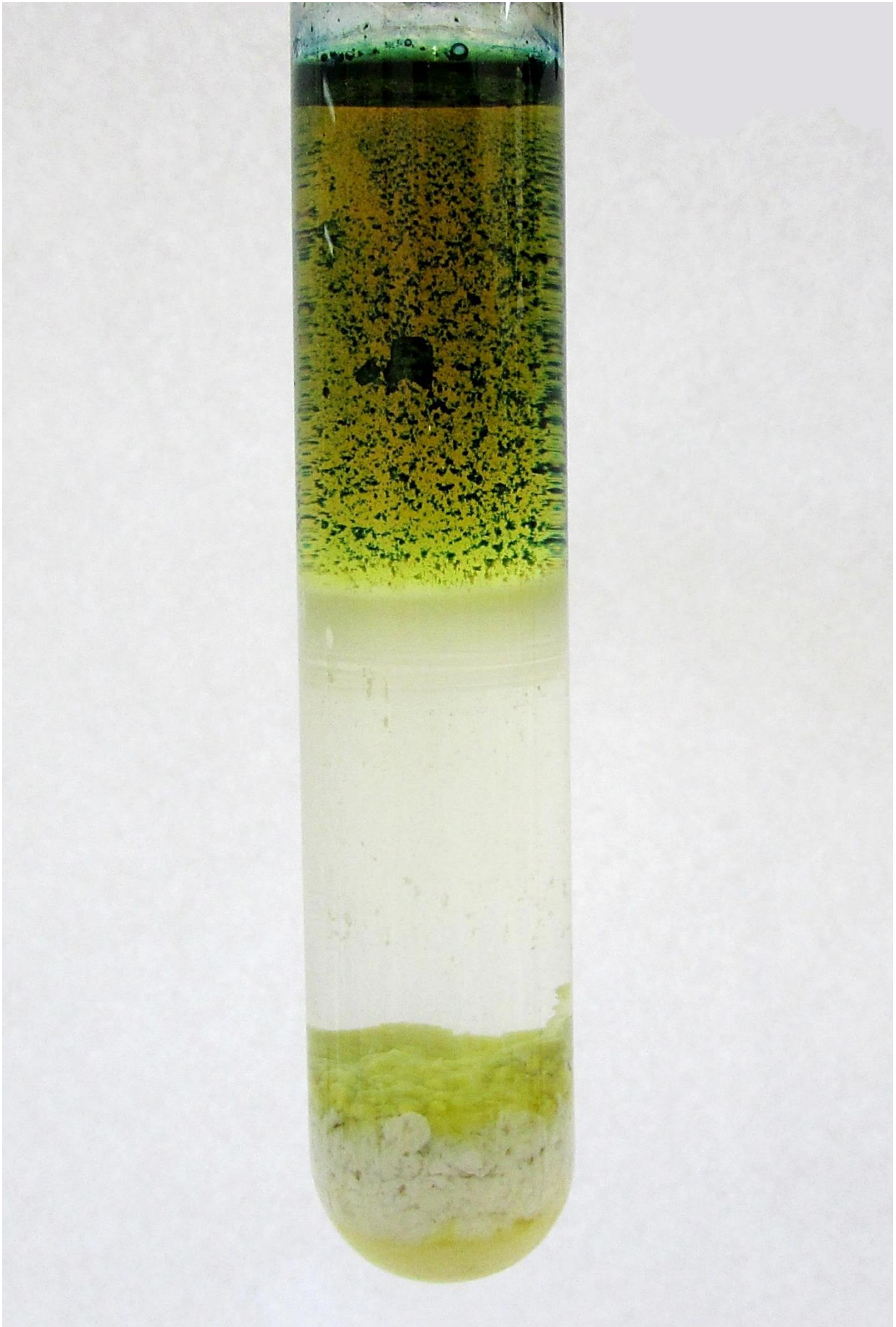
Hay dos colores amarillos bien diferenciados y situados en estratos coherentes, por eso considero que el de más arriba es el  $\text{Hg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  y el de abajo del todo el  $\text{Hg}_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  aunque no rechazo por completo que pueda ser el  $\text{Hg}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , dado que en algunos libros se le describe como amarillo. Los dos compuestos blancos se han asignado por coherencia, suponiendo que había ferrocianuro y ferricianuro en la disolución, pero para nada es seguro que estén los dos presentes, aunque es muy probable que haya una mezcla de ellos.



<sup>435</sup> Burriel, F. op.cit. p.1002. Cf. Rich, R., op.cit. pp. 174-175.

Veamos en imágenes cómo la adición de  $\text{Hg}^{+2}$  afecta a la disolución y al precipitado que está en el fondo, que ya se ha separado bien en sus componentes amarilla y blanca, que vienen a ser prácticamente del mismo grosor. El color del nuevo precipitado difiere un poco del que se encuentra debajo, aunque pasado un tiempo se separa en dos, siendo la capa inferior de un tono blanco que es prácticamente el mismo que el del  $\text{Hg}_4[(\text{CN})_6]$  sobre el que se acumula.



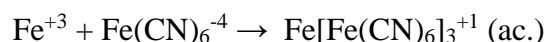
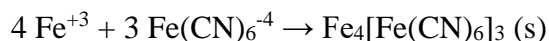


Al día siguiente quise repetir de nuevo la reacción de precipitación del  $\text{Hg}^{+2}$  con el ferrocianuro, pero utilicé para ello la disolución de ferrocianuro en la que había dejado un poco de aluminio, para evitar que se oxidase a ferricianuro. La disolución se había vuelto de color verde esmeralda y eso me llamó la atención desde el principio, porque no se parecía a ninguna de las que había visto, correspondientes a mezclas de ferrocianuro y ferricianuro. Aparecían pequeñas manchas y franjas azules, generalmente cerca de la superficie, que después formaron un precipitado azul intenso sobre el precipitado blanco de  $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , que es el que yo esperaba. Su color no se parecía en nada al del  $\text{Hg}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , que está formado con  $\text{Hg}_2^{+2}$  y con  $\text{Fe}^{+2}$ , y que en principio no se formaría, al carecer del dímero de mercurio (I). La solución quizás esté en la descomposición de los complejos cianurados, en particular del ferricianuro como consecuencia de la radiación solar<sup>436</sup>, de la temperatura y del pH. Esta descomposición puede dejar libre  $\text{Fe}^{+2}$  que se oxidaría por el oxígeno del aire o por el ferricianuro existente, pasando a  $\text{Fe}^{+3}$ , formando con el ferrocianuro el famoso azul de Prusia, que tiene un color idéntico al que estaba viendo y cuya presencia parece indiscutible tras analizar la viabilidad de las transformaciones propuestas.

Un ejemplo puede ser la descomposición en medio ácido del ferrocianuro y del ferricianuro, un ácido que podría ser perfectamente el ácido nítrico, en vez del ácido sulfúrico<sup>437</sup> que se ofrece en las reacciones que sirven de modelo:



El  $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  es un precipitado de color azul claro de  $\text{Fe}^{+2}$  con ferrocianuro, pero el  $\text{Fe}^{+3}$  también aparece al oxidarse el  $\text{Fe}^{+2}$  que ha quedado libre en las reacciones de descomposición anteriores, ya sea con el oxígeno que hay disuelto en el agua o con el ferricianuro que exista en el medio, precipitando entonces como azul de Prusia<sup>438</sup> o como alguna variante soluble de ese mismo compuesto, dado que hay varias posibilidades según puede verse en estas reacciones<sup>439</sup>:



<sup>436</sup> Meeussen, J.C.L., Kelzer, M.G., De Haan, F.A.M., op.cit. p. 511.

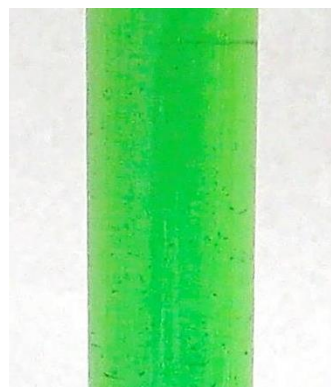
<sup>437</sup> Basset, H., Corbet, A.S., *The hydrolysis of Potassium Ferricyanide and Potassium Cobalticyanide by Sulphuric Acid*, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 125, 1924, pp. 1358-1366.

<https://doi.org/10.1039/CT9242501358>

<sup>438</sup> Burriel, F., op.cit. p. 588.

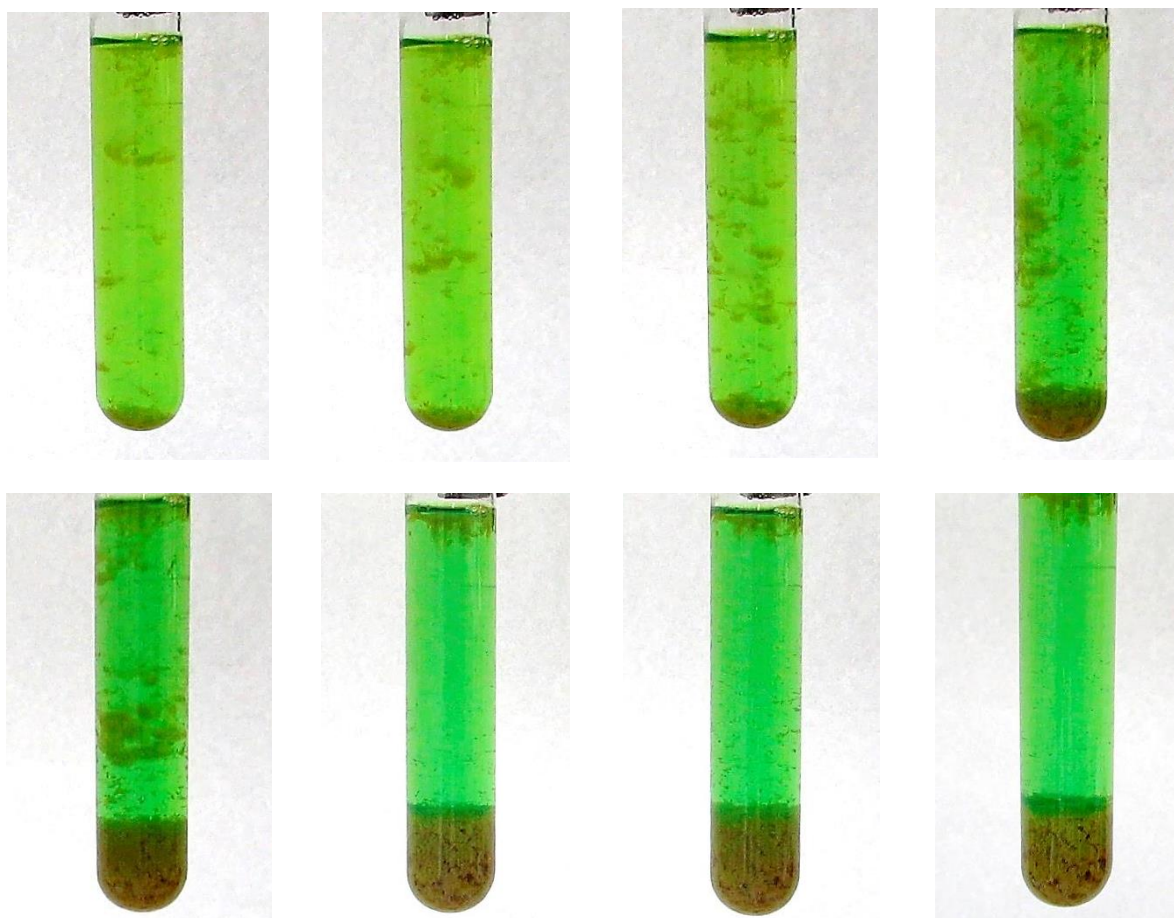
<sup>439</sup> Wells, A.F., *Química Inorgánica Estructural*, Reverté, Barcelona, 1978, p. 784.

Hay que tener en cuenta que el azul de Prusia es  $\text{Fe}^{+3}_4 [\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]_3$ , es decir, que hay dos hierros con estados de oxidación diferentes, al igual que ocurre con el  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3^{+1}$  soluble. Precisamente el color esmeralda tan curioso del ferrocianuro, tal y como lo encontré al día siguiente, debe corresponderse con la combinación del color amarillo verdoso del ferrocianuro original y el azul intenso del  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3^{+1}$ . Esto se corrobora por la precipitación y aparición paulatina de un precipitado azul profundo.



Una cuestión adicional consiste en que, además de los derivados azules del hierro (III), surgen gases muy nocivos cuya aparición hay que tener muy en cuenta, como son el ácido cianhídrico y el monóxido de carbono. Es obvio que no hay que dejar una disolución de ferrocianuro o ferricianuro expuesta a la luz de un día para otro y hay que tener siempre en cuenta que la descomposición es posible, a pesar de la aparente estabilidad de los complejos, particularmente el de ferricianuro en medio ácido<sup>440</sup>.

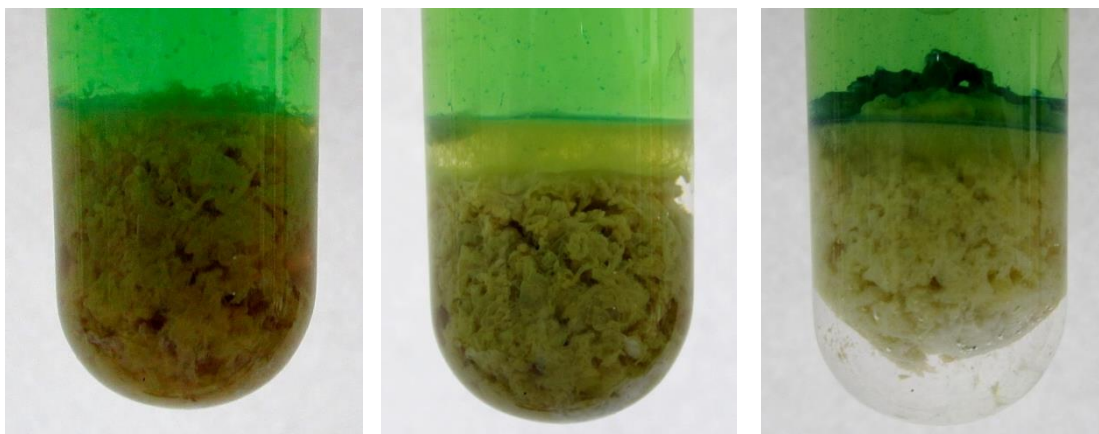
Veamos la secuencia de precipitación donde se forma el  $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , de color blanco, que no obstante presenta un color pardo al principio, antes de aclararse.



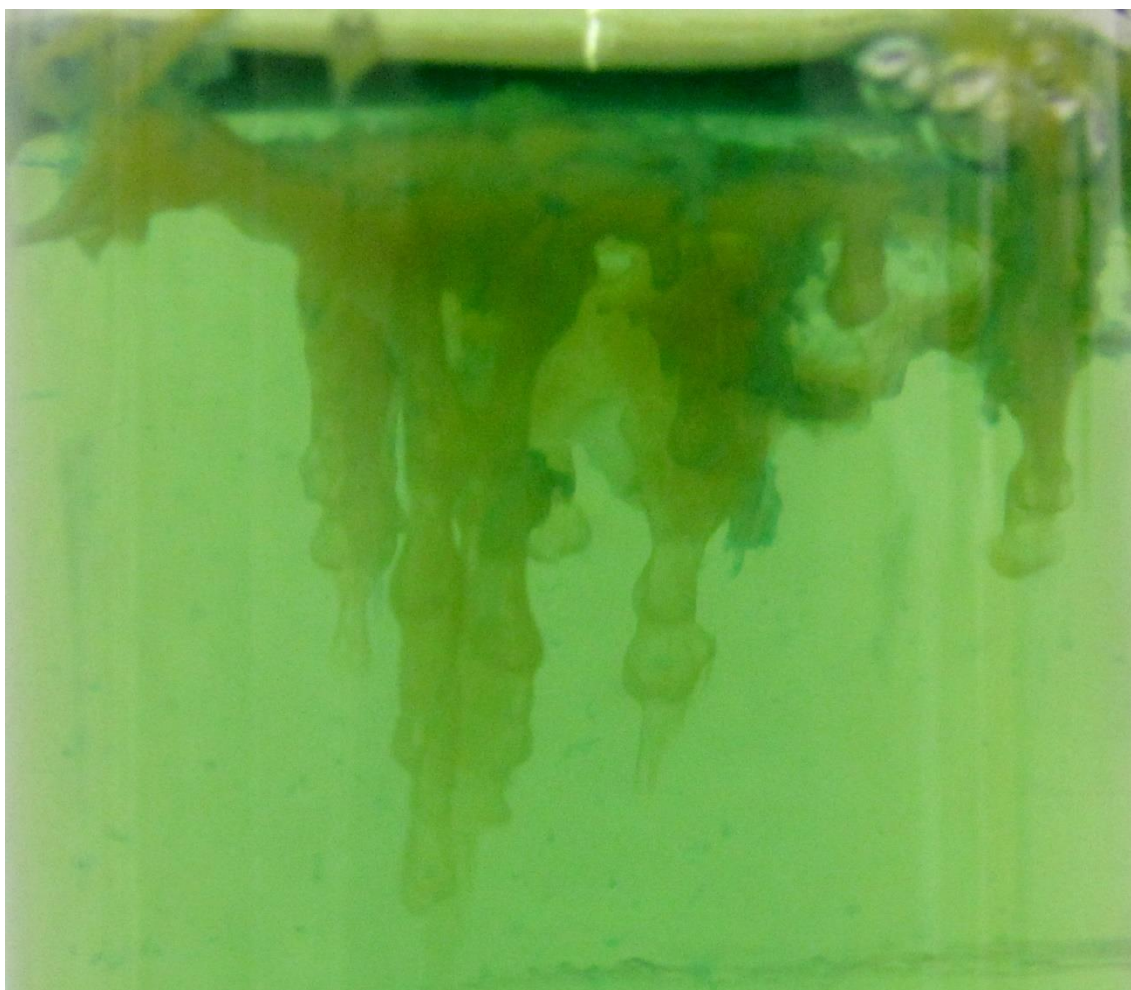
<sup>440</sup> Patnaik, P., *A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances*, 3ª edición, Wiley, 2007, p.331.



El precipitado madura de forma curiosa hasta llegar al color blanco esperado:



Mientras tanto, en la parte superior se forma un precipitado que acabará cayendo por gravedad y que parece ser de color amarillo, precisamente el esperado para el  $\text{Hg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , algo lógico si se considera que el oxígeno del aire oxida el ferrocianuro a ferricianuro. La cantidad del precipitado va engrosando hasta caer, pudiéndose ver después sobre la capa del precipitado precedente.

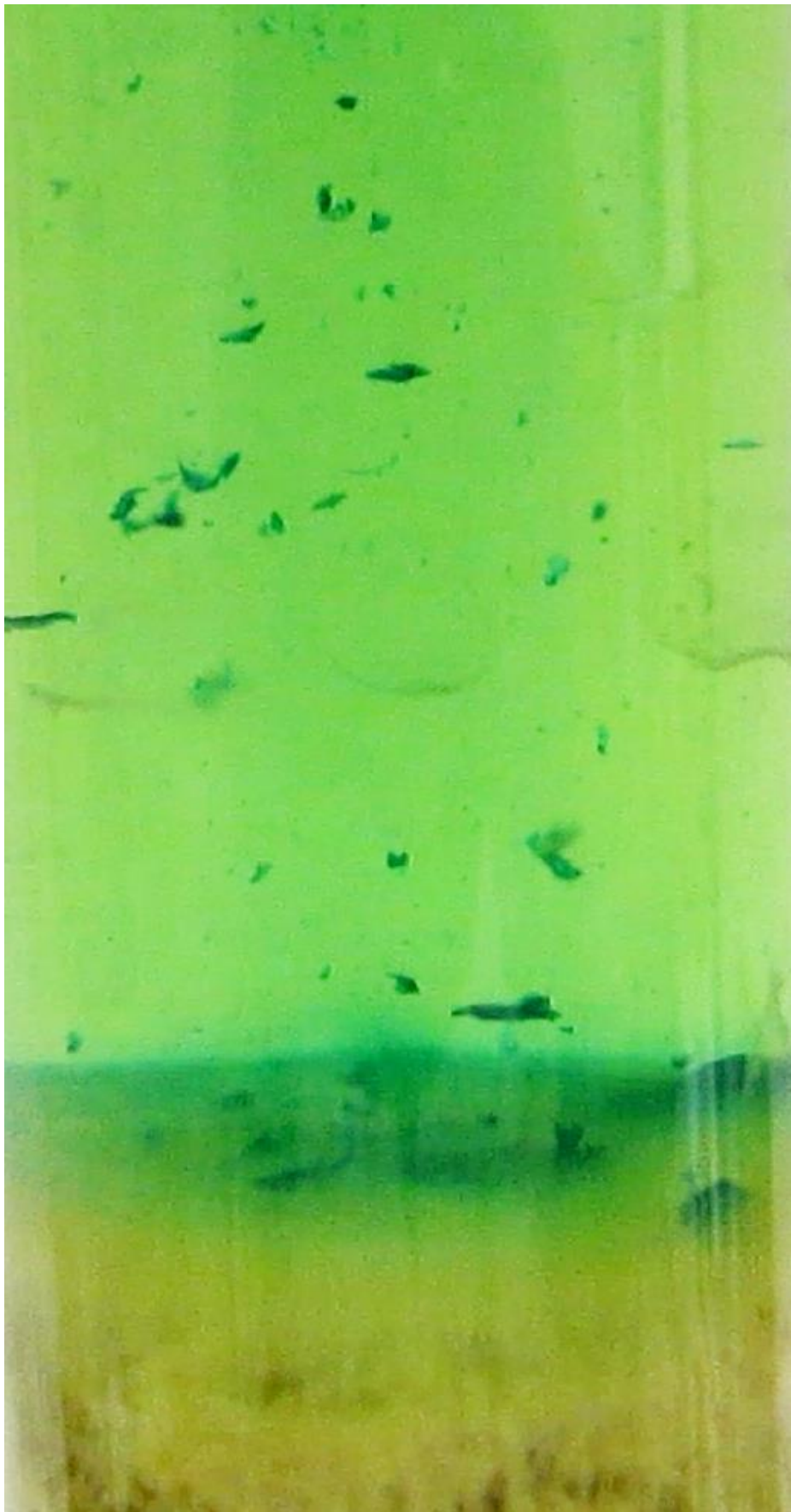


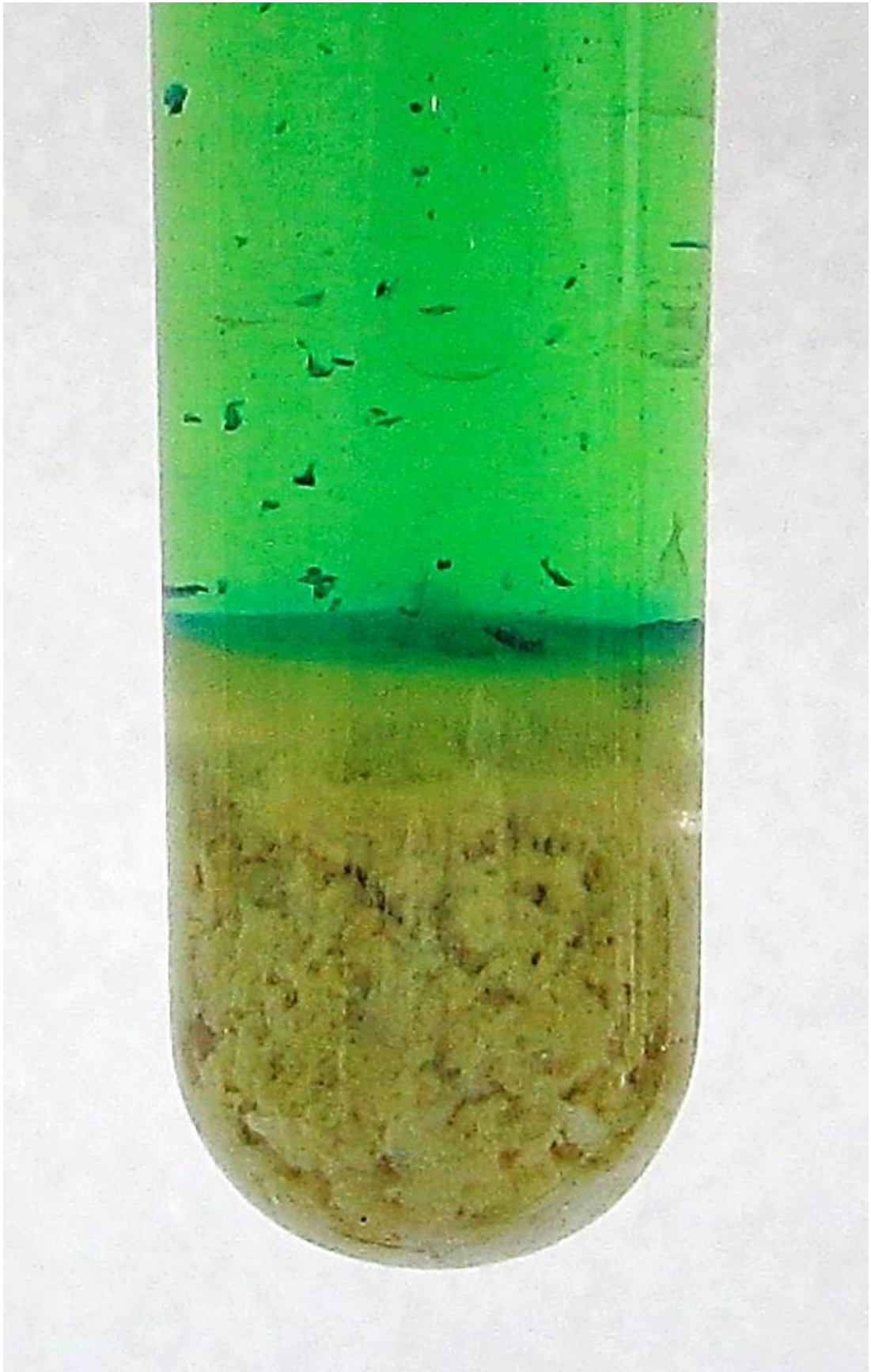
Podemos ver también que es justamente ahí donde aparece la coloración azul del probable  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  y que después, al caer por gravedad, puede apreciarse también perfectamente sobre el precipitado de color amarillo vivo. La imagen que se puede ver en la página siguiente no deja lugar a dudas sobre la naturaleza del compuesto.



A medida que transcurren las horas la tonalidad verde de las aguas madres va cambiando hacia un azul cada vez más evidente y las pequeñas manchas de azul de Prusia se han intensificado hasta formar franjas enteras. Incluso en la disolución, pueden verse cientos de burbujitas que, en mi opinión, deben ser de HCN gaseoso, procedente de la descomposición del complejo de cianuro. La comparación del antes y el después no puede ser más ilustrativa de cómo madura no solo el precipitado sino de que ciertamente hay azul de Prusia por todas partes, advirtiéndolo de la peligrosidad de los gases que se emiten durante el proceso. La reacción da para muchas fotos preciosas, ¿quién dice que las dos últimas no son dos cuadros que pintan una pradera?

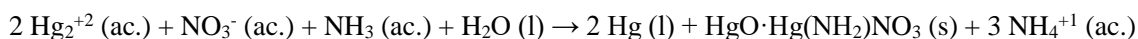






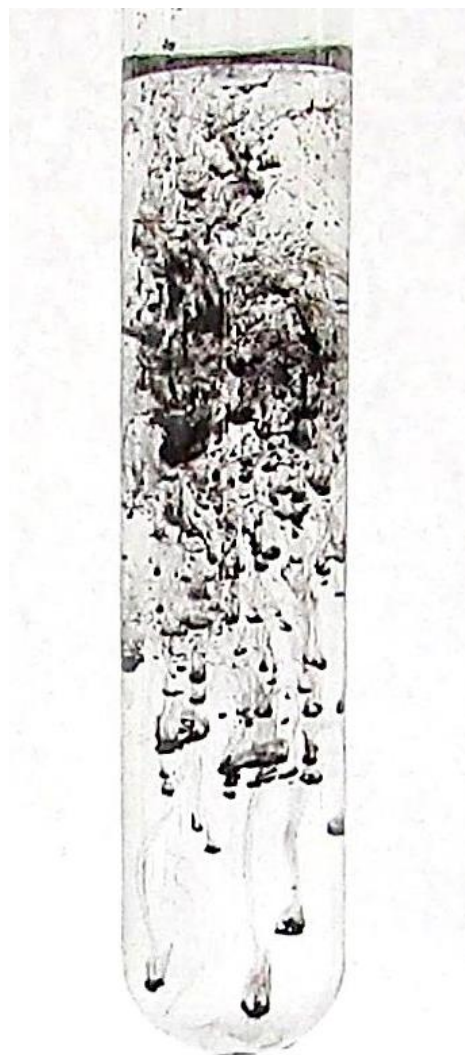
## Reacción del mercurio (I) con el amoniac

Es una reacción diferente a la de formación del calomelanos  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  y posterior adición de  $\text{NH}_3$ , con desproporción a  $\text{Hg}$  líquido y a  $\text{HgCl}(\text{NH}_2)$  blanco, que se aprecia como una mezcla de color negro por el mercurio metálico disperso. Ahora en cambio la reacción se produce directamente entre el mercurio (I) y el amoniac, dando como resultado  $\text{Hg}$  metálico y una sal básica amidomercúrica que es de color blanca<sup>441</sup>. Sin embargo, de nuevo, el color final de la mezcla es negro intenso, como consecuencia de la dismutación y de la aparición de mercurio líquido, disperso en el precipitado blanco.

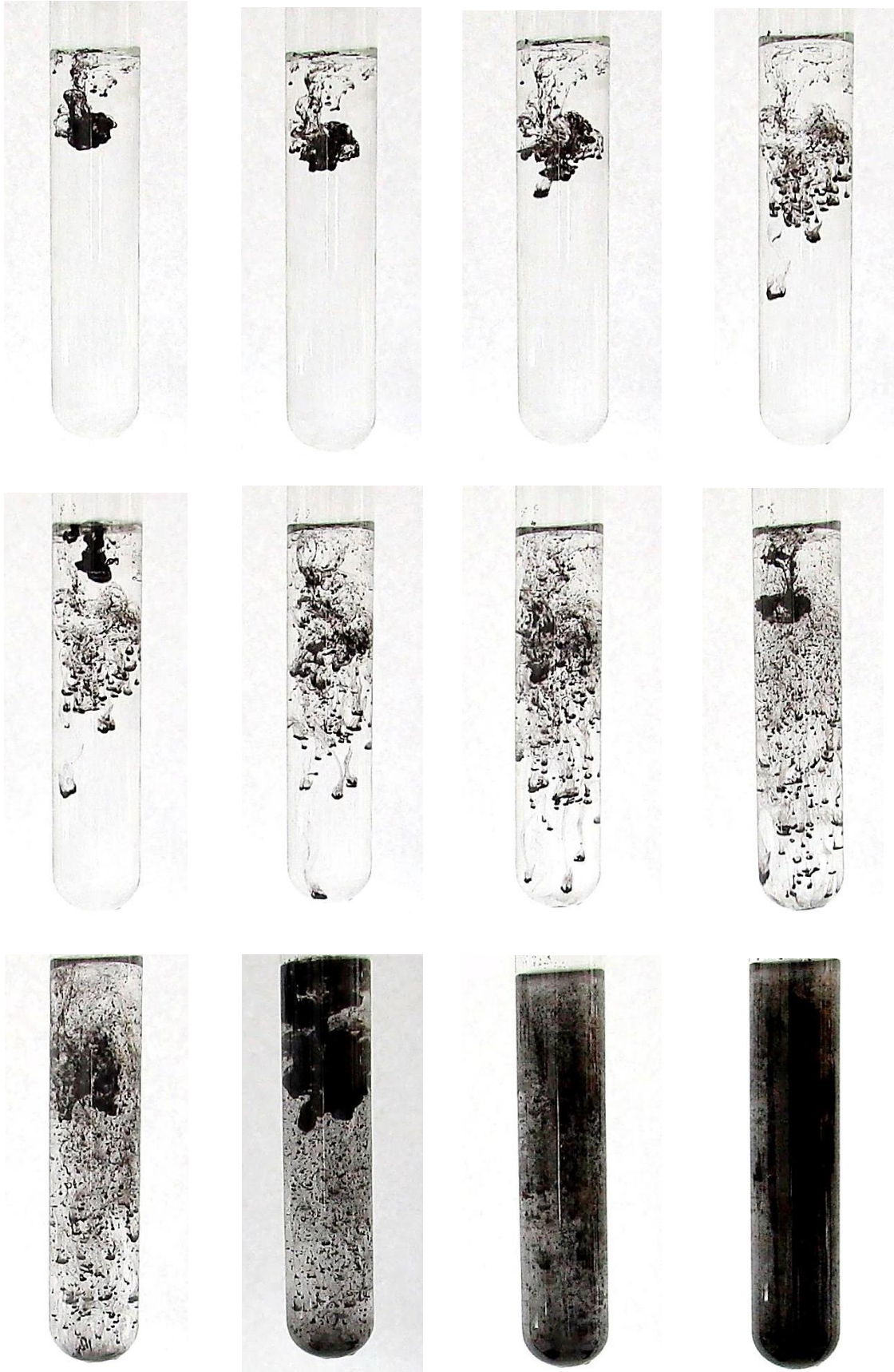


La reacción es inmediata y el color del precipitado común entre el mercurio y el derivado amidomercúrico es negro. Se puede llevar a cabo diluyendo en el tubo de ensayo un poco de amoniac de uso habitual en laboratorio y dejando caer sobre la disolución unas gotas del  $\text{Hg}$  (I). Veamos qué ocurre en imágenes.

He añadido solo unos 2 mL de  $\text{NH}_3$  a un tubo de ensayo con agua destilada. La manera que tiene el precipitado de formarse es muy curiosa y recuerda a esos bocetos que se trazan a carboncillo de forma descuidada. Por otra parte, a medida que se forma el precipitado, tiende a desintegrarse, dado que al ser un compuesto básico reacciona con el ácido nítrico, que todavía queda en la disolución del  $\text{Hg}_2^{+2}$ . No obstante, a medida que se añade en cantidad el metal, se ve el precipitado negro, que tarda bastante en caer y no forma grandes agregados que capturen aguas madres en su interior, como sí ocurre con otros. Al final, el tubo queda lleno de aguas madres turbias mientras que el precipitado se va al fondo, tardando bastantes horas en caer por completo. Es un precipitado muy parecido al que se produce tras aplicar el reactivo de Nessler, solo que cambiando el grupo nitrato por el yodo. Básicamente está formado por el óxido de mercurio (II) y por el amidonitrato de mercurio (II), que precipitan a la vez, ambos de color blanco, mientras el mercurio metálico queda completa y finamente disperso entre las partículas, que exhiben entonces el típico color negro de los compuestos de degradación del mercurio.



<sup>441</sup> Burriel, F., op.cit. p.439.



## Obtención de $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ a partir de oropimente

En muchos casos la química resulta tanto más atractiva cuanto más incierto es el resultado de una serie de operaciones. No tanto por la peligrosidad inherente al arsénico o al mercurio, que es algo que siempre hay que respetar y tener en cuenta, sino por la idea de partir del oropimente para lograr obtener algo que se le parezca al compuesto objetivo, el  $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ , considerando que el material de partida no es puro, por lo que habrá toda una serie de posibilidades que dificultan en gran medida, teniendo en cuenta los medios que poseemos en un laboratorio de enseñanzas medias, saber qué tenemos delante en cada momento.

El objetivo por tanto será obtener  $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$  partiendo del mineral oropimente, al que ingenuamente supondremos puro, como  $\text{As}_2\text{S}_3$ , «de un color amarillo miel». Tras disolverlo en  $\text{HNO}_3$  se obtendría ácido arsénico o  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  que está completamente protonado a  $\text{pH} = 1$ , que es aquel en el que tenemos la reacción de disolución. A partir de ahí añadiré lentamente base hasta lograr un  $\text{pH}$  cercano a 14 y así lograr el arsenato  $\text{AsO}_4^{3-}$  en disolución acuosa. Entonces se le echaría el mercurio (I)  $\text{Hg}_2^{+2}$  con la idea de que precipite el compuesto objetivo,  $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ , un precipitado de color rojo oscuro. En realidad es el mismo procedimiento que he empleado con el cromato de mercurio (I), aunque como veremos, las cosas no son tan simples, y esto es lo verdaderamente interesante. En principio la formación del arseniato insoluble está muy favorecida, pues el  $\text{pK}_s$  es de 30.7, un valor muy alto, pero la alta alcalinidad de la reacción parece forzar a la dismutación al dímero de mercurio (I), porque junto con una minúscula cantidad de lo que creo debe ser  $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$  he obtenido bastante precipitado negro correspondiente seguramente a Hg metálico y HgO. De cualquier forma el resultado obtenido tras el ensayo es muy cuestionable, pues si bien el color superficial del precipitado es conspicuamente pardo rojizo, cuando lo vierto sobre un vidrio de reloj se aprecia que la mayor parte es completamente negro.

Hubiera podido quitar este apartado del capítulo, pero en sí tiene bastantes puntos interesantes y si bien es cierto que el precipitado buscado puede no ser exactamente el obtenido, al menos en su gran mayoría, al ser completamente negro, el recubrimiento rojo del precipitado negro debe de ser  $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ , que queda después absolutamente enmascarado por el residuo negro.

El oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  es una de las variantes del sulfuro de arsénico, junto con el rejalgar,  $\text{AsS}$  o  $\text{As}_4\text{S}_4$ , que se descompone al aire, transformándose lentamente en la variante para-rejalgar<sup>442</sup>. La disolución del oropimente se puede llevar a cabo en ácido nítrico caliente<sup>443</sup>, aunque tras calentar inicialmente se puede dejar que se complete la disolución del mineral a temperatura ambiente. La disolución se produce con oxidación del arsénico, que pasa de arsénico (III) a arsénico (V), con emisión de gas  $\text{NO}_2$ , que colorea la disolución durante muchas horas (al menos dos días, hasta quedar incolora).

---

<sup>442</sup> Flora, S.J.S., *Handbook in Arsenic Toxicology*, Academic Press, 2015, pp. 1-49.

<https://doi.org/10.1016/C2013-0-08322-3>

<sup>443</sup> Patnaik, P., *op.cit.*p.68.

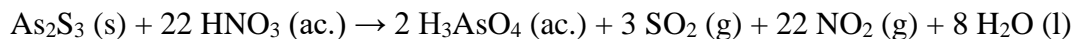




En las dos fotografías se muestran el oropimente, a la izquierda, y el rejalgar, a la derecha, pertenecientes a mi propia colección de minerales. Desgraciadamente ese color rojo del rejalgar se ha desvanecido bastante con el paso de los años. Para empezar he tomado un par de cristales del oropimente y los he molturado en el mortero hasta quedar reducidos a un polvo de color sorprendentemente dorado, que justifica muy bien el nombre del mineral, tal y como podemos apreciar en las imágenes.



El polvo de oropimente se echa directamente en una disolución de HNO<sub>3</sub> al 60% de riqueza y se calienta hasta la emisión de gases marrones correspondientes al NO<sub>2</sub> procedentes de la reducción del nitrato, con la reacción de oxidación del As<sup>+3</sup> a As<sup>+5</sup> y del sulfuro a dióxido de azufre. La ecuación química de la reacción es la siguiente:

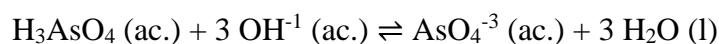
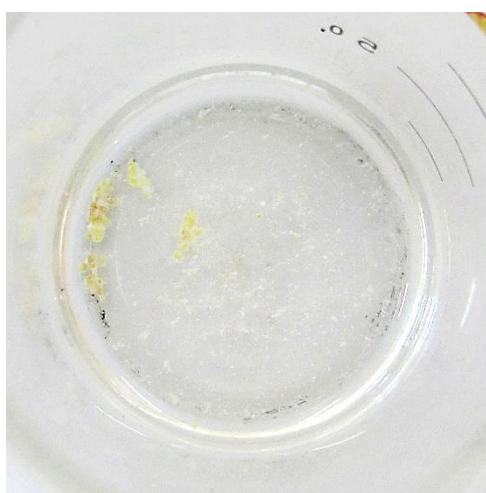


En esta reacción la emisión de NO<sub>2</sub> nos sirve para diferenciar lo que ocurre frente a otras reacciones viables en las que el producto gaseoso es el NO, que se produciría si el HNO<sub>3</sub> estuviese diluido. La mayor parte del sulfuro de arsénico (III) se disuelve bien, formando ácido arsénico, que queda completamente protonado en la disolución ácida. Se deja que la reacción continúe sin necesidad de seguir calentando y un par de horas más tarde deja de humear, aunque el NO<sub>2</sub> siga disuelto y haya que agitar el líquido para que se vean las volutas anaranjadas salir del vaso de precipitados. Quedó incoloro en un par de días.



A la disolución anterior le voy añadiendo NaOH con paciencia, para que no entre en ebullición de repente por la exotermia de la reacción de neutralización con el nítrico. El proceso hay que tomárselo con paciencia porque se tarda bastante en lograr el pH deseado, teniendo en cuenta que partimos de una disolución con un pH muy bajo. Tras una infinidad de ir añadiendo bolitas del álcali, la disolución comienza a tornarse cada vez más básica, hasta que queda un pH de 13-14 que compruebo con el papel indicador.

La disolución que queda es incolora y completamente transparente, por lo que en el fondo del vaso de precipitado se ven unos restos escasos del oropimente, así como un finísimo polvo blanco que no identifico, pero que no es ni el óxido de arsénico (III), ni el de arsénico (V), ni ningún arseniato ni hidrogenoarseniato, puesto que todos son solubles en medio acuoso. Podrían ser impurezas insolubles del mineral de partida, mientras que las especies que espero que estén en la disolución serían AsO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y Na<sup>+</sup> como catión, junto a los protones, agua e hidroxilos.



Ahora bastaría añadir  $\text{Hg}_2^{+2}$  para que se forme el precipitado buscado de color rojizo, el  $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ . Sin embargo, como ya he indicado anteriormente, la reacción de dismutación en medio básico, compite de forma muy eficiente con la formación del arseniato, hasta el punto de que lo camufla por completo. He realizado la prueba añadiendo  $\text{Hg}_2^{+2}$  a diferentes pH de la disolución arsenical (he separado pequeñas cantidades que he diluido en agua destilada), pero en todos los casos he obtenido mayoritariamente un precipitado negro recubierto por otro de color rojizo, aunque en cantidad mínima. Obviamente lo mejor hubiera sido partir de un arseniato de sodio y añadir el  $\text{Hg}_2^{+2}$  directamente sobre una disolución a pH moderado del mismo, aprovechando que es un equilibrio y que siempre habrá  $\text{AsO}_4^{-3}$  disponible, puro desde el principio, pero quizás y a pesar de su elevado pKs, aquí el arseniato precipite a la par que el Hg metálico y el HgO de dismutación, salvo que se diseñe una estrategia de reacción diferente. En la imagen se ve el color rojizo de lo que supongo ser  $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$  sobre otro precipitado de color negro intenso. Mientras que el color amarillento de las aguas madres, que se ve en la disolución, podría corresponderse con  $\text{Hg}_3(\text{AsO}_4)_2$  el compuesto de  $\text{Hg}^{+2}$  que es parcialmente soluble y de color amarillento<sup>444</sup>. Es muy probable que en la disolución de  $\text{Hg}_2^{+2}$  hubiese algo de  $\text{Hg}^{+2}$  procedente del método impreciso con el que preparé el  $\text{Hg}_2^{+2}$ .



El precipitado rojizo se aprecia tanto en la primera prueba, en la que usé una disolución a pH mayor que 12, como en la segunda, en la que empleé una disolución en la que el pH se encontraba entre 8 y 9. A pesar de que el color pardo rojizo es muy evidente cuando se contempla bajo la luz directa, la presencia de un precipitado rojizo o pardo rojizo de forma estable y en cantidad suficiente es más ilusoria que real, porque cada vez que he intentado separar el precipitado negro del rojo, me ha quedado un residuo de color negro intenso sobre el que se puede reconocer no sin cierta dificultad la existencia de un precipitado mínimo de color pardo rojizo. Es muy posible que el precipitado rojo haya quedado también debajo, enmascarado por el otro, pero da la sensación de que su cantidad es verdaderamente pequeña y de que la mayor parte del mercurio está como mezcla de dismutación, es decir como Hg y HgO, en esa masa purulenta del fondo que tiene un color negro parecido al que ya hemos visto tantas veces en las imágenes anteriores.

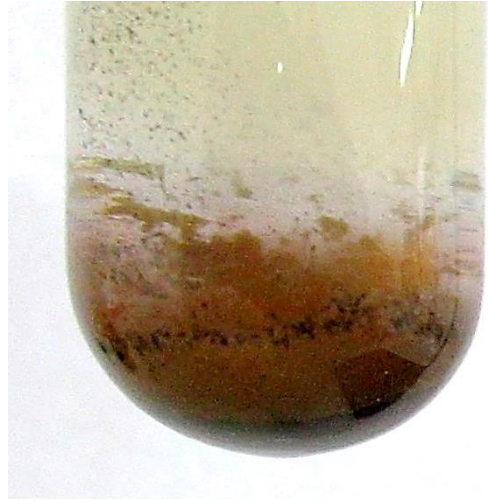
---

<sup>444</sup> Rich, R., op.cit. p.300.

A  $\text{pH} > 12$  tenemos las siguientes imágenes, realizadas en tiempos crecientes desde la parte de arriba de la boca del vaso de precipitados. En la segunda fotografía de la primera fila he acentuado los contrastes con un programa de tratamiento de imágenes a la hora de procesar la imagen, algo que hay que tener en cuenta a la hora de interpretarla. La tercera imagen está hecha a la luz de la ventana, de ahí la diferencia de tono con las dos anteriores. Ahí permanecen unas manchas negras en la superficie que se corresponden con los puntos en donde cayeron las gotas de una adición posterior de  $\text{Hg}_2^{+2}$  que llevé a cabo, evidenciando la desproporción. En la última de las fotografías alteré los colores para mostrar dónde se encuentra el « $\text{Hg}_2\text{O}$ » superficial de la desproporción. De las cuatro imágenes, la tercera es la que describe con gran exactitud lo que yo veía al mirar desde arriba, al interior del vaso de precipitados.

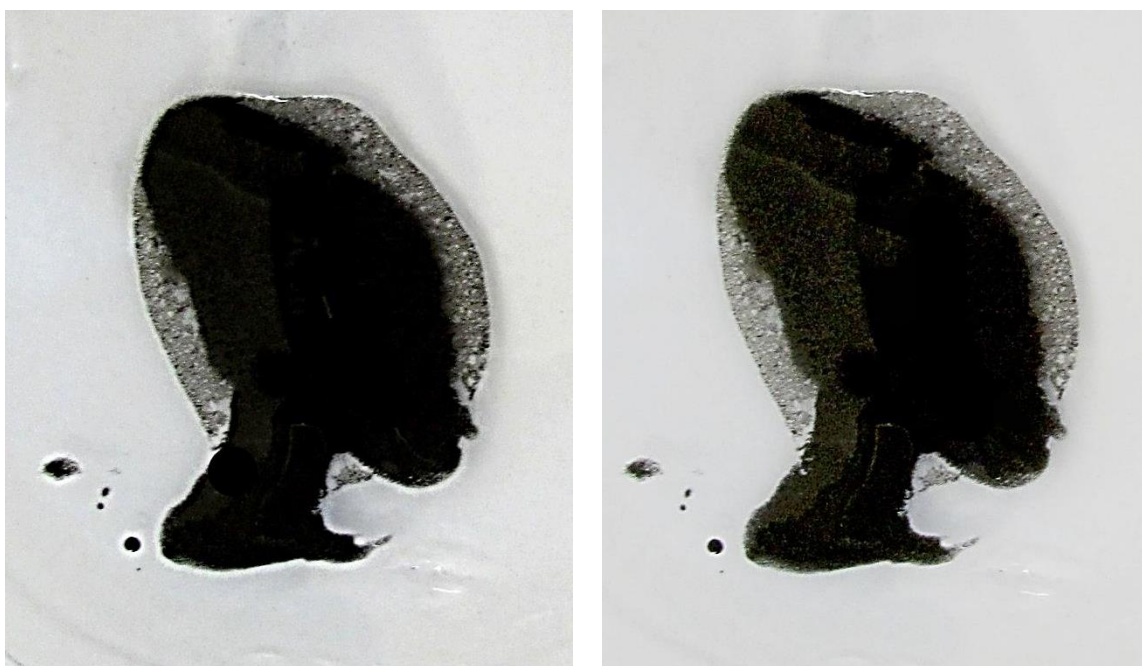


Por el contrario, en un tubo de ensayo y a un  $\text{pH}$  de entre 8 y 9, tenemos la formación de una especie de niebla amarillenta causada probablemente por especies de  $\text{Hg}^{+2}$ . La presencia de un precipitado rojo es aquí más evidente, pero engañoso, dado que la masa del precipitado es prácticamente negra, aunque siempre se discierne la sustancia rojiza. La segunda de las fotos de la segunda fila está hecha a la luz del día, cerca de la ventana.





En las dos últimas fotografías se ve cómo van cayendo partículas de precipitado blancuzco o amarillento sobre la superficie roja del  $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$  que ya se ha precipitado por completo. El efecto es muy bonito de seguir en el laboratorio, por la caída lenta de los copos y por el contraste vivo entre el color amarillo pálido del probable  $\text{Hg}_2(\text{AsO}_4)_2$  de  $\text{Hg}^{+2}$  y el pardo rojizo del  $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ . Pero a pesar de la más que obvia presencia del precipitado rojo, cuando elimino las aguas sobrenadantes por decantación y echo el precipitado en un vidrio de reloj, el color es mayoritariamente negro, y solo alterando los colores mediante un programa informático, como hago en la segunda de las imágenes, se puede reconocer que sí hay un precipitado rojizo, de distinto color al menos que el negro de fondo. La primera es exactamente lo que ve el ojo al mirar el vidrio de reloj y en ella ya se intuye la presencia de una pequeña capa sobrenadante del compuesto rojizo.



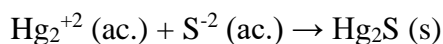
### **Precipitación del $\text{Hg}_2\text{S}$ o del $\text{HgS}$ a partir del $\text{Hg}_2^{+2}$**

No voy a tratar aquí este punto, dado que el bermellón tiene un capítulo propio en el libro, donde se puede entrar en más detalles acerca de su síntesis. En este apartado simplemente voy a reseñar que, aunque en algún libro se hace referencia a la formación de  $\text{Hg}_2\text{S}$  y a métodos posibles para sintetizarlo<sup>445</sup> bajando la temperatura, o utilizando bases de Lewis muy blandas con azufre, la mayor parte de las opiniones considera que el compuesto simplemente no existe, y si lo hace, tiene un tiempo de vida medio tan corto que no permite interactuar con él, y mucho menos aislarlo. Es algo muy semejante a lo que ocurre con el  $\text{Hg}_2\text{O}$ , un compuesto cuya existencia sufre la misma polémica debido a una desproporción necesaria, dado que tanto el  $\text{S}^{-2}$  como el  $\text{OH}^{-1}$  reaccionan con el  $\text{Hg}^{+2}$  de forma muy intensa.

---

<sup>445</sup> Rich, R., op.cit. p. 300.

No siquiera hay constancia de que primero se forme el sulfuro de mercurio (I) para después desproporcionar con inmediatez, a través de una hipotética reacción análoga a la del mercurio (II), que es lo que argumentan quienes creen haberlo sintetizado a través de algunas de las técnicas a las que he aludido anteriormente.



A pesar de que no hay ninguna prueba de su existencia muchos científicos han utilizado el compuesto para explicar procesos específicos<sup>446</sup> que quizás hubieran sido más difíciles de interpretar recurriendo a una dismutación directa del  $\text{Hg}_2^{+2}$  con reacción del  $\text{Hg}^{+2}$  resultante con el  $\text{S}^{-2}$ , usando por tanto  $\text{HgS}$  en vez de  $\text{Hg}_2\text{S}$ . Es muy posible que muchas de estas confusiones partan de un desconocimiento a la hora de reconocer el compuesto, dado que en muchos casos los investigadores pertenecen a otras ramas de la ciencia, a veces lejos de la Inorgánica, no siendo particularmente importante para su objetivo interpretar el precipitado resultante como  $\text{HgS}$  o como  $\text{Hg}_2\text{S}$ <sup>447</sup>, cuestión indiferente por ejemplo en el artículo de la referencia.

Al  $\text{Hg}_2\text{S}$  se le ha descrito como un sólido negro e inestable que dismuta a  $\text{HgS}$  y  $\text{Hg}$ , por lo que igualmente genera precipitados de color negro. En algunos *Handbook of Química Inorgánica*<sup>448</sup> se le asigna incluso una solubilidad de  $2.8 \cdot 10^{23}$  a la temperatura de 25°C e indican que se descompone con el aumento de temperatura, por lo que no tiene una temperatura de fusión. Yo asumo en cambio que el compuesto no existe, o que más bien, el compuesto negro que se forma cuando se produce la reacción, es simplemente  $\beta\text{-HgS}$  lo que exige que la desproporción se dé antes de que se forme el hipotético  $\text{Hg}_2\text{S}$ .

A pesar de todo hay que considerar una diferencia importante entre la reacción de los sulfuros con el  $\text{Hg}_2^{+2}$  respecto a lo que ocurre cuando reaccionan con el  $\text{Hg}^{+2}$ , a pesar de que el compuesto final es  $\text{HgS}$  (cuyo color puede variar dependiendo de cuáles sean las condiciones de reacción). Cuando el  $\text{Hg}_2^{+2}$  reacciona con el  $\text{S}^{-2}$  se produce una desproporción que provoca que en el  $\text{HgS}$  formado haya  $\text{Hg}$  metálico, que en principio no se oxida, a no ser que la cantidad de sulfuro sea muy alta, permaneciendo mezclado con el precipitado. Eso es algo que no ocurre con el  $\text{Hg}^{+2}$  que precipita sin más, dando  $\text{HgS}$  que tiene un pKs tan alto que se usa para eliminar cualquier resto de mercurio que haya en el agua y almacenarlo de forma segura. Sin embargo, si en vez de  $\text{Hg}^{+2}$  tenemos  $\text{Hg}_2^{+2}$ , precipitará mercurio líquido que no estará fijado y que tenderá a evaporarse, creando un posible problema que quizás haya que resolver.

---

<sup>446</sup> Szebenyi, F., Horváth, J., Hackl, L., *Theoretical Investigation of the electrode reactions in the Hg/S/H<sub>2</sub>O ternary system and experimental verification by intermittent galvanostatic polarization*, GHDB, 37, 7-8, 1972, pp. 41-61.

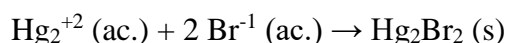
<sup>447</sup> Barawkar, D.A., Bruice, T.C., *Synthesis, biophysical properties, and nuclease resistance properties of mixed backbone oligodeoxynucleotides containing cationic internucleoside guanidinium linkages: Deoxynucleic guanidinyDNA chimeras*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 95, 1998, pp. 11047-11052, p. 11048.

<sup>448</sup> Perry, D.L., *Handbook of Inorganic Compounds*, CRC, Boca Raton, 1995, p. 257.

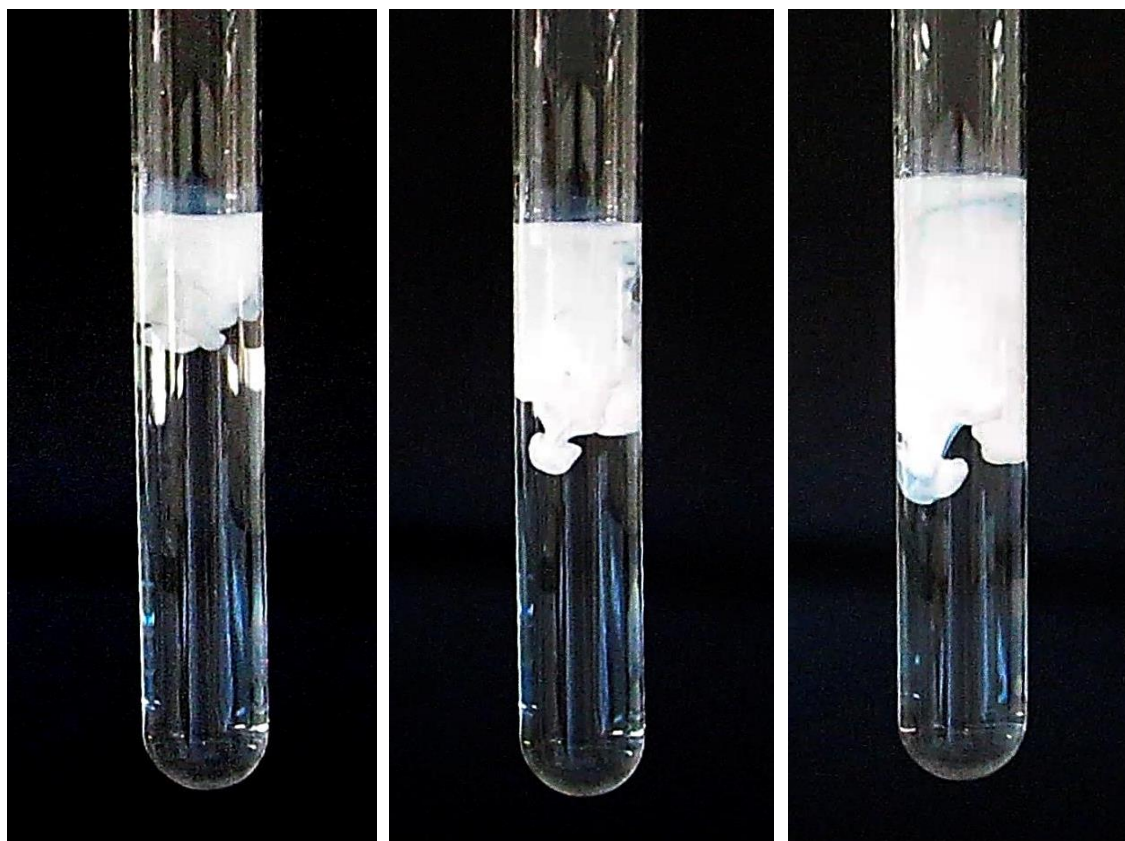


## Precipitación del Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

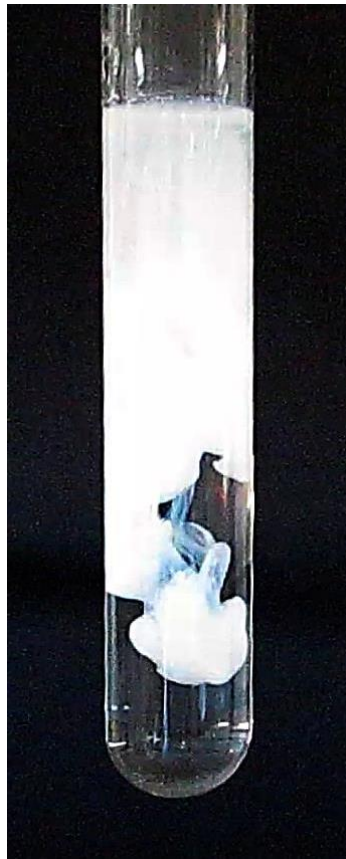
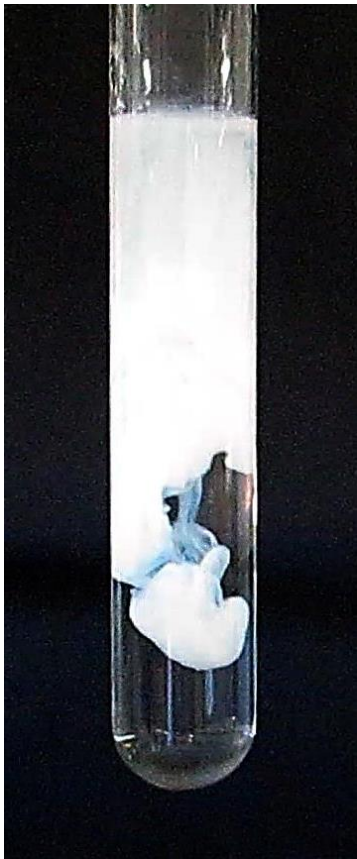
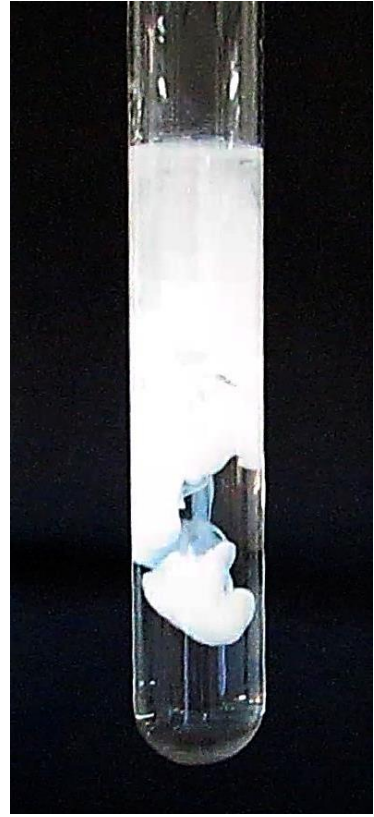
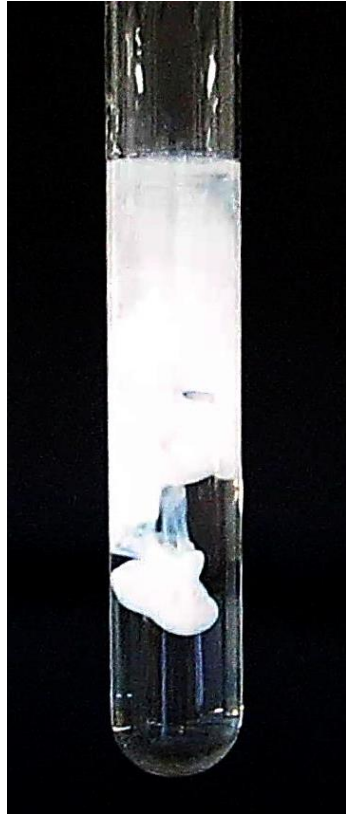
El Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> es un compuesto más insoluble que el calomelanos, de color blanco y que precipita rápidamente, según la bibliografía<sup>449</sup> dando precipitados de aspecto cristalino, aunque la proporción de bromuro utilizada, en relación a la de mercurio, parece tener influencia en la textura, que puede ser más o menos gelatinosa. Una característica particular es su intensa fluorescencia rosa, que se aprecia en la segunda tanda de fotografías. Para la precipitación voy a añadir unas gotas de la disolución de partida de Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> sobre una disolución de KBr en agua destilada, que se encuentra en el tubo de ensayo en claro exceso respecto del Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup>, de manera que el mercurio precipitará de forma cuantitativa teniendo en cuenta el alto valor de su K<sub>ps</sub>.

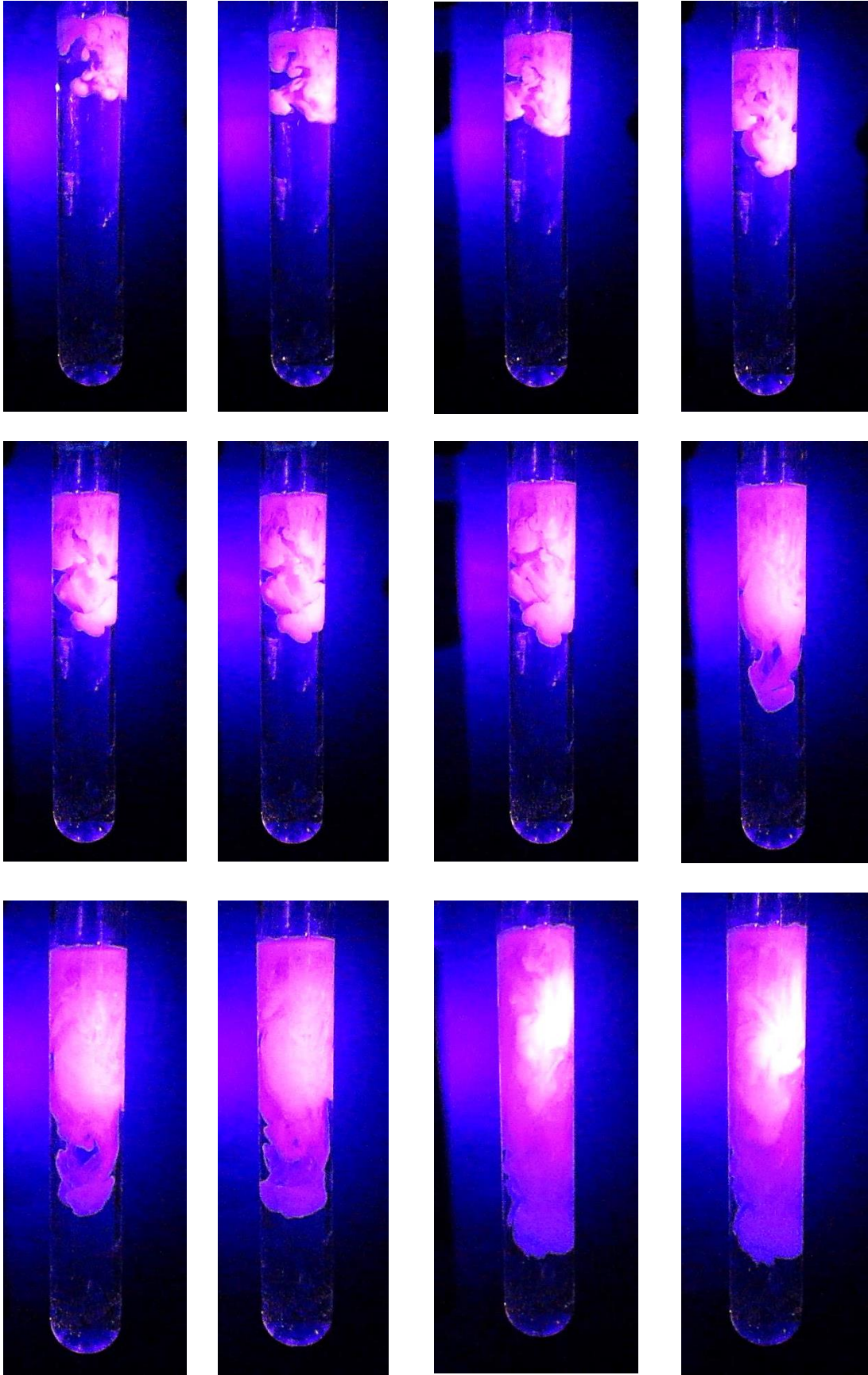


Las imágenes del proceso sirven para ver el aspecto y el color del bromuro de mercurio (I) precipitado. Se aprecia que el compuesto recién formado es bastante denso y mantiene en todo momento unos bordes definidos, pero a pesar de ello no llega al fondo del tubo hasta que no han transcurrido muchas horas, lo que nos está indicando que atrapado agua en su interior, aunque el Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> no forme hidratos.



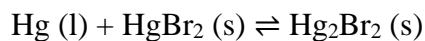
<sup>449</sup> Kozin, L.Z., Hansen, S.C., *Mercury Handbook: Chemistry, Application and Environmental Impact*, RSC Publishing, Cambridge, 2013, p. 96.



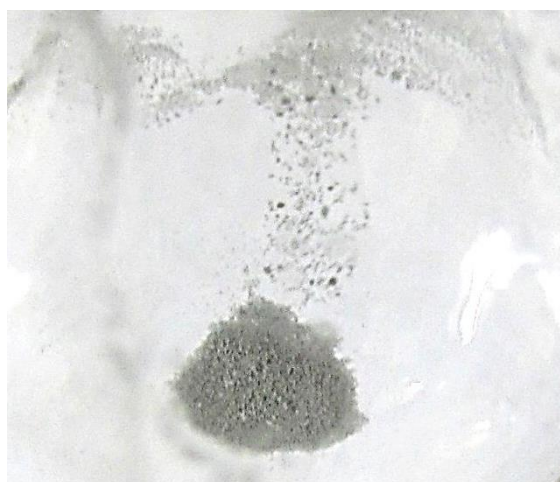


### Descomposición térmica del $\text{Hg}_2\text{Br}_2$

Una experiencia curiosa que se puede llevar a cabo con el  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  consiste en la descomposición térmica por calentamiento, que se produce en torno a los  $327^\circ\text{C}$  y que permite revertir la reacción de formación del bromuro de mercurio (I) por calentamiento del bromuro de mercurio (II) y del mercurio líquido<sup>450</sup>.



Al calentar  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  por encima de esa temperatura se descompone el compuesto de mercurio (I) dando Hg gaseoso, que no tarda nada en volver a condensarse, y  $\text{HgBr}_2$  que sublima y se va perdiendo lentamente, dejando un residuo en el tubo de ensayo que es cada vez más grisáceo, por la presencia del mercurio. Hay que tener en cuenta que el  $\text{HgBr}_2$  sublima a una temperatura de  $237^\circ\text{C}$ , por lo que a la temperatura de transición, superior a los  $350^\circ\text{C}$ , se espera que vaya escapando del tubo. En mi experimento el residuo blanco que llevo a sequedad, contiene además del  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  de partida, la sal de nitrato de potasio procedente de la mezcla de  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  y de  $\text{KBr}$  que usé para obtener el  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , y que se descompone a su vez térmicamente a partir de los  $400^\circ\text{C}$ , por lo que a medida que caliento, cada vez queda más mercurio, que a pesar de ebullición a  $357^\circ\text{C}$ , no tarda en condensarse dado que se enfría con gran rapidez. Algo que me ha llamado la atención es que no he encontrado que el  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  se haya coloreado de amarillo con la temperatura, dado que es una de sus características principales. No obstante sé que la sustancia que estoy calentando es  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , porque hice previamente la prueba de la fluorescencia y se apreciaba perfectamente ese resplandor rosa intenso tan característico del compuesto. Es posible que para observar el color amarillo hubiera que calentar a temperaturas más bajas y que al calentar directamente sobre la llama, la descomposición se produzca de forma instantánea, y el  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  pase a  $\text{HgBr}_2$ , que no se colorea de amarillo y sublima. La imagen deja poca duda acerca de la presencia del metal en el residuo final, que no calenté más para limitar en lo posible la emisión de gases tóxicos.



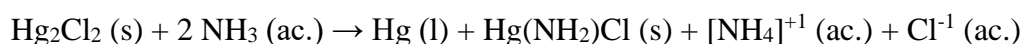
<sup>450</sup> Oppermann, H., Barta, Č., Trnka, J., *Zur thermischen Zersetzung des  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$* , ZAAC, 568, 1989, pp. 187-192.

## PRECIPITADOS PARA EL CATION DE MERCURIO (II)

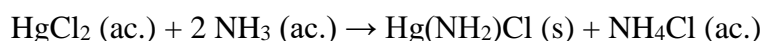
### Formación del precipitado del $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$

Una cuestión acerca de la naturaleza del precipitado es su estructura. Es una sal iónica donde el anión es el cloruro, mientras que el catión es un complejo formado por el Hg y un grupo amida  $\text{NH}_2^{-1}$ , por lo que en muchas fichas de producto se escribe como  $[\text{Hg}(\text{NH}_2)]\text{Cl}$ . El nombre IUPAC es el de cloruro de amidomercurio (II) o cloruro de azanuomercurio (II), pero es muy común el de amidocloruro de mercurio (II) y aparece así en fichas de productos propios de empresas de primera línea<sup>451</sup>.

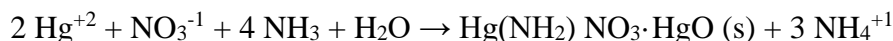
Las reacciones relacionadas con la síntesis del cloruro de amidomercurio (II) son muy interesantes porque permiten fácilmente diferenciar entre el Hg(I) y el Hg(II) en disoluciones diferentes. En este sentido, como hemos visto, el  $\text{Hg}_2^{+2}$  reacciona con los iones cloruro formando el calomel,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , un precipitado de color blanco bastante reconocible. Si sobre el  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  se añade  $\text{NH}_3$  acuoso, entonces se produce un precipitado negro formado por la descomposición del precipitado del dimercurio (I) en Hg metálico y en  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ . El cloruro de amidomercurio (II) es de color blanco, pero como precipita a la vez que el mercurio metálico, lo hace con un color negro intenso, ocasionado por la presencia del mercurio, disperso por todo el precipitado del cloruro.



Lo interesante en el caso del  $\text{Hg}^{+2}$  es que no se forma ningún precipitado con el  $\text{Cl}^{-1}$  por lo que el  $\text{HgCl}_2$  sigue en disolución tal cual, pero al añadir el amoníaco se forma el cloruro de amidomercurio (II) sin que obviamente desproporcione el catión divalente, por lo que no aparece el mercurio metálico y el precipitado exhibe entonces su color verdadero, blanco intenso. El amoníaco dismuta a amiduro y a amonio:



Hay que tener en cuenta que con el grupo nitrato presente puede darse también la siguiente reacción, que competiría con la otra, aunque en este caso en menor medida:



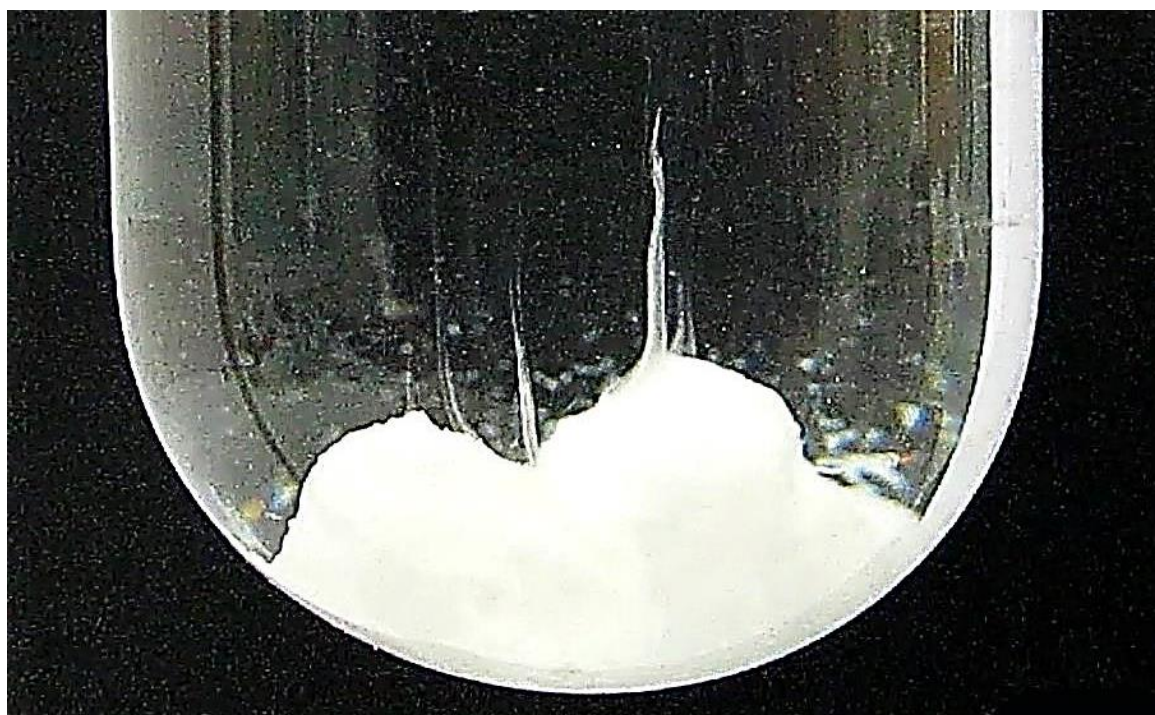
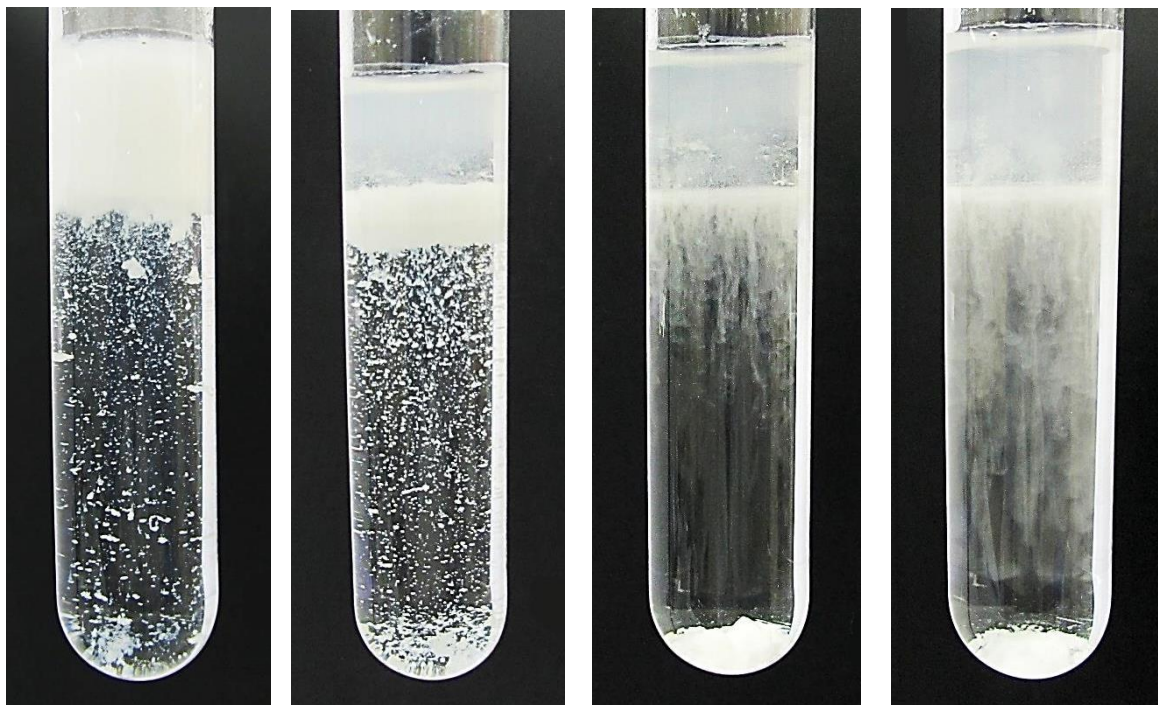
Si hay un exceso de amoníaco y cloruro amónico en el medio el precipitado no se forma, y en el caso de formarse se redisuelve parcialmente<sup>452</sup>, pudiendo ocasionar geles o estructuras más o menos coloidales que tardan en resolverse, permaneciendo durante horas en el agua de precipitación.

Por su parte el cloruro de mercurio (II) es completamente soluble en agua, por lo que no precipita, al contrario de lo que ocurriría con el cloruro de mercurio (I), el  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Para este experimento disolveré en un tubo de ensayo una punta de espátula de NaCl

<sup>451</sup> <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/sial/10005>

<sup>452</sup> Burriel, F., op.cit. p. 443.

con agua destilada, y después añadiré unas gotas de la disolución ácida de  $\text{Hg}^{+2}$ . Comprobaremos que no se forma el precipitado blanco, lo que es indicativo de que no hay nada de dimercurio (I) en el medio. Una vez hecho esto dispensaré unas gotas de amoniaco directamente al tubo y veremos que se nos forma un precipitado de color blanco, el cloruro de amidomercurio (II)<sup>453</sup>. Se puede seguir este proceso en las fotografías de estas series.



---

<sup>453</sup> Burriel, F., op.cit. p. 443.



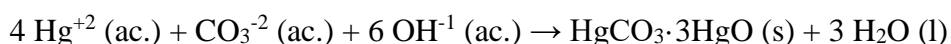
Se ve muy bien la facilidad con la que este precipitado utiliza una estructura ya establecida para crecer, formando largos hilos que recuerdan a las estalagmitas. A partir de esas estructuras conecta las nuevas piezas del precipitado, lo que hace que en determinados periodos de la precipitación surjan más estalactitas y estalagmitas que acaban desplomándose. En la parte superior se aprecia una franja de aspecto gelatinoso que seguramente se corresponde con el  $[\text{Hg}(\text{NH}_2)]\text{Cl}$  en unas condiciones más extremas de precipitación, dado que es donde hay una mayor concentración de nitratos y amonio, pues es la zona de recepción del  $\text{Hg}^{+2}$ . Se parece a los hidróxidos polihidratados de otros metales y uno podría pensar en el  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  si no fuera porque es soluble.

### Reacción de precipitación del $\text{Hg}^{+2}$ con el carbonato

El  $\text{HgCO}_3 \cdot 3\text{HgO}$  es un sólido de color pardo rojizo o marrón que se forma al añadir carbonato en presencia del mercurio (II). No existe por tanto el  $\text{HgCO}_3$  puro, sino un carbonato básico. Dada la naturaleza del ión carbonato, que en medio ácido se protona y se descompone, saliendo del sistema como  $\text{CO}_2$  gaseoso, la reacción de precipitación tendría que hacerse en una disolución neutra o alcalina, pero hay que recordar que el  $\text{Hg}^{+2}$  reacciona rápidamente con los grupos hidroxilos, formando  $\text{HgO}$  de color amarillo vivo, por lo que ambas reacciones de precipitación competirán. En particular los valores de pKs para el  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  y  $\text{HgCO}_3$  son 25.6, 23.7 y 16 respectivamente<sup>454</sup>, por lo que al añadir carbonato de sodio a una disolución neutra o alcalina, además de precipitar el carbonato de mercurio (II) va a precipitar el óxido.

Hay que tener en cuenta que si el mercurio está complejado no va a formar el carbonato y como consecuencia permanecerá en disolución<sup>455</sup>. Estos precipitados de  $\text{HgCO}_3 \cdot 3\text{HgO}$  se descomponen con la temperatura con gran facilidad dando el óxido de mercurio (II) y liberando  $\text{CO}_2$  gaseoso.

Como el carbonato y el óxido de mercurio (II) van a precipitar a la vez y yo parto de una disolución ácida de  $\text{Hg}^{+2}$  (que está en ácido nítrico), voy a disolver dos puntas de espátula de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en agua destilada, lo que alcaliniza la disolución y hará que al dispensar las gotas de la disolución del mercurio, burbujee ostensiblemente por el  $\text{CO}_2$  liberado. En este sentido hay que obrar con cautela y dejar caer la disolución del metal solo de gota en gota porque hay una reacción ácido-base paralela a las reacciones de precipitación del óxido y del carbonato. Pero a pesar de eso la reacción de precipitación es muy rápida y se produce sin que el precipitado se destruya por el ácido de la disolución que acompaña al metal, al menos no lo hace de forma completa, y el sólido recién formado es denso y se extiende rápidamente por todo el tubo, en forma de hilachos que no tardan en cubrir por completo las aguas madres.

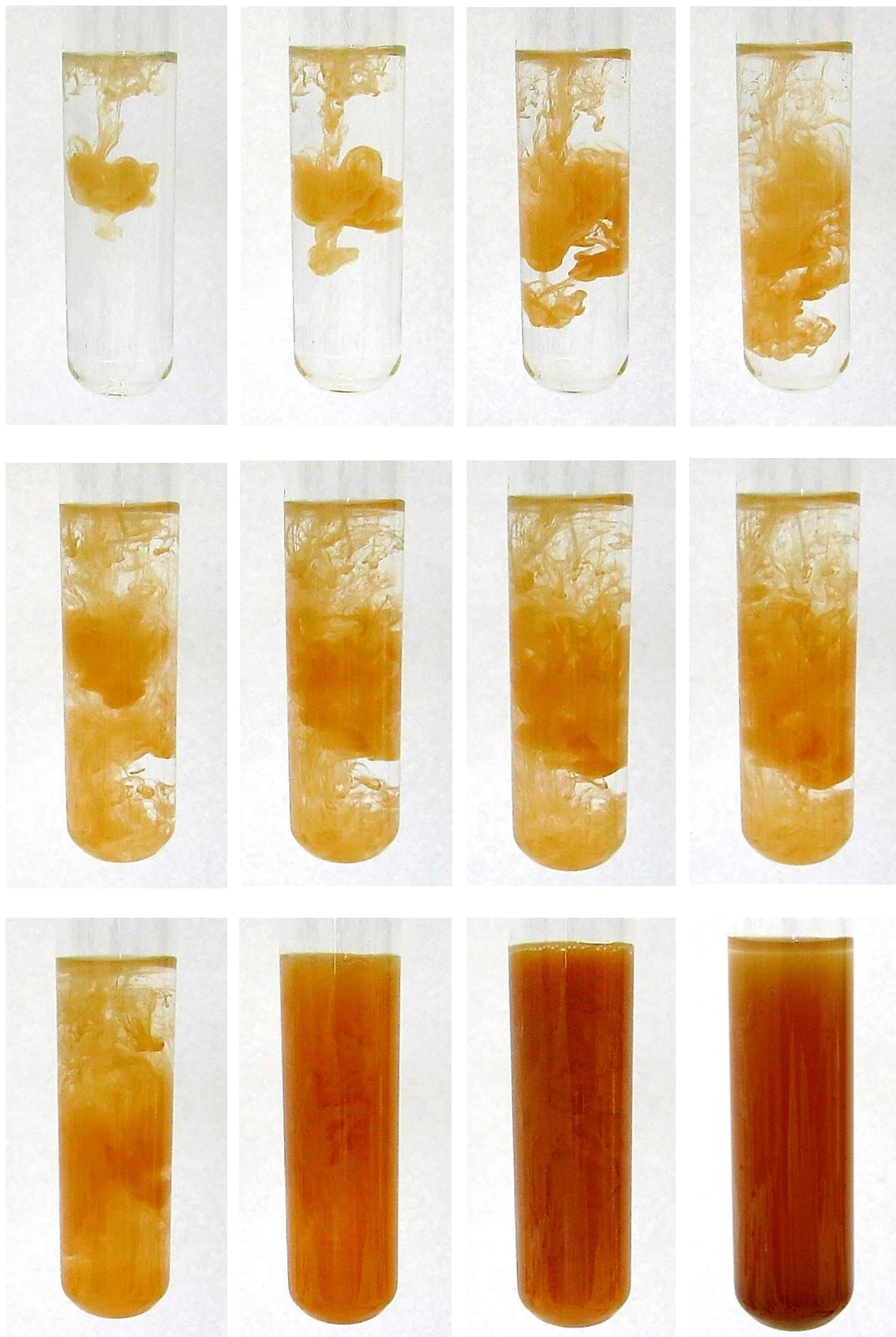


<sup>454</sup> Bolt, G.H., de Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B., de Strooper, E.B.A., *Interactions at the Soil Colloid: Soil Solution Interface*, Springer-Science, Dordrecht, 1991, p. 305.

<sup>455</sup> Burriel, F., op.cit. p. 444.



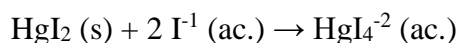
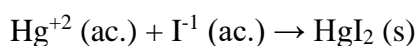
Las imágenes del proceso permiten hacernos una idea de cómo se produce y de cuál es el color aproximado del carbonato básico de mercurio (II).





### **Precipitación del $\text{Hg}^{+2}$ con el anión yoduro**

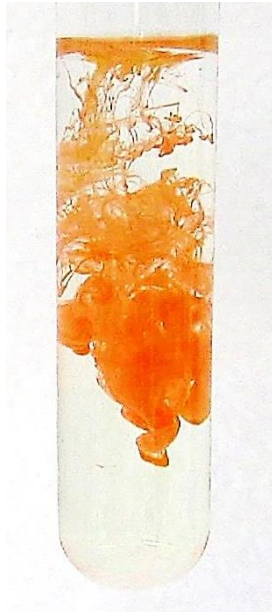
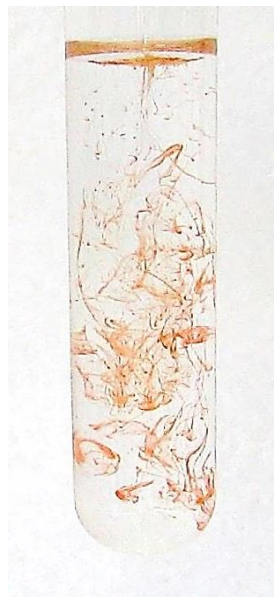
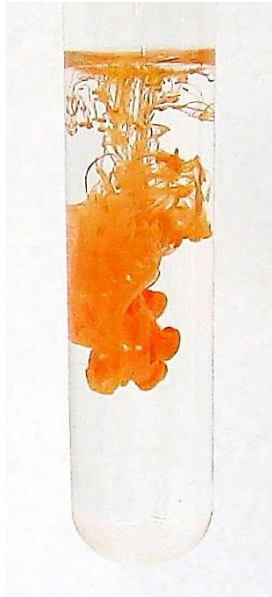
Este precipitado tiene uno de los colores más bonitos de todos los que presenta el mercurio. Es un precipitado rojo vivo, algo anaranjado, y que se forma rápidamente, extendiéndose por toda la disolución desde el primer instante en forma de nube densa y con las superficies de la interfaz bastante definidas. El  $\text{HgI}_2$  que precipita puede redisolverse si el yoduro está en exceso en la disolución, formando aniones complejos como el  $[\text{HgI}_4]^{-2}$  que tienen una gran importancia analítica, por ejemplo para impedir que el  $\text{Hg}^{+2}$  precipite cuando no se desea, o para usarlo en el reactivo de Nessler<sup>456</sup>.



La precipitación del  $\text{HgI}_2$  desplaza incluso a otras reacciones con las que podría competir, como son la precipitación del  $\text{HgO}$  o  $\text{HgCO}_3$  en medios alcalino, debido a la gran afinidad que tiene el mercurio por el yoduro, explicable por ser iones blandos, en el sentido de Pearson, algo que está muy relacionado con el hecho de que junto a los complejos con el tiocianato, no precipite con el carbonato. Podemos ver algunas imágenes de la precipitación del  $\text{HgI}_2$  donde se aprecia muy bien cómo el precipitado se redisuelve hasta que la concentración de yoduro deja de estar en exceso, permaneciendo entonces el diyoduro de mercurio como un precipitado de color rojo anaranjado.

---

<sup>456</sup> Burriel, F., op.cit. p. 445.

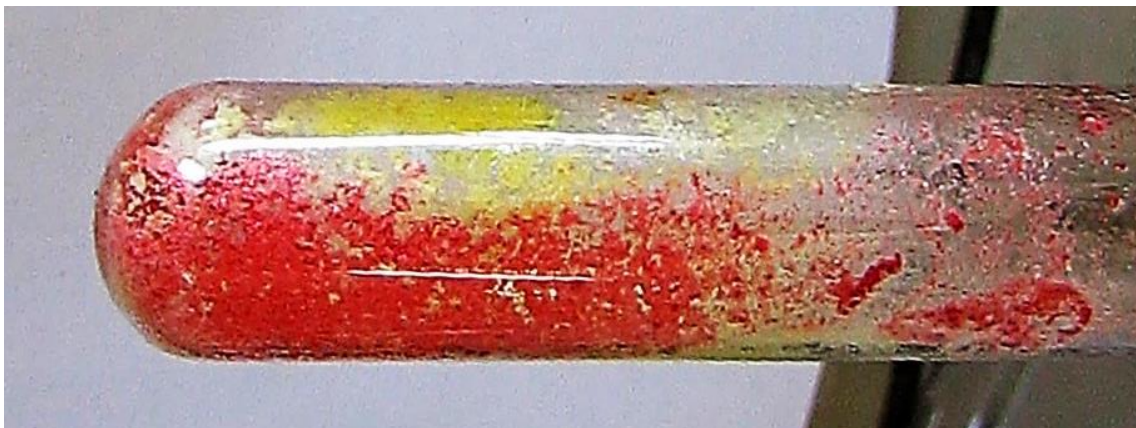


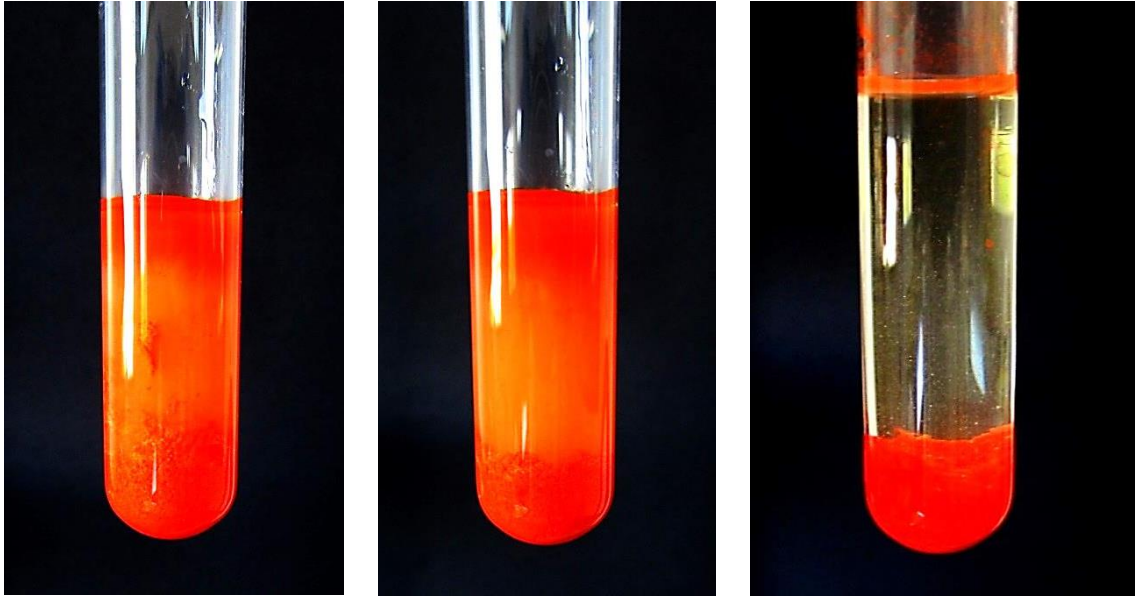






Esta imagen se corresponde con el precipitado del tubo, extraído y dejado secar en un vidrio de reloj. Se aprecia su carácter cristalino y su intenso color rojo que se acentúa una vez seco. No obstante, como ya sabemos, el  $\text{HgI}_2$  se vuelve amarillo al aumentar la temperatura, por lo que basta calentar para comprobar el cambio de estructura pasando de la  $\alpha\text{-HgI}_2$ , que es tetragonal, a la amarilla  $\beta\text{-HgI}_2$ , que es ortorrómbica.





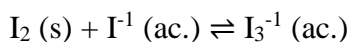
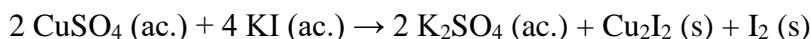


### *Formación del $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$*

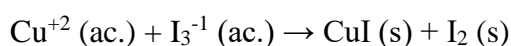
A modo de ejemplo de las sales que forma el anión tetrayodomercuriato (II), voy a elaborar el compuesto que tiene al cobre (I) como contracción. La síntesis de esta sal requiere que previamente se haya obtenido el yoduro de cobre (I), un compuesto de color blanco e insoluble, pero que se ve de color beige a causa de la especie  $\text{I}_3^{-1}$  que se forma al haber exceso de yoduro en el medio, y que tiene un característico color marrón. El  $\text{CuI}$  puede obtenerse fácilmente a través de la reacción entre el  $\text{Cu}^{+2}$  y el  $\text{I}^{-1}$ , donde el cobre se reduce a  $\text{Cu}^{+1}$  mientras que el  $\text{I}^{-1}$  se oxida a  $\text{I}_2$ , que permanece en el líquido como triyoduro, coloreándolo todo de un tinte que oscila entre el amarillo y el pardo anaranjado, como ya he dicho antes, alterando el color con el que se ve el  $\text{CuI}$  resultante. Es una reacción de óxido-reducción inmediata que va acompañada de una precipitación que favorece que la reacción se complete. La reacción es tan exhaustiva que sirve para medir la cantidad de cobre existente mediante una yodometría,



pudiéndose titular el yodo que se ha formado con tiosulfato de sodio, lo que nos da indirectamente la cantidad de cobre que había en la disolución inicial<sup>457</sup>. Para que esta yodometría sea correcta no obstante, hay que evitar que el I<sub>2</sub> se absorba en la superficie del Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub> formado, por lo que se trata con un poco de KSCN.



En las imágenes podemos ver todas las interesantes fases de la precipitación del CuI, que hice usando KI en exceso sobre las cantidades estequiométricas. Si se quiere que el yoduro de cobre (I) esté puro y adquiriera un color blanco, hay que lavarlo con agua destilada<sup>458</sup>, aunque a mí no me preocupaba particularmente que estuviera puro. En el tubo de ensayo puse una disolución saturada de KI, sobre la que fui añadiendo la disolución de CuSO<sub>4</sub> (en torno a unos 0.3g disueltos en el tubo de ensayo). Nada más echar unas gotas de la disolución de Cu<sup>+2</sup> comenzó a formarse el CuI en forma de precipitado denso, que se fue lentamente al fondo, mientras que la disolución acuosa se coloreaba de un tono marrón rojizo que solo mostró su bonito color cuando el precipitado terminó de bajar y las aguas madres con el I<sub>3</sub><sup>-1</sup> se quedaron transparentes. El I<sub>2</sub> que se libera formó rápidamente el I<sub>3</sub><sup>-1</sup>, en tal cantidad que, a pesar de que seguí echando Cu<sup>+2</sup>, permaneció en disolución suficiente cantidad como para teñir el agua. Tuve que retirar la mitad de las aguas madres para poder seguir añadiendo Cu<sup>+2</sup> porque el tubo se había llenado hasta la boca. Solo entonces el I<sub>3</sub><sup>-1</sup> remanente se descompuso para formar CuI y de esa manera la disolución volvió a ser incolora, tras la turbidez del principio por el precipitado de CuI. Sin embargo, una vez en el fondo, el agua recobró la transparencia. Entonces fue cuando añadí la disolución de Hg<sup>+2</sup>, tornándose rojo el precipitado, de arriba a abajo, lentamente, hasta que finalmente tuve que sacudirlo un poco para que se completara la reacción de formación del Cu<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>].

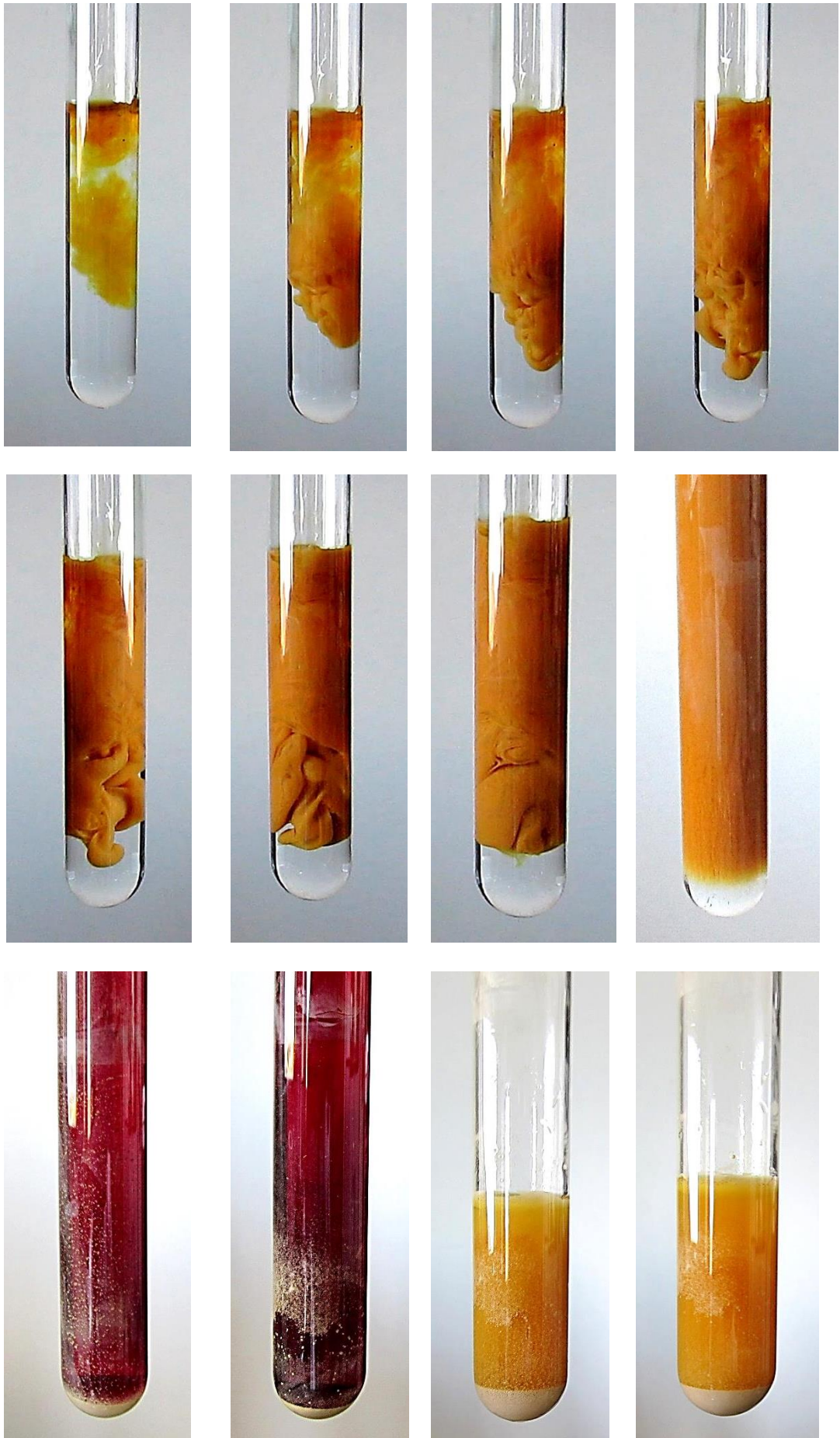


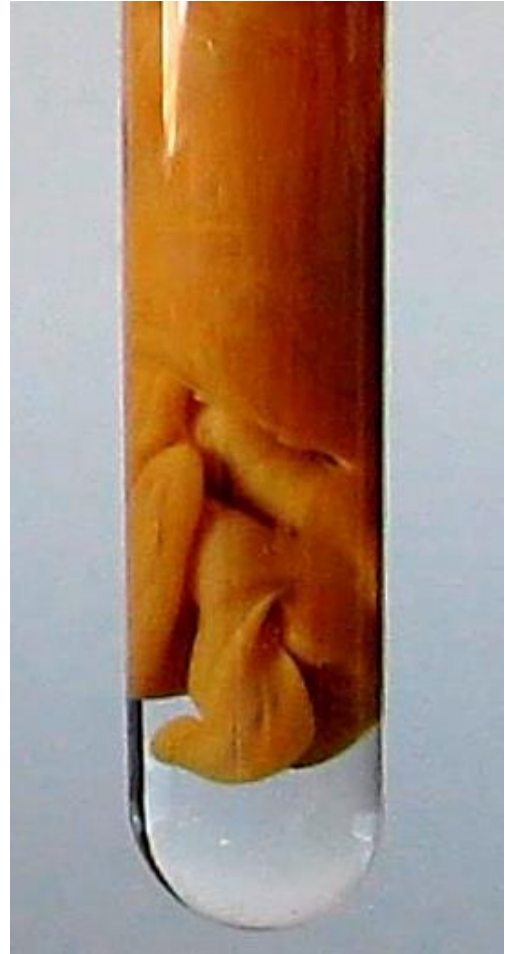
Si se presta atención a las imágenes, se pueden ver los puntos negros del I<sub>2</sub> sólido sobre el precipitado de color beige claro, debido a su insolubilidad en agua, a medida que deja de estar formando el aducto I<sub>3</sub><sup>-1</sup> y precipita como I<sub>2</sub>.



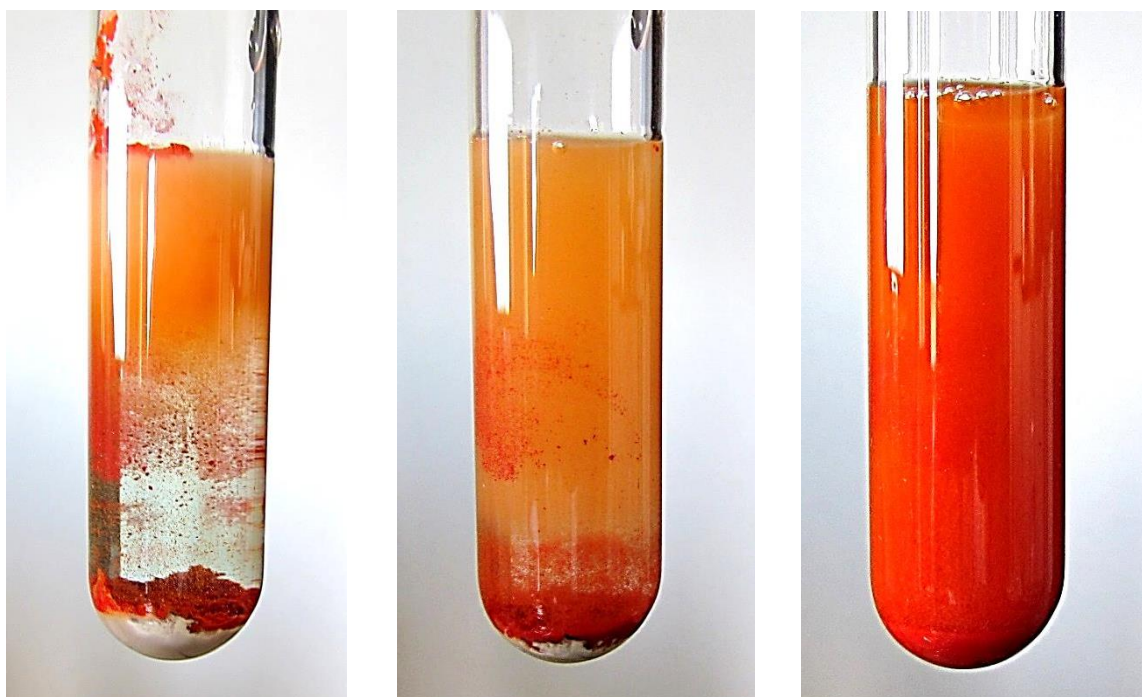
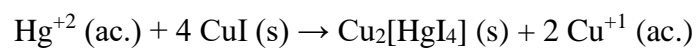
<sup>457</sup> Ahluwalia, V.K., Dhingra, S., *College Practical Chemistry, Universities Press*, Nueva Delhi, 2005, p. 73.

<sup>458</sup> Burriel, F., op.cit. p. 448.



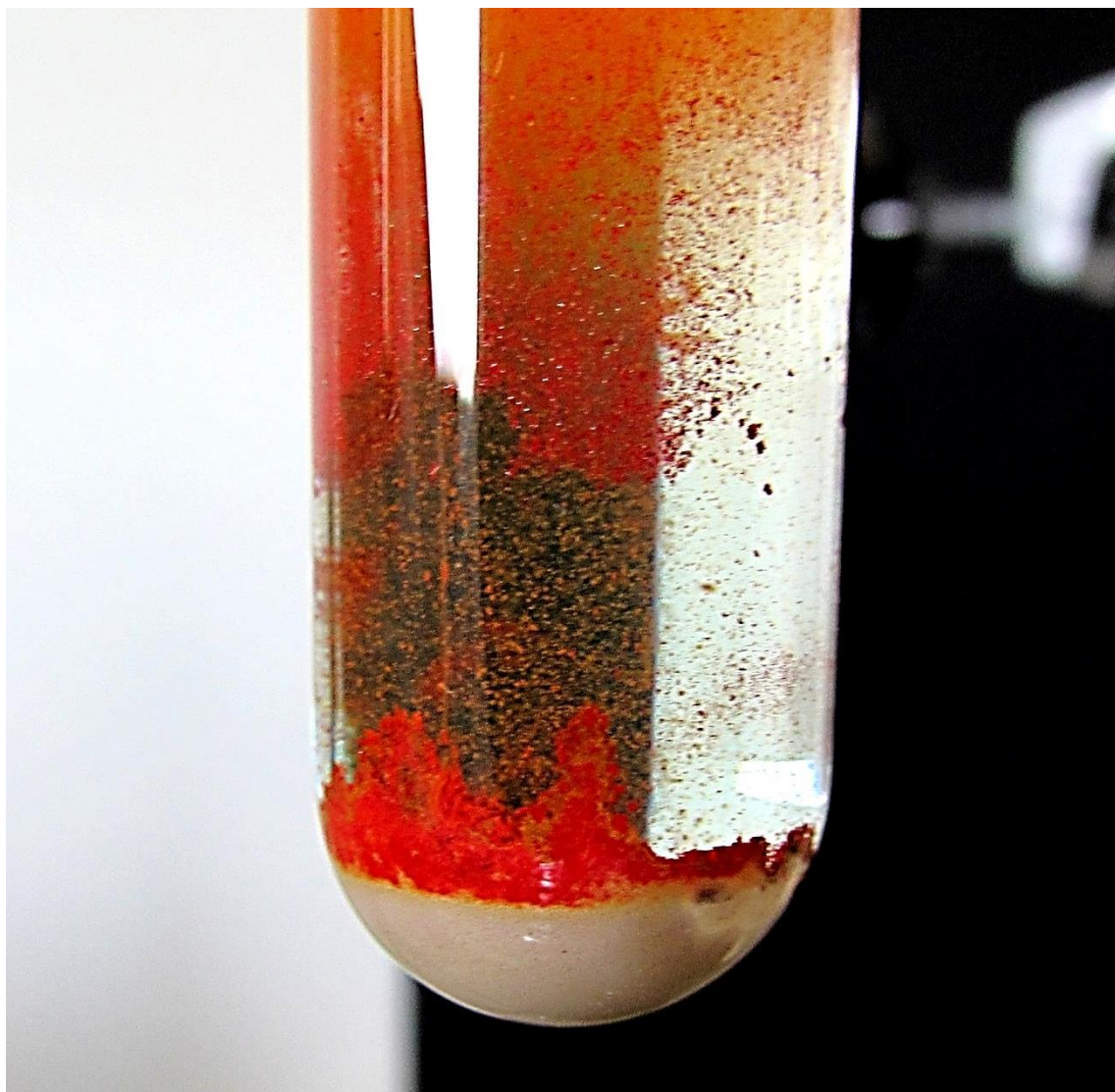


La secuencia con la adición del  $\text{Hg}^{+2}$  es verdaderamente bonita por sus contrastes de color entre los diferentes compuestos. El  $\text{Hg}^{+2}$  reacciona con el  $\text{CuI}$  que está precipitado en el fondo y forma el  $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$  de color rojo intenso, desplazando a dos cationes de  $\text{Cu}^{+1}$  a la disolución que formarán complejos con yoduros de la disolución<sup>459</sup>.



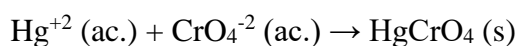
<sup>459</sup> Burriel, F., op.cit. p. 448.

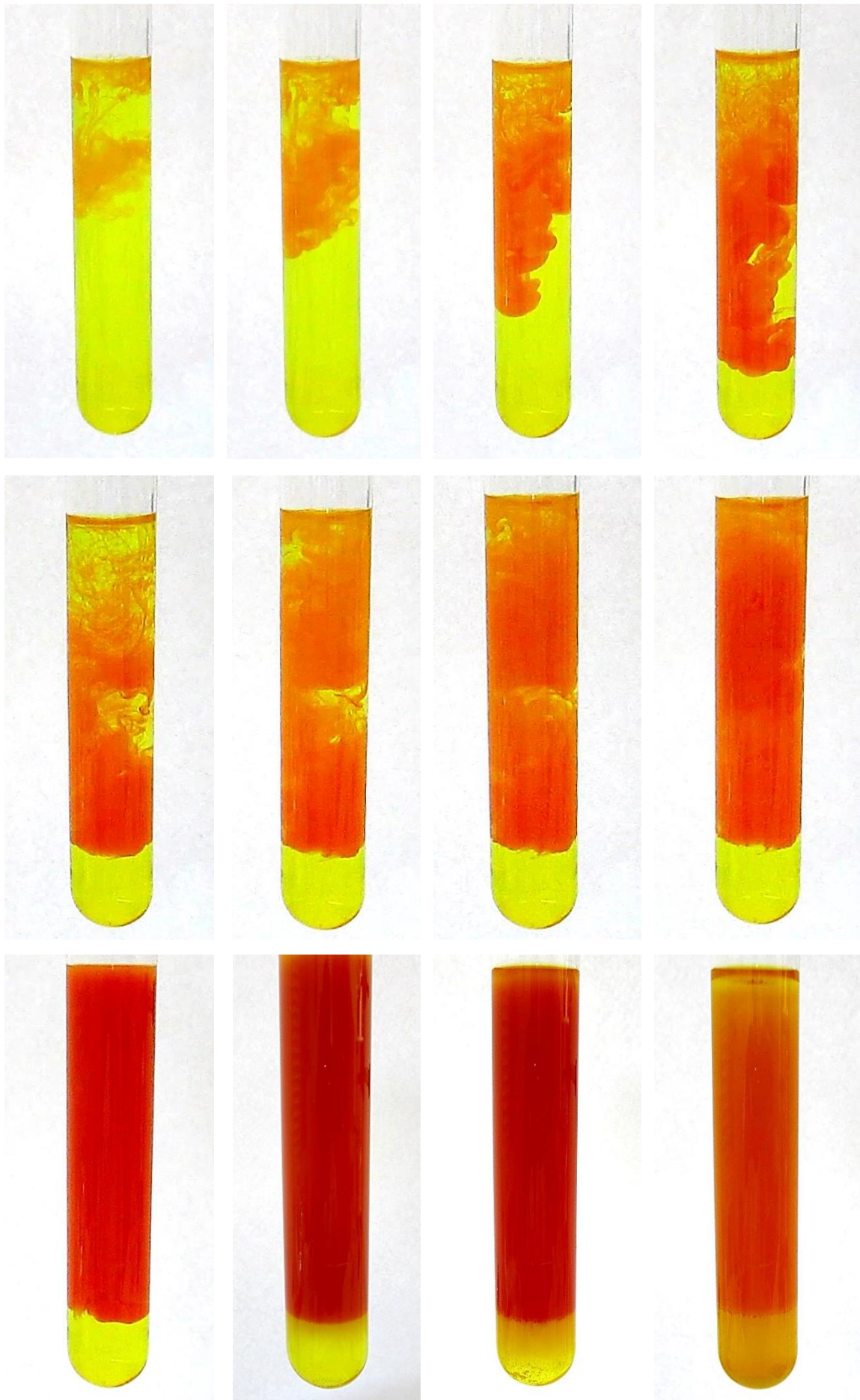




### Precipitación del $\text{HgCrO}_4$

Como ocurría con el  $\text{Hg}_2^{+2}$  que formaba el cromato de mercurio (I) de color rojo, el  $\text{Hg}^{+2}$  precipita con el  $\text{CrO}_4^{-2}$  dando compuestos de color rojo intenso de gran belleza, aunque también pueden ser de color amarillo. Esta precipitación se suele llevar a cabo en medio neutro o ligeramente básico, para aumentar la concentración de cromato sobre la de dicromato, que se ve favorecida por la acidez del medio. Para llevar a cabo la reacción en el laboratorio se disuelve una punta de espátula de dicromato potásico en un tubo de ensayo con agua destilada y se añaden dos o tres bolitas de sosa para que la especie cromato sea la mayoritaria, lo que se reconoce con facilidad por el color amarillo de la disolución, frente al naranja del dicromato. Sobre esta disolución se echan unas gotas del  $\text{Hg}^{+2}$  que está disuelto en medio ácido nítrico. La reacción de precipitación es la siguiente:











El precipitado de color claro que se acumula en el fondo es  $\text{HgCrO}_4$  que sabemos puede tener varios colores como son el amarillo, el naranja o el naranja oscuro, según la forma en la que se haya obtenido<sup>460</sup>.

### **Reacción de precipitación con el grupo fosfato**

El hecho de que los aniones del ácido fosfórico participen en equilibrios que rigen según los diferentes valores de pH del medio hace que sean dos los posibles fosfatos de mercurio (II) que nos podemos encontrar partiendo del ácido fosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como fuente de aniones, el  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$  y el  $\text{HgHPO}_4$ . De los dos, es el primero el que se forma de manera mayoritaria<sup>461</sup> y aquel que yo quiero precipitar o particularmente visualizar en el tubo. El fosfato de mercurio (II) es un precipitado blanco en el que la estructura real es la de una red tridimensional de enlaces  $-\text{Hg}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{Hg}-$ , con el fósforo unido adicionalmente a otros dos oxígenos, que forman parte de otras cadenas. En este sentido el compuesto se podría definir como  $[\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2]_n$  para remarcar su estructura polimérica o reticular, pero bien alejado del concepto iónico que en un principio se concibe para muchos de los fosfatos de los metales de la tabla

---

<sup>460</sup> Stöger, B., Weil, M., *Hydrothermal Crystal Growth and Crystal Structures of the Mercury (II) Chromates (VI)  $\alpha$   $\text{HgCrO}_4$ ,  $\beta$   $\text{HgCrO}_4$  and  $\text{HgCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$* , *Z. Naturforsch.*, 61b, 2006, p.709.

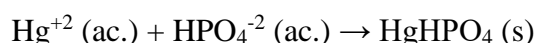
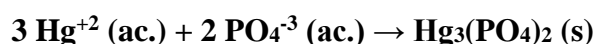
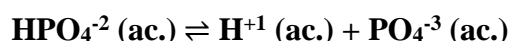
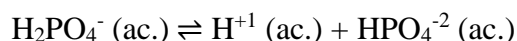
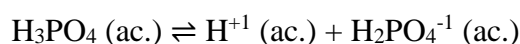
<sup>461</sup> Wagh, A.S., Singh, D., Young Jeong, S., *Mercury stabilization in chemically bonded phosphate ceramics*, 2000, p.2

[https://www.researchgate.net/publication/228745765\\_Mercury\\_stabilization\\_in\\_chemically\\_bonded\\_phosphate\\_ceramics](https://www.researchgate.net/publication/228745765_Mercury_stabilization_in_chemically_bonded_phosphate_ceramics)

periódica, pero que aquí no es muy adecuado por la covalencia del mercurio<sup>462</sup>. Es por tanto un compuesto condensado de fosfatos, al que algunos textos denominan polifosfato de mercurio (II). Es de color blanco e insoluble, y se forma con el grupo fosfato del ácido poliprótico precipitando antes que el resto de posibles derivados de fosfato, por su bajo producto de solubilidad.

Como las diferentes especies desprotonadas del ácido están relacionadas mediante equilibrios ácido-base, el  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$  se podría formar sin ni siquiera añadir una base a la disolución de partida, hecha con ácido fosfórico y agua destilada a volúmenes iguales. No obstante yo añadiré unas cuantas bolitas de NaOH al tubo de ensayo, sin agitar, para que el ácido que esté en contacto con la base desprotona por completo y se acelere la aparición del precipitado blanquecino, que permanecerá en suspensión durante unas dos horas antes de caer al fondo del tubo definitivamente. Curiosamente la reacción entre la sosa y la disolución ácida no es vigorosa, quizás a causa de que el recubrimiento de HgO amarillo que se forma sobre las bolitas de sosa deja menos superficie de contacto entre el ácido y la base de lo habitual, pero también porque parece que dificulta la disolución de la sosa, lo que ralentiza la aparición del anión  $\text{PO}_4^{-3}$  y por tanto la precipitación del  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$ , que no es inmediata, sobre todo si se compara con la forma instantánea de precipitar de otros aniones.

Las reacciones que se van a producir en el tubo de ensayo son las siguientes:



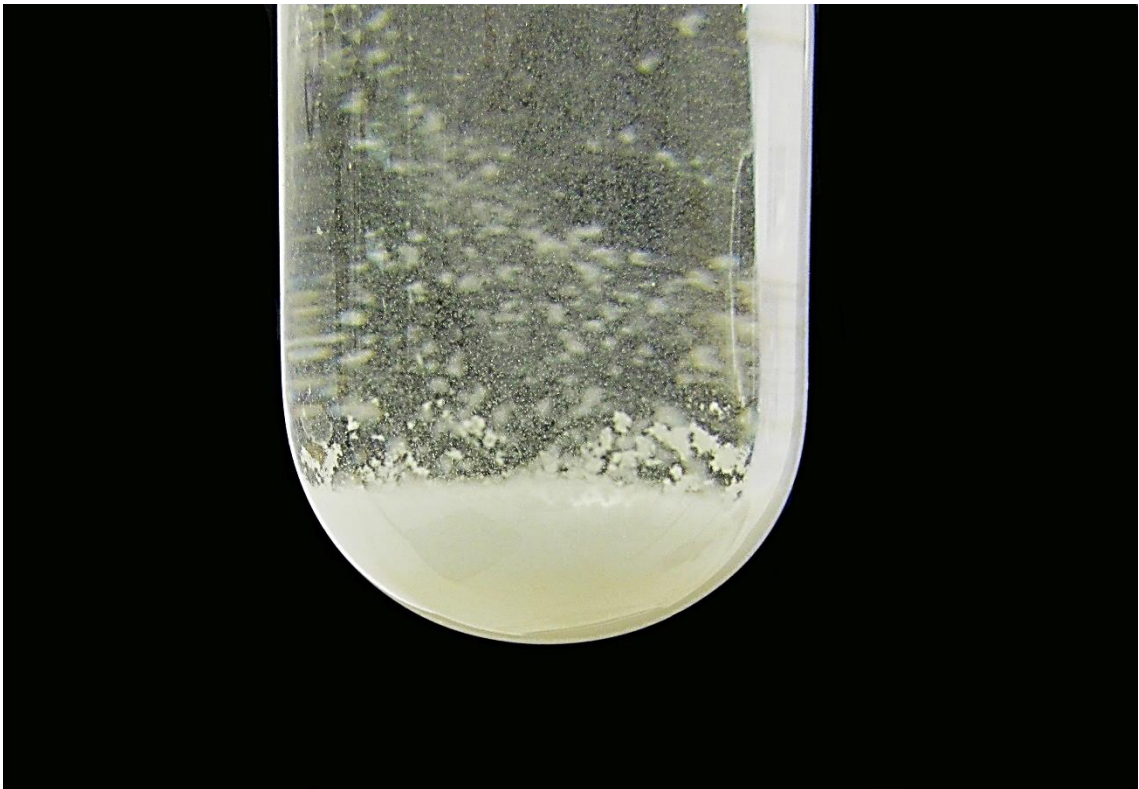
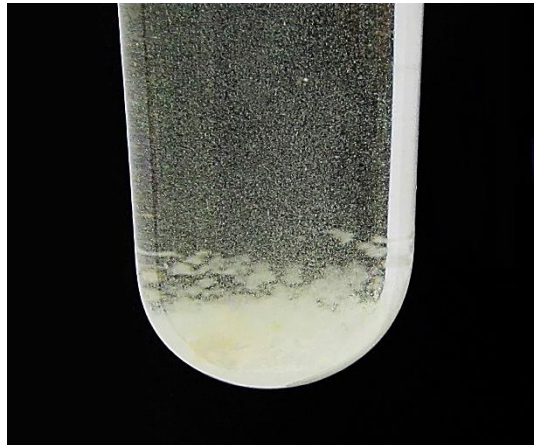
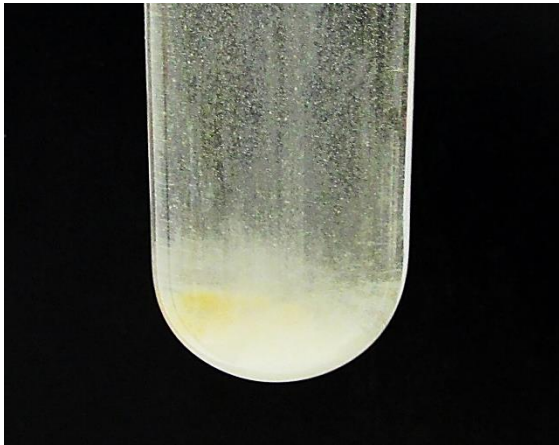
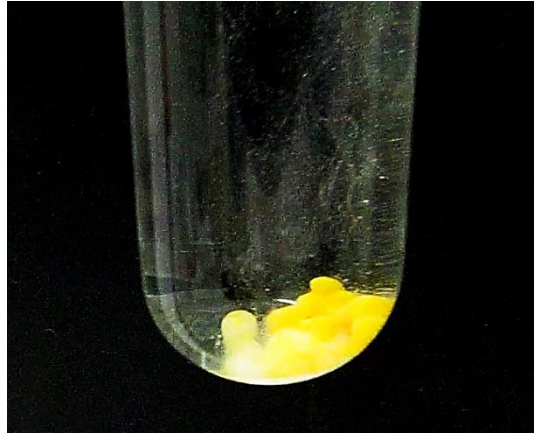
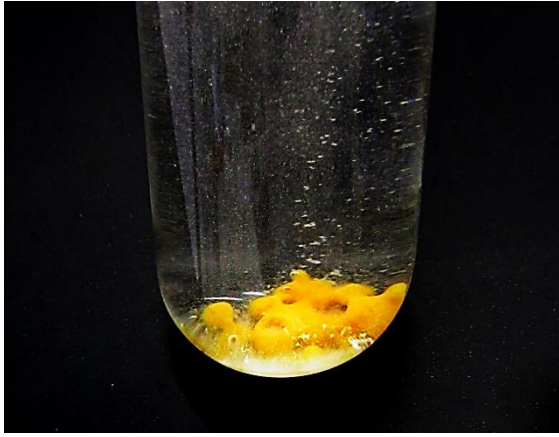
De entre las cuales solo las dos en negrita se van a producir de forma mayoritaria, tanto por el pH de la disolución como por el producto de solubilidad<sup>463</sup> del fosfato,  $7.9 \cdot 10^{-46}$ , frente al del hidrogenofosfato,  $7.9 \cdot 10^{-14}$ . De cualquier forma, el  $\text{HgHPO}_4$  también es un compuesto blanco que forma cadenas infinitas a través de los átomos de oxígeno<sup>464</sup>, manteniendo en este sentido cierto grado de semejanza con las cadenas del fosfato, por lo que su minoritaria precipitación no va a afectar lo que vamos a ver en las fotografías correspondientes al proceso.

<sup>462</sup> Aurivillius, K., Arne Nilsson, B., *The cristal structure of mercury(II)phosphate,  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$* , *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd. 141, 1975, pp.1-2.

<https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.582.3011&rep=rep1&type=pdf>

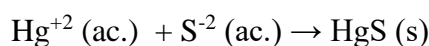
<sup>463</sup> Wagh, A.S., Singh, D., Young Jeong, S., op.cit. p.3.

<sup>464</sup> Dubler, E., Beck, L., Linowsky, L., Jameson, G., *Structure of mercury(II) hydrogenphosphate*, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 37, 1981, pp.2214-2217. doi:10.1107/S0567740881008418.



## Precipitación del sulfuro de mercurio (II)

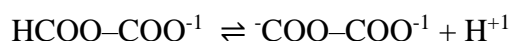
Al igual que ya hice con el HgS procedente de la reacción entre el  $\text{Hg}_2^{+2}$  y el  $\text{H}_2\text{S}$  en medio básico, no voy a tratar aquí este importantísimo precipitado, debido a que tiene un apartado propio más adelante. La reacción entre el mercurio (II) y el sulfuro es una de las reacciones más importantes e históricas del mercurio, porque constituye la vía húmeda para obtener el bermellón. En este caso no se produce ninguna desproporción, al partir de  $\text{Hg}^{+2}$ , y el producto principal es el  $\beta\text{-HgS}$  de color negro.



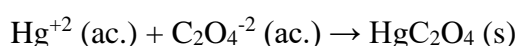
Esta reacción se puede realizar bajo condiciones diferentes de basicidad y con polisulfuros, así como a mayor temperatura, para tratar de obtener la variante  $\alpha\text{-HgS}$  de color rojo sangre y que es la que tradicionalmente ha sido de interés comercial.

## Formación del oxalato de mercurio (II)

La precipitación del  $\text{HgC}_2\text{O}_4$  se produce de forma inmediata a partir del ácido oxálico, sin que se requiera aumentar el pH de la disolución de partida para forzar a que el ácido débil disocie en mayor proporción. De hecho su primera constante de acidez es 1,25 y por tanto no es tan baja como la de la mayoría de los ácidos orgánicos, mientras que la segunda, de 4,3, es lo suficientemente alta como para que el número de  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$  sea bastante para precipitar con el mercurio (II). Las reacciones ácido-base son:



La reacción de formación del precipitado a partir del oxalato es:

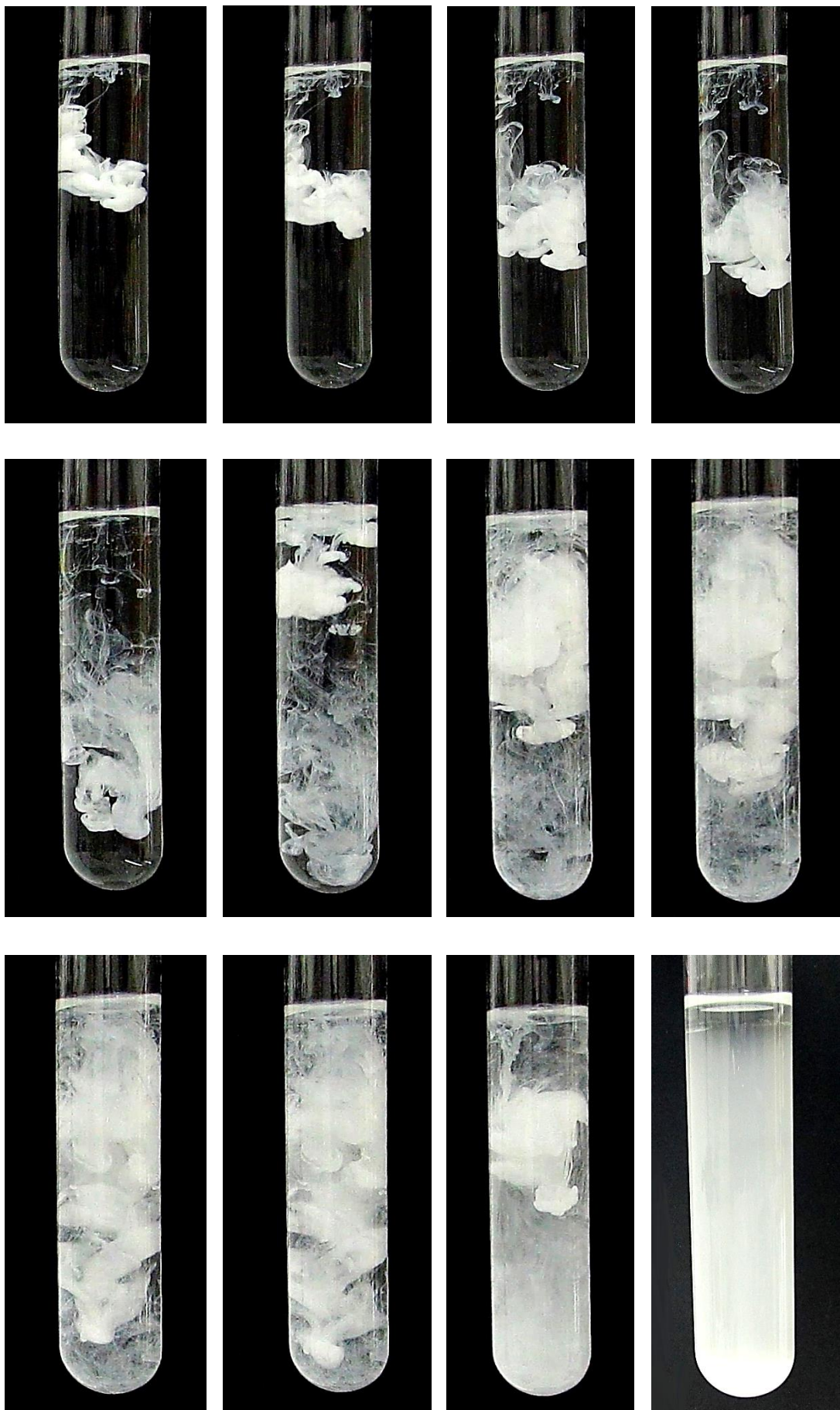


Es curioso considerar que el mercurio (II) del  $\text{HgC}_2\text{O}_4$  puede ser oxidado por la luz a mercurio (I), a causa de la fotólisis del oxalato en radicales hidropéroxilos  $\text{HO}_2$ . En este sentido podría ayudar a explicar el hecho de que aparezcan derivados propios del mercurio monovalente en las disoluciones del mercurio divalente siempre que el oxalato se encuentre formando parte del medio<sup>465</sup>.

Para llevar a cabo la prueba he disuelto dos puntas de espátula de ácido oxálico en un tubo de ensayo con agua destilada, y sobre ella he añadido unas gotas de la disolución con el  $\text{Hg}^{+2}$ . La reacción se produce de manera instantánea, con la formación de un precipitado blanco bastante denso, que cubre rápidamente el interior del tubo para ir cayendo lentamente al fondo del tubo, tras unas cuantas horas manteniéndose parcialmente en suspensión. Vemos la reacción de precipitación en imágenes:

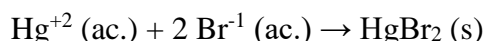
---

<sup>465</sup> Pehkonen, S.O., Che-Jen Lin, *Aqueous Photochemistry of Mercury with Organic Acids*, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1998, 48, 2, p.144-150, DOI: 10.1080/10473289.1998.10463661



## Precipitación del bromuro de mercurio (II)

La precipitación del  $\text{HgBr}_2$  es singularmente bonita por la cristalinidad que se ve del precipitado, a medida que se forma, y que se acrecienta si se calienta. El precipitado es blanco, pero el color tiene un tono amarillo muy pálido que se aprecia perfectamente a la luz del día. Los equilibrios en los que participa el  $\text{HgBr}_2$  son complejos, pero el producto mayoritario es el  $\text{HgBr}_2$  que se percibe desde el principio en forma de cristal incoloro, delicado y con unos visos metálicos que se aprecian mejor a medida que los cristales crecen y se definen.



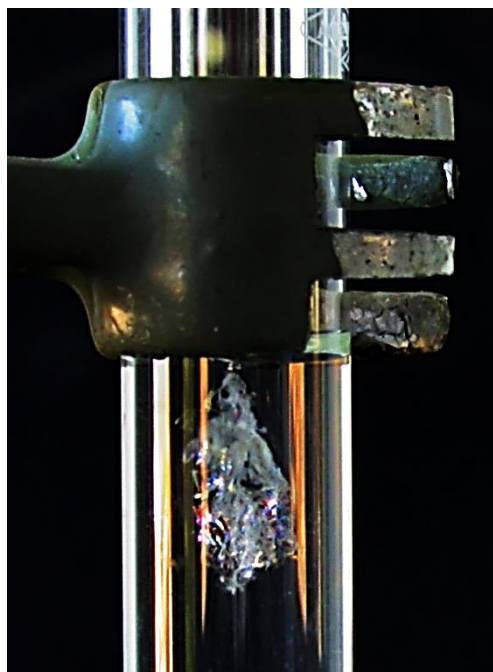
En mi experimento, la precipitación se ha producido de una forma singular, dado que el precipitado se ha separado en capas, con una inesperada disolución, diferente, más densa y de color amarillo, que se ha quedado en el fondo del tubo y que atribuyo a la formación de agua de bromo, como consecuencia de la presencia de algún contaminante. He realizado la experiencia en septiembre, tras haber dejado la disolución de  $\text{Hg}^{+2}$  en medio ácido nítrico durante el mes de agosto, encerrada en un tubo de ensayo, aislada por un tapón de goma. La disolución se había vuelto amarillenta pálida, tal vez por la presencia de  $\text{NO}_2$  en disolución, procedente de la descomposición de una parte del  $\text{HNO}_3$ . La presencia de ambos oxidantes, del  $\text{HNO}_3$  y del  $\text{NO}_2$  pueden haber provocado la oxidación de una parte del  $\text{Br}^{-1}$  disuelto en exceso en el tubo de ensayo<sup>466</sup>, generando  $\text{Br}_2$  (l) que se va abajo, pero que desaparece con la agitación y con el posterior calentamiento, lo que es bastante razonable al tratarse posiblemente de bromo elemental. En la referencia anterior se describe el proceso con toda una cadena de reacciones reversibles que explicaría este resultado, aunque hay que entender que es tan solo una interpretación de lo ocurrido, pues no he hecho ninguna prueba para verificar la naturaleza del líquido amarillo, del que al final del experimento no quedó rastro.

En esta imagen se observa el color del líquido amarillo que se forma y que se acumula por debajo de la disolución acuosa de bromuro de potasio. Asumo que es agua de bromo, es decir una disolución formada por  $\text{Br}_2$  (l) en parte disuelto en agua, que queda abajo por densidad, y que puede disolverse en el líquido sobrenadante si se agitar con fuerza, provocando que la precipitación del  $\text{HgBr}_2$  se produzca de manera masiva, en forma de cristales blancos bien definidos y brillantes, que aumentan de tamaño al calentarse.

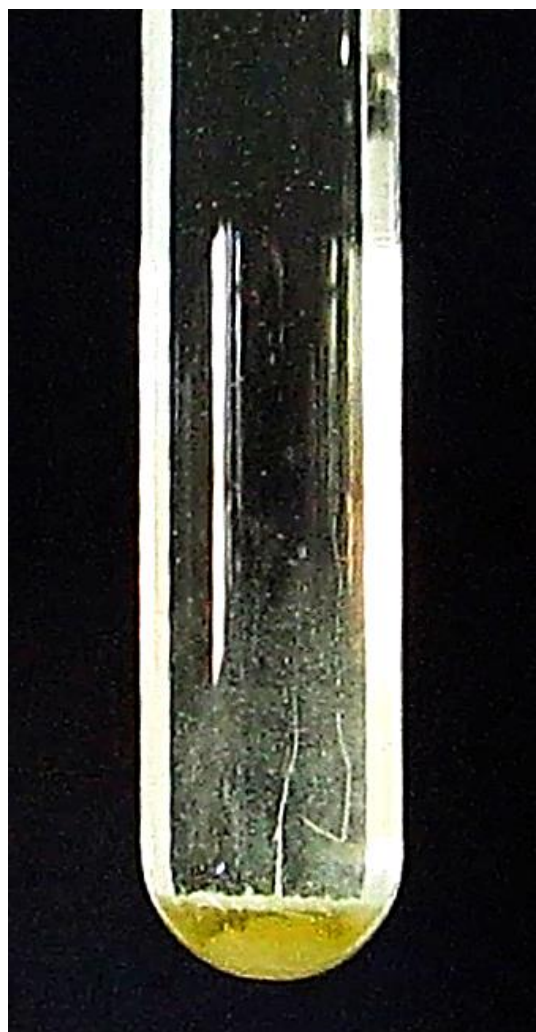
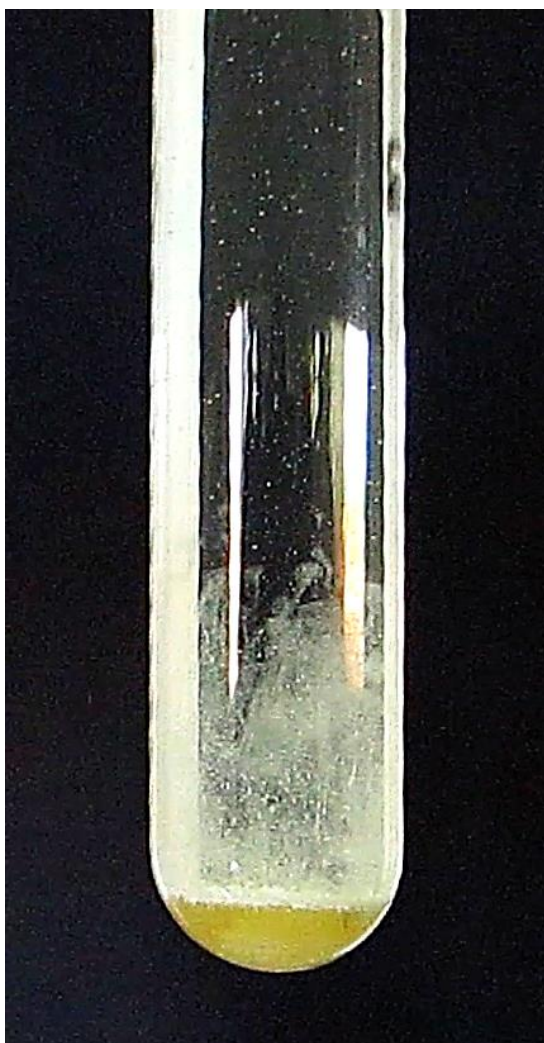


<sup>466</sup> Twigg, M.V., *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions -Volume 7*, Springer, Nueva York, 1991, p. 85.

Al principio de la adición del  $\text{Hg}^{+2}$  sobre la disolución de bromuro, se formó una estructura muy curiosa en la superficie, debido a la aparición del precipitado de  $\text{HgBr}_2$  por el goteo lento de  $\text{Hg}^{+2}$  que recuerda vagamente a un árbol de cristal invertido cuyas ramas reflejan la luz con visos metálicos. Es una estructura muy frágil y nada más levantar la mampara de la vitrina de trabajo, se desprendió y se precipitó en el fondo del tubo, quedando cubierta por el líquido amarillo que he comentado previamente. Después se formó más precipitado, de un color blanco, menos frágil, que se acumulaba sobre el líquido amarillo hasta que finalmente, agitando, se rompe el equilibrio aparente y se forma un precipitado denso y cristalino que lo ocupa todo.

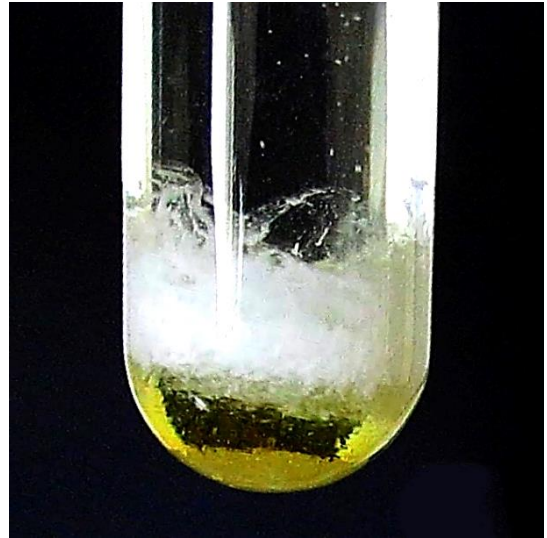
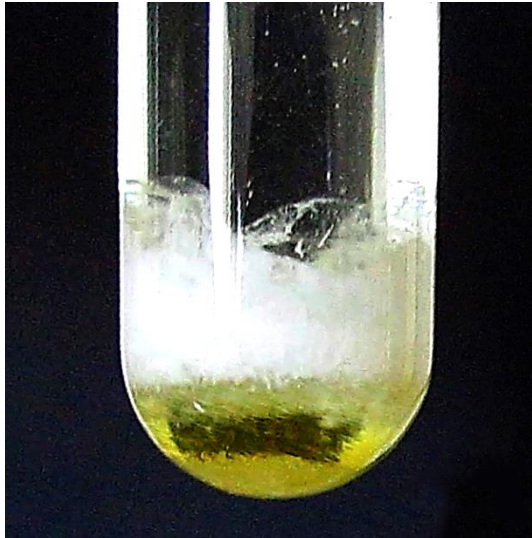


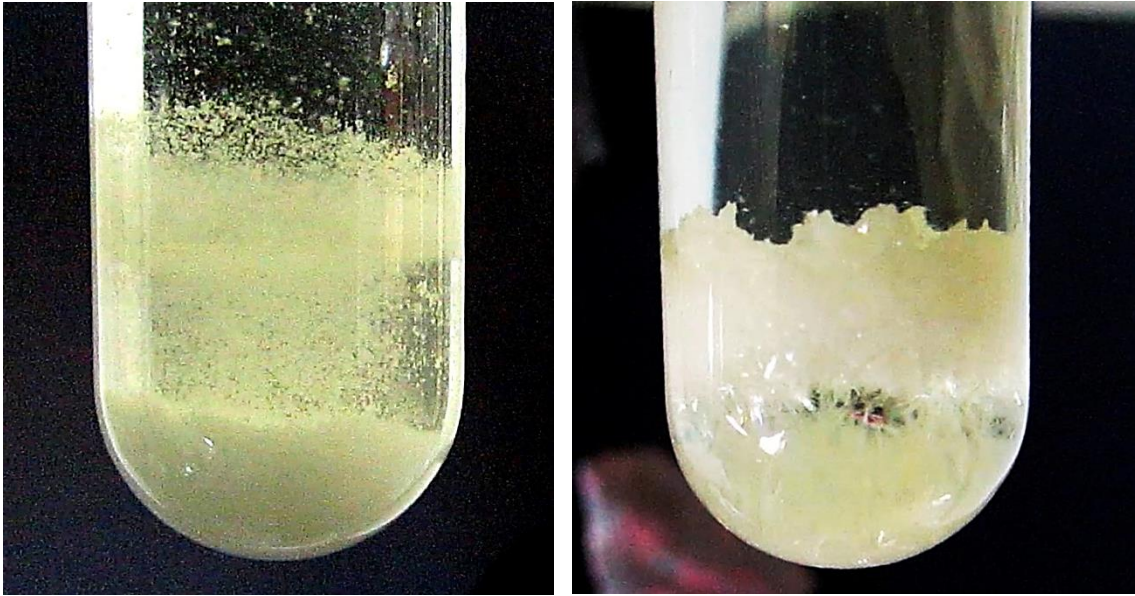
Vemos algunas de las imágenes de este bonito proceso de precipitación.









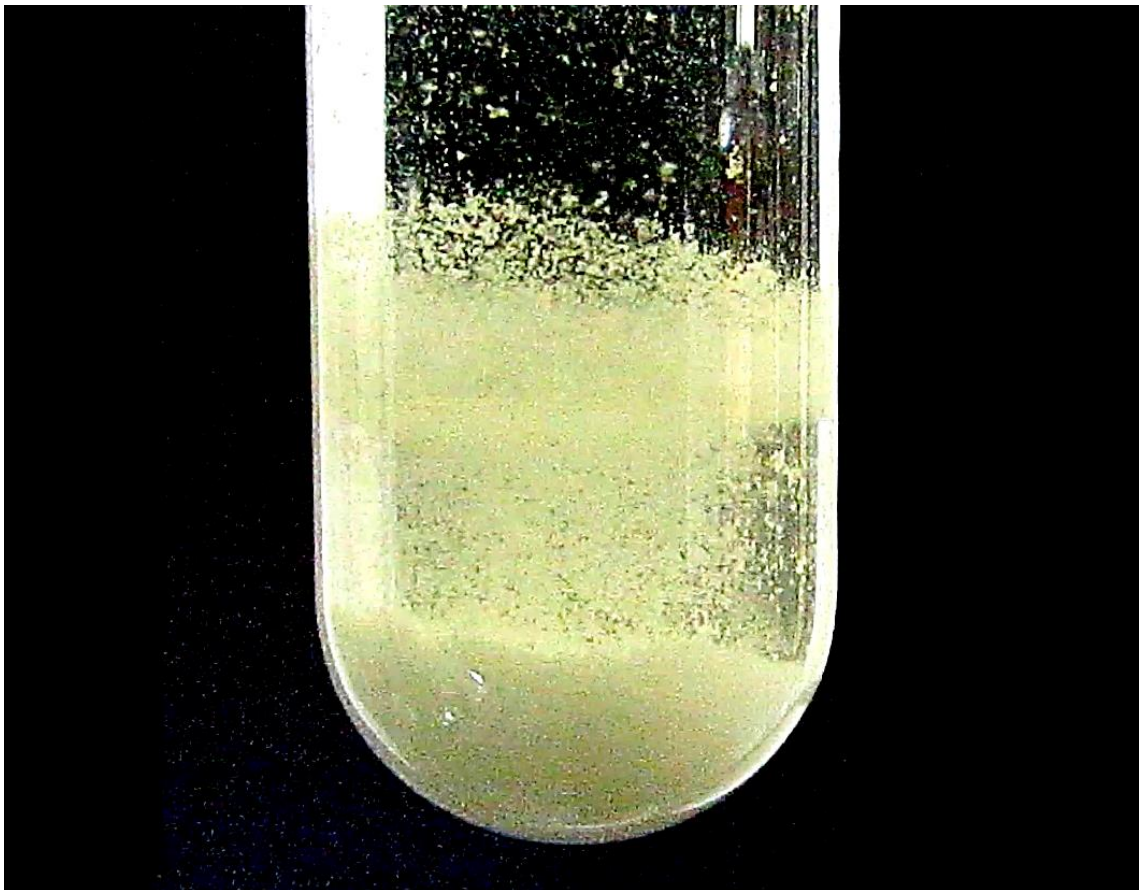
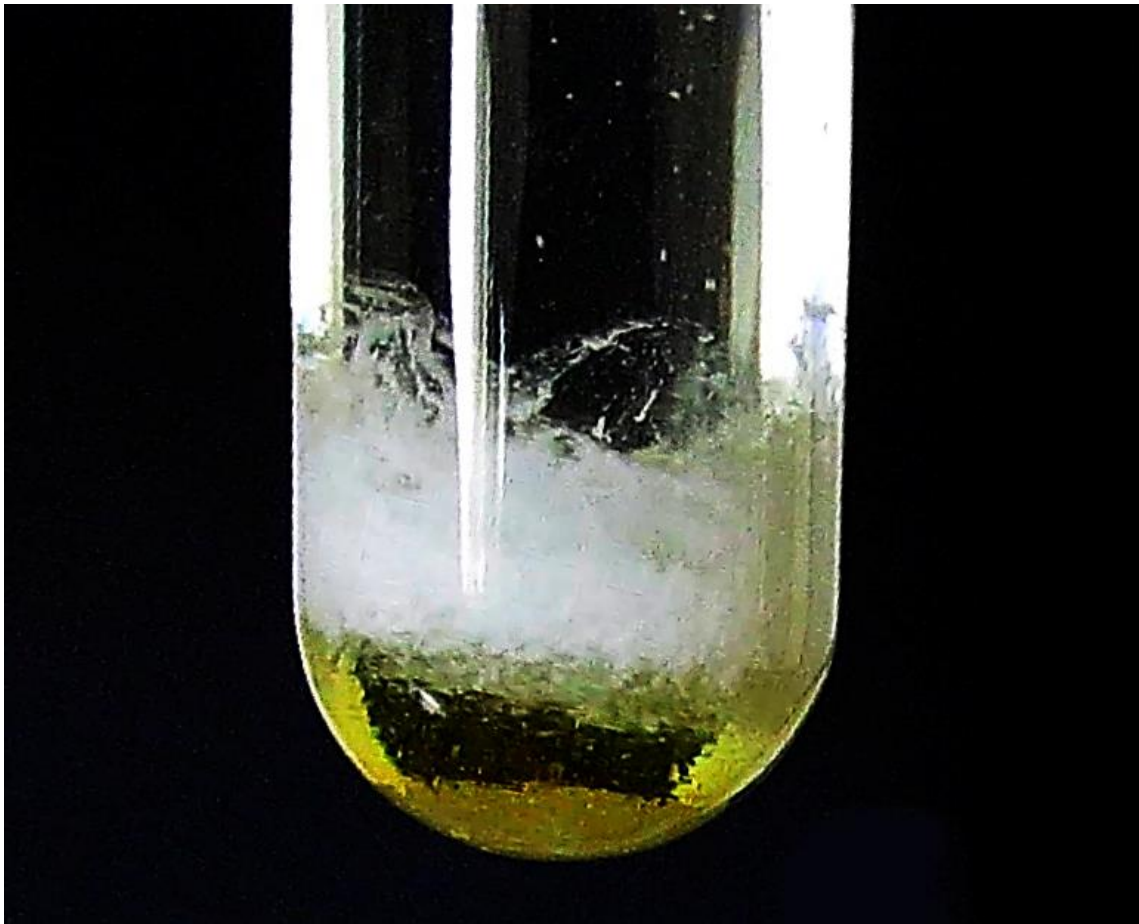


La imagen de la derecha muestra la cristalización que se produce nada más calentamos un poco la disolución que contiene el precipitado purulento de la izquierda. Los cristales son mucho más blancos de lo que era el polvo, y además se aprecian perfectamente sus facetas y las caras. En la imagen que coloco de bajo a mayor tamaño se puede ver precisamente esta gran diferencia.



En la siguiente se ve cómo el precipitado se forma también de abajo hacia arriba, generando llamativas líneas rectas que parten del fondo a modo de estalagmitas y que de repente se fragmentan, cayendo de nuevo abajo, y aumentando la cantidad del precipitado. En las dos imágenes siguientes, se ven diferentes etapas de la formación del precipitado, ambas fotos me han parecido interesantes de observar a mayor tamaño.





## CONCLUSIONES

El objetivo de este tema es el de mostrar de forma cualitativa la belleza y la gran variedad de precipitados que se pueden formar a partir de los cationes del mercurio  $\text{Hg}_2^{+2}$  y  $\text{Hg}^{+2}$  y que forman una parte esencial de la química del mercurio. Si en general, en mis artículos las fotografías son un elemento esencial, en este tema y libro en concreto resultan determinantes, precisamente porque quiero resaltar el colorido y la textura tan particular de muchos de los precipitados del mercurio. Desgraciadamente la toxicidad de este metal hace que no podamos emplearlo en los laboratorios de las enseñanzas medias, de hecho ni siquiera es recomendable como experiencia de cátedra incluso en condiciones controladas, porque genera unos desechos de los que hay que deshacerse siguiendo las vías adecuadas, como precipitando en calomelanos los cationes de  $\text{Hg}_2^{+2}$  sobrantes o en sulfuro de mercurio (II) los de  $\text{Hg}^{+2}$ , para posteriormente ser retirados por el servicio de recogida de materiales peligrosos.

La gran variedad de colores y texturas de los precipitados, así como las diferencias en la velocidad de precipitación hacen que, en conjunto, la química de precipitación del mercurio sea un paradigma bastante completo de los equilibrios de precipitación, y de su relación con el pH, entre otros factores. Una cuestión tan interesante para el químico como es el color de un compuesto, cobra especial interés al relacionarse con el tamaño de las partículas agregadas o con la historia térmica del precipitado, diferencias que provocan que un mismo compuesto aparezca con dos colores diferentes, como es el caso del  $\text{HgO}$ , que puede verse rojo o amarillo según el tamaño de las partículas del óxido que lo forma. De no ser por la peligrosidad de este metal pesado, el mercurio podría servir como ejemplo representativo de los metales de transición a pesar de sus peculiaridades, aunque formalmente no lo sea, como el consabido hecho de que sea líquido en condiciones ambientales, o de que la especie de valencia +1 aparezca como dímero.

Aunque el catión de  $\text{Hg}^{+2}$  tiene mayor facilidad para formar precipitados y complejos de coordinación, yo he seleccionado más precipitados del  $\text{Hg}_2^{+2}$ , siguiendo sobre todo la información que he encontrado en el libro *Química Analítica Cualitativa* de Burriel Martí, al que he recurrido continuamente para organizar y reseñar este trabajo. Sin esa referencia permanente, completar este tema hubiese sido mucho más complicado, sobre todo a la hora de justificar qué compuesto aparece en según qué caso, algo fundamental a la hora de interpretar las reacciones químicas que se están llevando a cabo, pero sin perder nunca de vista el carácter intermedio de este libro, poco más que un divertimento personal, lo que obliga a una descripción tentativa, basada en aspectos bastante dudosos y subjetivos, como son el color, la apariencia o la reactividad esperada de los procesos, que en no pocos casos nos sorprende al regular *grosso modo* cuestiones básicas como la temperatura, las concentraciones de los reactivos o el pH, lo que obliga a replantear la reacción, tratando de corregir el error. Es en esos momentos de desconcierto cuando encontramos no solo la mayor diversión, sino el sentido pleno de

lo que alguna vez sirvió de acicate para estudiar esta maravillosa rama de la ciencia, la curiosidad por resolver y dar una explicación convincente a lo inesperado.

## BIBLIOGRAFÍA

- Ahluwalia, V.K., Dhingra, S., *College Practical Chemistry, Universities Press, Nueva Delhi, 2005.*
- Arribas Jimeno, S., Nuevas aplicaciones volumétricas del ión mercurioso, *Revista de la Universidad de Oviedo, Madrid, 1953.*
- Aurivillius, K., Arne Nilsson, B., *The cristal structure of mercury(II)phosphate,  $Hg_3(PO_4)_2$ , Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 141, 1975.*
- Barawkar, D.A., Bruce, T.C., *Synthesis, biophysical properties, and nuclease resistance properties of mixed backbone oligodeoxynucleotides containing cationic internucleoside guanidinium linkages: Deoxynucleic guanidineyDNA chimeras, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 95, 1998.*
- Basset, H., Corbet, A.S., *The hydrolysis of Potassium Ferricyanide and Potassium Cobalticyanide by Sulphuric Acid, Journal of the Chemical Society, Transactions, 125, 1924.*
- Bolt, G.H., de Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B., de Strooper, E.B.A., *Interactions at the Soil Colloid: Soil Solution Interface, Springer-Science, Dordrecht, 1991.*
- Burriel, F. et al., *Química Analítica Cualitativa, Editorial Paraninfo, 14ª Edición, Madrid, 1992.*
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Química Inorgánica Avanzada, Limusa, México, 1990.*
- Davis L. E., *Unregulated potions still cause mercury poisoning, The Western journal of medicine, 173(1), 19, 2000.*
- Dubler, E., Beck, L., Linowsky, L., Jameson, G., *Structure of mercury(II) hydrogenphosphate, Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 37, 1981.*
- Flora, S.J.S., *Handbook in Arsenic Toxicology, Academic Press, 2015.*
- Kozin, L.Z., Hansen, S.C., *Mercury Handbook: Chemistry, Application and Environmental Impact, RSC Publishing, Cambridge, 2013.*
- Martínez-Troya, D., *Análisis de las reacciones de los cromatos y dicromatos con interés en las enseñanzas medias, Revista Bórax , 2(2), 2017.*
- Mayer, R., *Materiales y técnicas del Arte, Tursen y Blume Ediciones, Madrid, 1993.*
- Patnaik, P., *A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances, 3ª edición, Wiley, 2007.*
- Oppermann, H., Barta, Č., Trnka, J., *Zur thermischen Zersetzung des  $Hg_2Cl_2$  und  $Hg_2Br_2$ , ZAAC, 568, 1989.*
- Pehkonen, S.O., Che-Jen Lin, *Aqueous Photochemistry of Mercury with Organic Acids, Journal of the Air & Waste Management Association, 1998, 48, 2, p.144-150.*
- Perry, D.L., *Handbook of Inorganic Compounds, CRC, Boca Raton, 1995.*
- Rich, R., *Inorganic Reactions in water, Springer, Heidelberg, 2007.*

- Meeussen, J.C.L., Kelzer, M.G., De Haan, F.A.M., *Chemical Stability and Decomposition Rate of Iron Cyanide Complexes in Soil Solutions*, *Environ. Sci. Technol.* 26, 3, 1992.
- Stöger, B., Weil, M., *Hydrothermal Crystal Growth and Crystal Structures of the Mercury (II) Chromates (VI)  $\alpha$  HgCrO<sub>4</sub>,  $\beta$  HgCrO<sub>4</sub> and HgCrO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O*, *Z. Naturforsch.*, 61b, 2006.
- Szebenyi, F., Horváth, J., Hackl, L., *Theoretical Investigation of the electrode reactions in the Hg/S/H<sub>2</sub>O ternary system and experimental verification by intermittent galvanostatic polarization*, *GHDB*, 37, 7-8, 1972.
- Twigg, M.V., *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions -Volume 7*, Springer, Nueva York, 1991.
- Wagh, A.S., Singh, D., Young Jeong, S., *Mercury stabilization in chemically bonded phosphate ceramics*, 2000.
- Wells, A.F., *Química Inorgánica Estructural*, Reverté, Barcelona, 1978.

## 12. QUÍMICA RECREATIVA DEL MERCURIO

### INTRODUCCIÓN

La realización de prácticas recreativas con el mercurio solo tiene sentido cuando se incluyen en un ciclo mayor de experimentos realizados con el metal, de manera que se aproveche la síntesis de algún compuesto, como ocurre con el tiocianato, para satisfacer el interés personal y, en condiciones controladas, utilizarlo para atraer la atención del alumnado mediante vídeos realizados con la ejecución de los ensayos, nunca a través de la práctica directa con ellos, ni siquiera usando experiencia del tipo que denominamos de cátedra. De entre todos los experimentos del mercurio hay tres que resultan particularmente llamativos y que se han utilizado a lo largo de los años dentro de la curiosa rama de la Química Recreativa. La «Serpiente de Faraón», el fulminato de mercurio, el «Corazón de mercurio», y sus aleaciones con el oro, la plata, el aluminio o el cobre, forman parte de la misma historia de la química, a pesar de la evidente toxicidad del metal.

Para llevar a cabo estos experimentos, hay que tener en cuenta que producen bastantes residuos y gases que son tóxicos, por lo que no debemos utilizarlos en las aulas, ni siquiera de forma ocasional. Como ya he dicho anteriormente, se pueden llevar a cabo a partir de remanentes que hayan quedado, tras hacer experimentos planificados en una investigación fundamentada, así que de esta manera, para hacer el fulminato de la «Serpiente de Faraón» o para el fulminato, puede recurrirse a un resto de  $\text{Hg}^{+2}$  que haya quedado sin uso una vez terminada la investigación deseada y, en cualquier caso, siempre en cantidades mínimas, debido a que después, el fulminato se va prender al aire libre, y el residuo de mercurio acabará inevitablemente en el medio ambiente, algo que tampoco es apropiado. Lo mismo ocurre con el ensayo del «corazón de mercurio», para el que se puede utilizar una pequeña cantidad de mercurio sucio, procedente de algún barómetro que estemos retirando, dado que tras en experimento, una buena parte del mercurio se va a solubilizar, al oxidarse, convirtiéndose en  $\text{Hg}^{+2}$ . Si bien estos tres ensayos anteriores pueden tener cabida en un ciclo mayor, aprovechando productos sintetizados o remanentes sin utilizar, en lo que respecta a la cuarta práctica la justificación es más difícil de encontrar, dado que para la amalgama hay que usar mercurio limpio, porque si no está suficientemente puro, la amalgama simplemente no se va a formar. Esta cuarta prueba no es tan espectacular como las anteriores, sobre todo si no se está dispuesto, como es mi caso, a hacerla a una escala mayor de aquella que yo voy a usar, por razones de toxicidad y seguridad. No merecería la pena entrar en detalles en lo que respecta a la amalgama de mercurio-aluminio si no fuera porque, desde el punto de vista químico, la explicación de la aparición de la estructura de óxido, alrededor de la gota de mercurio que se está amalgamando, es verdaderamente increíble. De todas las amalgamas posibles para el mercurio, que son muchas, he elegido dos que son estéticamente muy atractivas y presentan un aspecto por completo diferente entre sí, la amalgama Hg-Al y la Hg-Cu. En este segundo caso, mucho menos estable, y fácilmente reversible.



## DESCRIPCIÓN DE LAS ACTIVIDADES

La primera de las actividades es la famosa reacción de la «Serpiente de Faraón» que se hace quemando tiocianato de mercurio (II) al aire y que deja, en lugar de la pastilla blanca del compuesto mercúrico, una especie de crecimiento con forma de raíz o de gusano que es muy reconocible para cualquier químico. La actividad arranca a partir de la obtención del precipitado de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  que forma parte indirecta de los trabajos de laboratorio asociados a nuestra línea de investigación. Se toma  $\text{Hg}^{+2}$  y se pone en contacto con tiocianato de potasio, precipitando de forma inmediata la sal insoluble y blanca del  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ . Este precipitado se deja secar completamente y se quema al aire, teniendo en cuenta que los vapores que desprende al arder el compuesto son venenosos y contienen mercurio.

La segunda experiencia hace reaccionar el  $\text{Hg}^{+2}$  con alcohol etílico  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , precipitando fulminato de mercurio. Es una reacción peligrosa que puede llegar a ser explosiva en determinadas circunstancias, por lo que debe hacerse en cantidades minúsculas. El  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  se presenta como precipitado cristalino, de un grano finísimo pero purulento y de un tono amarillento que se debe a los contaminantes, siendo su color real blanco. Se suele hacer deflagrar en la campana de extracción, o en un espacio abierto, que es donde yo he elegido hacerlo, aprovechando el sol para prenderle fuego mediante una lupa, para hacer que reaccione manteniendo cierta distancia. La prueba es muy bonita y el resultado sorprendente, y debido a la pequeña cantidad utilizada, no tiene más peligro que el que corresponde al humo nocivo que se libera al deflagrar.

La tercera práctica se basa en la oxidación de la superficie de una gota de mercurio llevada a cabo por un oxidante que suele ser el dicromato en medio ácido. Esta oxidación hace que la superficie se recubra de  $\text{HgO}$ , lo que provoca que cambie la relación de fuerzas en la tensión superficial del mercurio. Al tocar la superficie con un hilo de hierro, la superficie se limpia por completo, y la tensión superficial de la gota vuelve a ser la que era, con el consiguiente remodelado de sus dimensiones. Como el proceso es continuo y a cada oxidación le sucede su reducción repentina, por el contacto con el hierro, la gota de mercurio cambia sucesivamente de tamaño, creando la ilusión de que palpita. Lo verdaderamente fascinante de todo ello es la química que hay detrás del proceso, que sería de gran interés para nuestro alumnado de Bachillerato si ellos mismos pudieran manipular una gota de mercurio y usar el hilo de hierro para ponerla en movimiento. Probablemente usaremos alguno de los breves videos realizados para relacionar y explicar fenómenos aparentemente tan desconectados como son la tensión superficial de la gota y la óxido-reducción del mercurio.

La última de las cuatro experiencias que analizo tiene dos variantes, una para la amalgama del mercurio con el aluminio y otra con el cobre. La primera se hace colocando una gotita de mercurio puro sobre una superficie pulida, limpia y recién atacada por un ácido no oxidante, de manera que ambos metales estén en íntimo contacto durante unos segundos, para que la amalgama pueda producirse de manera automática y mantenerse en el tiempo, hasta que todo el mercurio se haya integrado y

repartido por la red metálica del aluminio. Lo más atractivo del experimento no es la amalgama en sí, cuyo concepto fisicoquímico es de primera magnitud, sino los restos que se van acumulando alrededor de la bolita de mercurio, manifestación irrefutable de que la amalgama se está llevando a cabo.

La amalgama entre el mercurio y el cobre en cambio es inmediata. Mientras que en el caso anterior hay que esperar bastante tiempo para que el mercurio vaya introduciéndose en el aluminio, construyendo alrededor de la gota todo un castillo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en el caso del cobre, la amalgama es instantánea. En apenas dos o tres segundos la superficie del cobre, en contacto con el  $\text{Hg}^{+2}$ , se recubre de una pátina grisácea, a la que basta pasar un papel por encima, frotando como para arrancarla, para que brille con la luminosidad de la plata. Es ciertamente una experiencia llamativa y, en gran medida, bastante inesperada.

## LA SERPIENTE DE FARAÓN

Esta experiencia se conoce desde los tiempos de Berzelius, por lo que se trata de una reacción muy conocida, a pesar de que su trasfondo químico no se haya dilucidado por completo hasta hace relativamente poco<sup>467</sup>. Su nombre parece deberse a la mítica imagen bíblica de la conversión del cayado de Aarón en serpiente, ante un incrédulo faraón, y debo de reconocer que la comparación está bastante bien buscada porque, al margen de lo extraño que resulta ver salir de la nada una especie de gusano que no parece terminarse nunca, al tiempo que se riza y riza, haciendo bucles en el aire, el resultado se parece bastante a una de esas serpientes de color tierra que se enroscan sobre sí mismas en los desiertos. Al final, el aspecto del engendro presenta una forma que, de alguna manera, se asemeja a las estructuras orgánicas de las raíces o de los fósiles de esos gusanos de tubo que resultan tan fascinantes y que debieron inspirar los diseños inolvidables de H.R. Giger. La belleza final de la combustión del tiocianato resulta cuando menos inesperada, aunque en mi experimento sea bastante mediocre debido a la pequeña cantidad de compuesto que he querido utilizar. Me imagino lo que hubiera podido resultar de llevarla a cabo con decenas de gramos, como se ve de vez en cuando en Youtube, aunque la mayoría de las veces, con unas condiciones de seguridad lamentables.

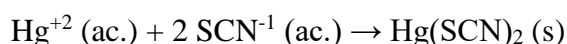
Para llevar a cabo esta experiencia hay que obtener primero el  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  que es un derivado insoluble del mercurio que se puede hacer a partir del  $\text{Hg}^{+2}$  en medio ácido nítrico y de otra disolución de  $\text{KSCN}$ , como paso a describir a continuación. El resultado de mezclar ambas disoluciones es inmediato, y de hecho, en el artículo que escribí para nuestra revista Bórax, del que tomo directamente todo el tema anterior, aparece una sección como precipitado del  $\text{SCN}^{-1}$ , que yo he quitado del tema anterior con la idea de que no se repita innecesariamente en el que ahora desarrollo. Algo semejante he hecho con los precipitados  $\alpha$  y  $\beta$  del  $\text{HgS}$  a partir del  $\text{Hg}^{+2}$  y del  $\text{Hg}_2^{+2}$ , que también he eliminado del tema anterior para desarrollarlos extensamente en el capítulo siguiente de este libro.

---

<sup>467</sup> Irving, H., *An historical account of Pharaoh's serpents*, *Science Progress*, 30, 117, 1935, pp.62-66.

## Elaboración del $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ a partir de $\text{Hg}^{+2}$ y sulfocianuro de potasio

Esta reacción de síntesis pertenece a un estudio descriptivo de las reacciones de precipitación del mercurio, por lo que la síntesis del tiocianato de mercurio (II) se lleva a cabo a partir de la misma disolución de mercurio (II) de los temas precedentes, obtenida tras disolver mercurio metálico en ácido nítrico concentrado. De cualquier forma, la síntesis del tiocianato de mercurio (II) está relacionada, en la memoria colectiva de los químicos, con este experimento en particular, uno de los más extraordinarios de la química recreativa, donde el precipitado que vamos a elaborar en este apartado aumenta su tamaño decenas de veces hasta convertirse, al arder, en una especie de serpiente mágica cuya aparición llega a desafiar a la vista, dando la sensación de que manara de la nada. El tiocianato de mercurio (II) es una sal blanca, purulenta, que precipita rápidamente y cae al fondo del recipiente en apenas unos minutos. La reacción de precipitación sería:



A lo largo de todos los experimentos con el mercurio, la idea de usar cantidades mínimas subyace en todo momento, y en esta precipitación ocurre lo mismo. Para hacer la disolución de partida de  $\text{Hg}^{+2}$  con la que poder realizar todos los experimentos relacionados con el  $\text{Hg}^{+2}$ , entre ellos los que desarrollo en este artículo, tomé unos 28,14g de mercurio que disolví en aproximadamente 75 mL de  $\text{HNO}_3$  al 60%. Para hacer este experimento del tiocianato de mercurio (II) decidí usar solo unos 5 mL de esa disolución, por lo que tras los cálculos estequiométricos correspondientes necesitaría 1,82g de KSCN para formar el precipitado.

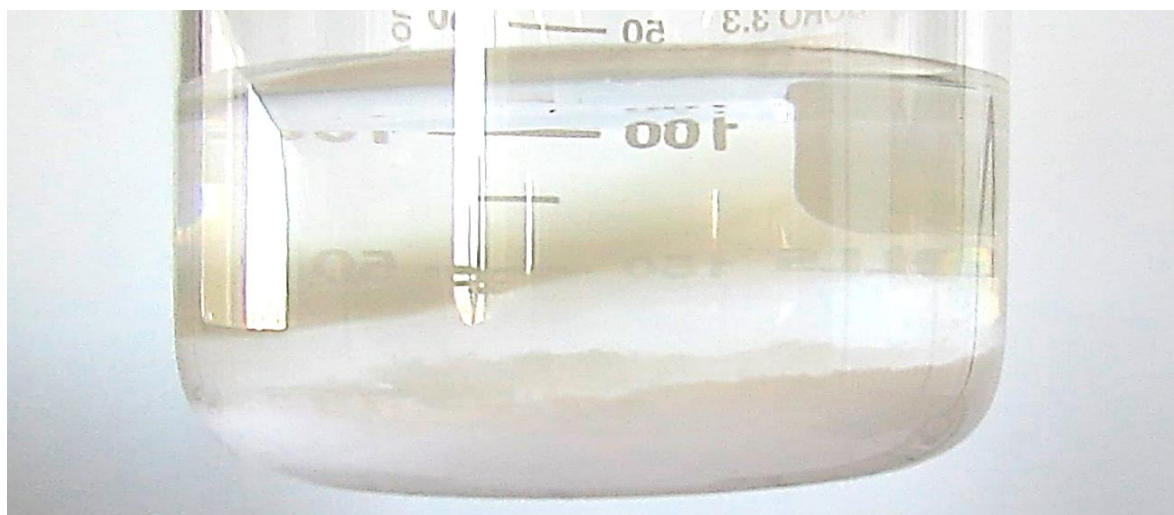
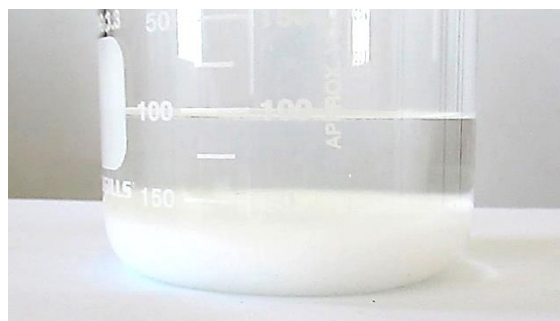
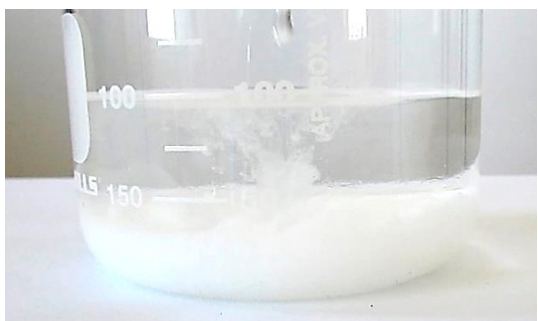
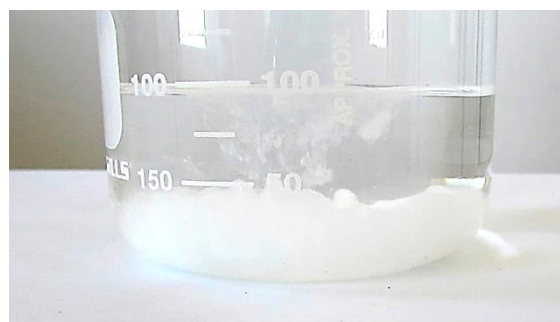
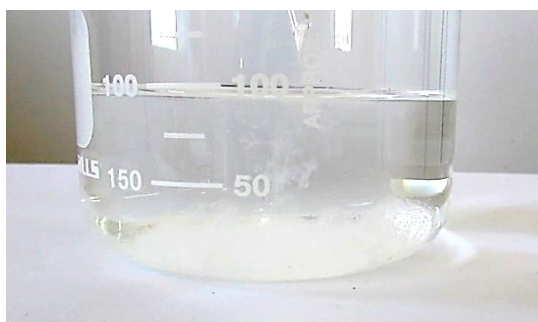
Decidí coger por tanto unos 2g de tiocianato de potasio y disolverlos en 100 mL de agua destilada, disolución sobre la que iría añadiendo con un gotero un volumen aproximado de 5 mL de  $\text{Hg}^{+2}$ . Ya sabía que la cantidad que iba a obtener de tiocianato de mercurio (II) sería muy pequeña, pero dentro de las medidas de seguridad a considerar, en relación con el mercurio, utilizarlo en las menores cantidades posibles, si es que no se puede sustituir por otra opción menos tóxica, es una exigencia.



Según la estequiometría, tendría 2,96 g de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , si es que la reacción de precipitación es exhaustiva, más que suficiente para un pequeño ensayo del famoso experimento. En este caso el  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  sí que tiene un sustituto inocuo en el  $\text{NaHCO}_3$ , aunque la espectacularidad de la reacción queda muy reducida, dado que la vigorosidad del crecimiento de la serpiente, de color negro en este caso, es mucho menor. Hay que tener en cuenta que la reacción de combustión del carbonato no es tan inocua como uno puede pensar, dado que se suele usar alcohol para mantener el fuego sobre la pastilla,

que suele enterrarse en arena, y que hay que encender varias veces antes de que se produzca el resultado. Es fácil que la arena se caliente y que el alcohol, que se le vuelve a echar una y otra vez, se evapore, creando una nube de gas alrededor del recipiente en el que se está haciendo el experimento, envolviendo en una llamarada a quien le prende fuego. En química siempre hay que estar precavido. Una vez precipitado el compuesto, basta con eliminar las aguas madres y dejar secar sobre un papel de filtro el  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  formado, moldeando previamente con la espátula un par de montoncitos, a los que una vez secos se les prenderá fuego en la vitrina o en un sitio abierto.

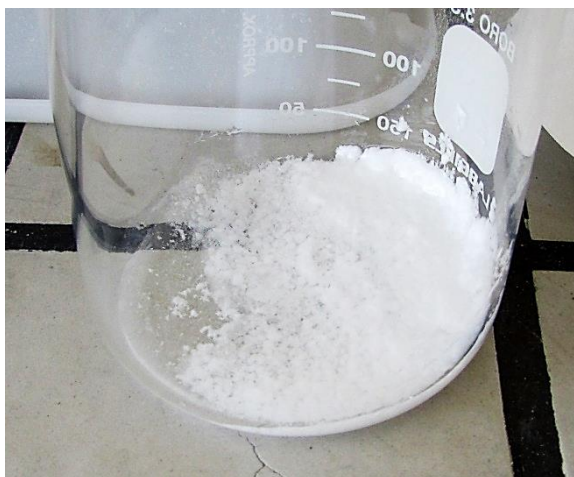
Vemos algunas imágenes del proceso de precipitación más abajo. En la última foto de esta página se ve que queda una especie de niebla sobrenadando, probablemente  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  con un tamaño de partícula demasiado pequeño como para caer al fondo en tan poco tiempo, aunque por el color un tanto gris podría ser  $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$  o incluso  $\text{HgO}$ .



## Preparación de las pastillas de tiocianato de mercurio (II)

El precipitado obtenido se puede separar por decantación o incluso, si queremos ser exhaustivos, podemos filtrar mediante un Büchner y un papel de filtro con el tamaño de poro apropiado. Yo no lo hice, sino que simplemente tras decantar, tirando las aguas madres en un recipiente destinado a los desechos con mercurio, dejé que el precipitado se secase sobre un papel de filtro, formando con la espátula y mientras estaba húmedo, dos pequeñas pastillas o montoncitos que serían aquellos a los que una vez secos se les prendería fuego.

De este modo el precipitado es moldeable y fácil de convertir en dos pastillas dado que se apelmaza con facilidad si se le compacta, manteniendo la forma sin que se desmorone. Aquí vemos cómo queda tras decantar y quedar prácticamente seco, con un poco de las aguas madres todavía presente. A pesar del calor, tardó mucho en secarse y eso tal vez afectase posteriormente a la hora de prenderle fuego, como si aún estuviera húmedo, porque costó bastante hacerlo.



Esta cantidad que se aprecia en la imagen es todo lo que he obtenido para realizar el experimento. Es bastante poco pero suficiente para ver cómo se produce la reacción, sin emponzoñar de manera excesiva, el medio ambiente, porque he decidido llevar a cabo la experiencia en el exterior del centro, al aire libre. Las pastillas están sobre papel de filtro que, a su vez está sobre papel absorbente del rollo con el que nos secamos las manos y el papel dentro de un cristalizador, para recoger el poco de líquido que pueda soltar.



Conviene planificar bien cómo se le va a prender fuego, sobre todo cuando es uno solo quien trabaja y quiere paralelamente grabar en video lo que ocurre, para comentar después la reacción con el alumnado, aunque para ello dispongamos ya en la red de maravillosos ejemplos de esta reacción, mucho mejores que cualquiera de los que nosotros podemos hacer empleando cantidades mínimas de tiocianato, pero querer ganar espectacularidad a base de multiplicar las proporciones no es razonable.

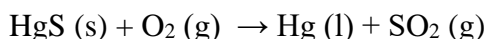
## La descomposición térmica del tiocianato de mercurio (II)

La reacción es compleja y un resumen final de lo que ocurre, en lo que se sabe que es una cadena de reacciones, es el siguiente<sup>468</sup>:

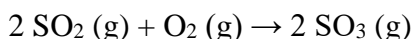


El sulfuro de mercurio (II) es un sólido tóxico, de color negro o rojo, dependiendo de qué forma alotrópica tengamos, mientras que el sulfuro de carbono es un líquido incoloro y volátil que arde en el aire fácilmente, generando  $\text{CO}_2$  y óxidos de azufre gaseosos<sup>469</sup>. El nitruro de carbono (IV) de fórmula  $\text{C}_3\text{N}_4$  es un tipo de grafeno muy resistente desde el punto de vista químico<sup>470</sup>, no volátil en el aire y que presenta unas características muy interesantes por la que se está volviendo a estudiar, con la idea de optimizar su estructura y encontrar nuevas aplicaciones<sup>471</sup>.

El calor que se produce en la reacción descompone térmicamente a parte del sulfuro de mercurio (II), de color negro, que acaba fuera de la estructura externa de las «serpientes» y acaba impregnando la red interior del nitruro de carbono, razón por la que se aprecia de un color negro intenso. El color amarillo del exterior es el propio de los nitruros de carbono que, como comprobamos, quedan libres de la pigmentación oscura del  $\text{HgS}$  por la descomposición que sufre con el oxígeno atmosférico.



No hay que olvidar que el mercurio es volátil y que a esa temperatura se evaporará a su vez parcialmente, emponzoñando los ya de por sí tóxicos óxidos de azufre que se producen, con el  $\text{SO}_3$  adicional, por combinación con el oxígeno del aire.



El aspecto final de la esponja es muy curioso y llamativo, pero la estructura es frágil, y cualquier intento por cogerla acaba por partirla. Es intrigante pensar que esa estructura esponjosa interior del  $\text{C}_3\text{N}_4$  tendría un sistema de enlace semejante al menos en parte a los de las estructuras naturales más duras, como el diamante, junto con las propiedades de conducción del grafito<sup>472</sup>.

Vamos a ver las imágenes del proceso y cómo se desarrollan nuestras pequeñas «serpientes de faraón» a las que he prendido fuego sobre papel de aluminio.

---

<sup>468</sup> Miller, T.S., d'Aleo, A., Suter, T., Aliev, A.E., Sella A., McMillan, P.F., *Pharaoh's Serpents: New Insights into a Classic Carbon Nitride Material*, ZAAC, 643, 21, 2017, pp. 1572-1580.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.201700268>

<sup>469</sup> Hoja de seguridad del producto en Merck:  
[https://www.merckmillipore.com/ES/es/product/msds/MDA\\_CHEM-102210?Origin=PDP](https://www.merckmillipore.com/ES/es/product/msds/MDA_CHEM-102210?Origin=PDP)

<sup>470</sup> Martín-Ramos, P., Martín-Gil, J., Nitruros de carbono grafénicos y composites g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /grafeno como catalizadores para la generación de hidrógeno por fotólisis del agua, Conferencia: Presentaciones Becas Iberdrola, 2013. DOI:10.13140/2.1.1250.4320

<sup>471</sup> Miller, T.S., op.cit. p. 3 (ecuación química 1).

<sup>472</sup> Ibidem, p. 2 (texto libre en Internet sin paginación).









Se puede ver bien que el interior de las protuberancias, o de los tentáculos si se quiere, es de color negro, pero remarco que no es el carbono lo que colorea así el interior de la red esponjosa, sino el HgS de color negro, que queda salvaguardado en el interior, mientras que el exterior permanece «limpio» tras descomponerse el HgS, aunque en algunas zonas se puedan ver manchas de color pardo o rojizo, o líneas oscuras que quizás se correspondan con restos de HgS que no se haya descompuesto. A pesar de la apariencia más o menos robusta, los tentáculos se quiebran nada más se les fuerza mínimamente dando muestras de una porosidad que solo se aprecia al ver lo poco que pesan.



## SÍNTESIS DEL FULMINATO DE MERCURIO

### Introducción y fundamento teórico

El fulminato de mercurio o tiocianato de mercurio (II) es un compuesto de color blanco o grisáceo, aunque estando impuro, probablemente por HgO amarillo, puede tener un color amarillo pálido o beige. Cristaliza bien, pudiendo rasparse del fondo del vasio de precipitados sin problemas después de precipitar, quedando en forma purulenta y manejable. A pesar de ello es muy inestable y puede estallar con un aumento de la temperatura por encima de los 180°C, por fricción, o por impacto, por lo que se ha usado a menudo como detonador para iniciar la reacción en explosivos<sup>473</sup>. Su empleo para estos menesteres es muy antiguo, hasta el punto de que Alfred Nobel lo utilizaba para detonar los cartuchos de dinamita<sup>474</sup>, por no recordar a los alquimistas, para quienes eran ya familiares los peligros de mezclar *spiritus vini*, mercurio y *aqua fortis*<sup>475</sup>. El nombre de fulminato viene de *fulmen* en latín, que significa «rayo», haciendo alusión probablemente a la intensa luz blanca que caracteriza su detonación.

La molécula de fulminato de mercurio (II) está formada por uniones directas entre el mercurio y sendos carbonos de los grupos cianato, mientras que en estado sólido el mercurio está rodeado por otros dos oxígenos más, pertenecientes a otras moléculas, pero que se localizan demasiado lejos como para que haya un enlace entre el metal y esos oxígenos<sup>476</sup>.

El compuesto es soluble en alcohol y de hecho, al cristalizar, arrastra consigo hasta un 20% de su masa de la mezcla de agua y alcohol que habitualmente hace de

<sup>473</sup> Patnaik, P., *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, Burlington, 2001, p. 571.

<sup>474</sup> Wilson, E.K., *Mercury Fulminate Revealed*, *Chemical and Engineering news*, 29 agosto, 2007. <https://cen.acs.org/articles/85/web/2007/08/Mercury-Fulminate-Revealed.html>

<sup>475</sup> John Wiley & Sons, Inc., *Explosive Crystal: Chemists Reveal Molecular Structure Of Dynamite Detonator, Mercury Fulminate*, *Science Daily*, 29 August, 2007. [www.sciencedaily.com/releases/2007/08/070824102049.htm](http://www.sciencedaily.com/releases/2007/08/070824102049.htm)

<sup>476</sup> Evers, J., Göbel, M., Oehlinger, G., Klapötke, T.M., *The Crystal and Molecular Structure of Mercury Fulminate*, *ZAAC*, 633, 9, 2007, pp. 1417-1422. <https://doi.org/10.1002/zaac.200700176>

aguas madres en su precipitación<sup>477</sup>. Esa es una de las razones por las que se deja secar el Hg(CNO)<sub>2</sub> hasta que no quede nada de humedad en su estructura, antes de probarlo. Para obtener las diferentes cosechas lo mejor es meter la disolución en el frigorífico y dejar que precipite todo el fulminato de mercurio (II) antes de decantar, aunque también se puede decantar desde el principio, e ir dejando que se formen nuevas cosechas por evaporación.

La reacción resumida entre el mercurio líquido, el ácido nítrico que se emplea para disolverlo, y el alcohol etílico, es la siguiente<sup>478</sup>:



Sin embargo no es sino el esquema simplificado de toda una serie de reacciones en las que el etanol se oxida a acetaldehído, que posteriormente sufre una reacción de nitrosación, una isomerización, otra oxidación y una nitración que forma ácido fulmínico, que es el que al final reacciona con el Hg<sup>+2</sup> dando el Hg(CNO)<sub>2</sub>. Se pueden consultar todas las reacciones intermedias en el interesante libro de Orbovic que acabo de referenciar. La detonación del fulminato consiste en la descomposición explosiva del Hg(CNO)<sub>2</sub> ya sea por compresión, percusión, calor o roce y su reacción descomposición en atmósfera de nitrógeno es<sup>479</sup>:



De forma general la descomposición química es<sup>480</sup>:



La reacción entre el Hg<sup>+2</sup> y el etanol es exotérmica y se mantiene una vez comenzada, pero hay que darle un poco de energía de activación, cuidando que no sea excesiva ya que podría desestabilizarse si se mantiene la fuente de calor una vez haya arrancado la reacción química. Esa es la razón por la que en algunas recetas se calienta un poco el alcohol antes de añadir el mercurio (II), poniéndolo a una temperatura de entre 20 y 25°C. La reacción alcanza por sí misma los 85°C pero no llega a hervir nunca, de ahí la importancia de retirar cualquier apoyo térmico. Una vez se echa el mercurio (II) que va en medio ácido, se agita suavemente y se retira la fuente de calor al primer signo de que comience a humear (si la temperatura del laboratorio es de más de 25°C ni siquiera es necesario ese calentamiento). Concluida la reacción, tras unos diez minutos, ya se ve el precipitado amarillento en el fondo del vaso de precipitados. Basta esperar a que se enfríe hasta alcanzar la temperatura ambiente para meter en el frigorífico la disolución final, y así obtener la máxima cosecha posible. La posibilidad de que quede fulminato de mercurio (II) en disolución es mínima en cualquier caso. En los grandes

---

<sup>477</sup> [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mercury\\_-bis\\_fulminato#section=Physical-Description](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mercury_-bis_fulminato#section=Physical-Description).

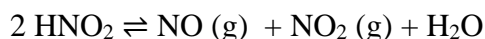
<sup>478</sup> Orbovic, N.B., Explosivos, Propelentes y Pirotecnia. Estado del arte, Academia Politécnica Militar, Santiago de Chile, 2011, pp. 137-138.

<sup>479</sup> Beyer, H., Walter, W., Manual de Química Orgánica, Reverté, Barcelona, 1987, p. 284.

<sup>480</sup> Orbovic, N.B., op.cit.p. 136.

contenedores donde se elabora en gran cantidad, con un objetivo industrial, se impone incluso un pH de entre 8 y 10 que hace que todo el mercurio divalente presente, que pudiera haber quedado sin reaccionar, pase a HgO, lo que unido al hecho de que estequiométricamente todo el Hg<sup>+2</sup> debería de haber reaccionado, elimina cualquier peligro de que quede fulminato en los recipientes<sup>481</sup>.

La reacción en sí es aparentemente muy simple ya que basta con añadir Hg<sup>+2</sup> a una cierta cantidad de etanol templado para que precipite el Hg(CNO)<sub>2</sub> pero el mecanismo subyacente es muy complejo. El protocolo<sup>482</sup> que sigo de cerca dice que es conveniente añadir unas cuantas gotas de catalizador de cobre, para el que basta disolver una sal de cobre, como el sulfato de cobre (II), en una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico. Este paso no lo he hecho y no parece necesario, aunque probablemente no haya obtenido el rendimiento que, en cualquier otro lado, hubiera sido exigible. La mezcla se deja reaccionar unos minutos y una neblina marca el transcurso de la reacción, indicando su fin cuando desaparece. La naturaleza química de ese humo blanco parece relacionarse con óxidos de nitrógeno, y mercurio que se evapora<sup>483</sup>, pero la información la he sacado de un texto bastante antiguo y no es del todo confiable. Los óxidos de nitrógeno surgen de la inestabilidad inherente al ácido nitroso<sup>484</sup>. La producción del dióxido de nitrógeno anaranjado es referida por muchos que hacen este experimento en mayor proporción.



Algunas imágenes del proceso de precipitación y prueba del fulminato servirán para entender cómo se lleva a cabo el proceso.

### **Preparación de las disoluciones de partida de mercurio (II) y alcohol etílico**

Al igual que en el experimento anterior, parto de una disolución de mercurio divalente hecha con unos 28,14g de mercurio, disueltos en aproximadamente unos 75 mL de HNO<sub>3</sub> al 60%. De ahí decidí tomar 5 mL para hacer el experimento del fulminato por lo que tras los cálculos estequiométricos correspondientes obtendría una nada despreciable cantidad de 2,67g de fulminato de mercurio. En vez de emplear la cantidad estequiométrica de alcohol, decidí usar alcohol en exceso, aproximadamente unos 75 mL de alcohol etílico puro, que calenté previamente al baño María, usando una resistencia habitual para estas cosas. La temperatura del laboratorio era de 28°C por lo que no hubiera necesitado hacerlo y al final el alcohol alcanzó los 40°C tras lo que decidí retirar el foco de calor antes de añadir el Hg<sup>+2</sup> en el recipiente del alcohol.

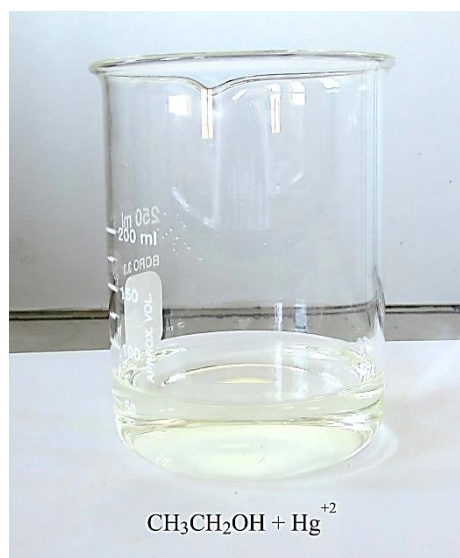
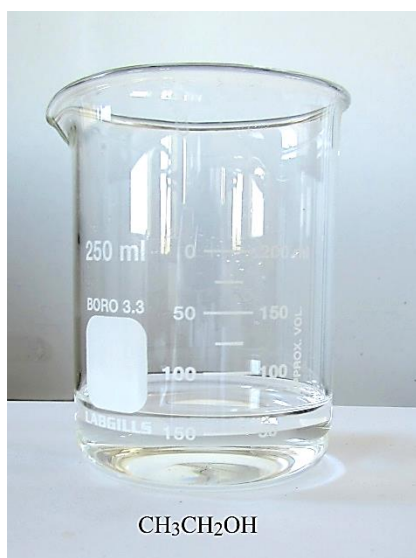
---

<sup>481</sup> Martin, E.C., *Complexant Stability Investigation Task 2 – Organic Complexants*, Battelle, Springfield, 1985, p.11.

<sup>482</sup> Orbovic, N.B., op.cit. p.137.

<sup>483</sup> Howard, E., *On a new fulminating Mercury*, Royal Society Publishing, 13 de marzo, 1800, p.206.  
<https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rstl.1800.0012>

<sup>484</sup> Jong-Yoon, P., Yin-Nan, L., *Solubility and Decomposition Kinetics of Nitrous Acid in Aqueous Solution*, *J.Phys.Chem.*, 92, 1988, pp. 6294-6302.



### Mezcla y reacción

Para seguir la receta debería de haber añadido de golpe la disolución ácida de  $\text{Hg}^{+2}$  pero lo hice rápidamente, con una pipeta de tipo Pasteur de plástico, en varias pero sucesivas tandas. Tras mezclarlos no hubo ninguna reacción evidente, salvo la aparición de una coloración levemente amarillenta que poco a poco se volvería opaca y acabaría precipitando en forma de producto purulento de color amarillo pálido.

Para que la reacción se iniciase usé el mismo baño María en el que acababa de calentar el alcohol etílico y en unos segundos comenzó a empañarse el vidrio del vaso de precipitados, apareciendo un humo escaso y apenas perceptible sobre la boca del recipiente. Justamente en ese momento retiré la fuente de calor y esperé a que dejase de humear, viendo que se estaba formando un polvo cristalino y amarillento en el fondo.



Tras esperar varios días el fulminato precipitado, separado por decantación, estaba seco y preparado para hacer la prueba. Para ello decidí usar una lupa, un instrumento que permite mantener una cierta distancia de seguridad, es llamativo, y lo más importante, es capaz de hacer deflagrar el producto.



El fulminato de la izquierda está seco pero todavía permanece adherido al fondo del matraz en el que precipitó, mientras que la imagen de la derecha pertenece a la misma cosecha, una vez raspada con sumo cuidado y dejado secar un par de horas en el laboratorio. Es llamativa la diferencia de color que hay entre ambas imágenes pero es probable que el tamaño de partícula del fulminato de mercurio que precipitó antes no sea el mismo que el de aquel que precipitó después y haya madurado menos tiempo y en condiciones ligeramente diferentes.



La prueba fue exitosa y el fulminato de mercurio deflagró nada más recibir un aporte de energía térmica a partir del punto de concentración de luz de la lupa. Como no compacté el precipitado no hubo ningún estallido indeseado, además al estar disperso por la superficie del vidrio había que ir pasando el punto de luz por su superficie para que reaccionara todo el compuesto, dado que no deflagra todo de una vez.



## EL CORAZÓN DE MERCURIO

### Introducción

Esta preciosa experiencia, al igual que las anteriores, tiene ya muchos años como ensayo de la Química Recreativa, pero en este caso reconozco que no la conocía, y ha sido solo trabajando con otros textos y con artículos relacionados con la química básica del mercurio cuando me he encontrado con la relación existente entre la tensión superficial de la gota de mercurio y la óxido-reducción que sufre el metal en su superficie, en contacto como está con un oxidante fuerte. La bibliografía sobre los procesos que ocurren en este sencillo experimento es más abundante que en los otros dos casos, así como las variantes respecto a los protocolos para repetir la experiencia. En cualquier caso utilizaré como referencia general el artículo de María Teresa y Manuela Martín Sánchez porque trata la cuestión con la profundidad debida<sup>485</sup>. De hecho poco puedo añadir yo al respecto, salvo unas cuantas fotografías adicionales, sobre todo teniendo en cuenta el enfoque siempre visual de la mayor parte de mis artículos de química.

La realidad química que hay tras el «corazón» es bastante compleja, y las autoras del artículo que uso como base, resumen en dos las hipótesis explicativas del proceso, al que consideran que funciona como una serie de pilas con sus correspondientes electrodos. Las dos alternativas son: la hipótesis del grupo de Keizer y la hipótesis de Shakhshiri. La explicación general es básicamente la misma en ambas alternativas, por eso yo detallaré solo la primera.

### La hipótesis del grupo de Keizer

Cuando el mercurio actúa como cátodo, es decir, es el polo positivo, se carga positivamente, como consecuencia de oxidarse a « $\text{Hg}^{+1}$ » por el dicromato presente en medio ácido. Los átomos oxidados de mercurio se reparten por la superficie y como se repudian entre sí por una fuerza de repulsión eléctrica que se opone a la de tensión superficial, aumenta la superficie de la gota, aplanándose. Pero si el hierro toca la superficie donde está el mercurio oxidado, la situación se revierte y el hierro se oxida a  $\text{Fe}^{+2}$  reduciendo al mercurio a su estado elemental. Al eliminarse la repulsión entre los cationes de mercurio, la única fuerza existente vuelve a ser la tensión superficial, y así el mercurio recupera la esfericidad con un mínimo de superficie expuesta al líquido. Al retirarse el alambre de hierro el dicromato, que es el oxidante del líquido que cubre al mercurio, vuelve a oxidarlo y la gota se carga positivamente, recomenzando el proceso.

El ciclo de pulsaciones se entiende muy bien así, pero las reacciones que se quedan detrás hacen más complejo el análisis, dado que el hierro también puede oxidarse por el dicromato que hay en el medio, así como el  $\text{Hg}^{+1}$  que podría pasar a  $\text{Hg}^{+2}$ . Pensar en un  $\text{Hg}^{+1}$  que no se represente como dímero se hace difícil, pero en electroquímica hay ejemplos de ello en la superficie de los electrodos. Y todo sin

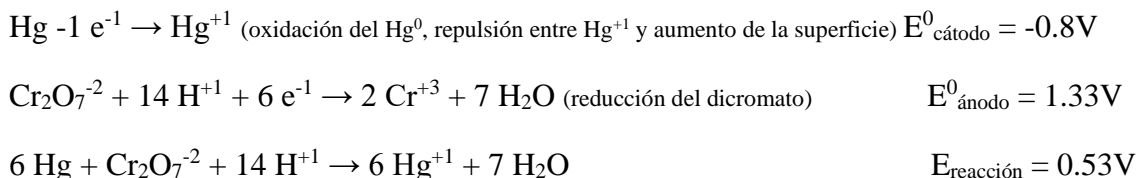
---

<sup>485</sup> Martín Sánchez, M.T., Martín Sánchez, M., Corazón oscilante de mercurio, Anales de Química, 106(4), 2010, 304–310.

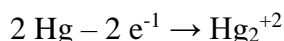


considerar las reacciones de precipitación que dan los cromatos y los dicromatos con los cationes del mercurio. Es a la hora de precisar cuáles son las reacciones implicadas donde se advierten las diferencias entre ambas explicaciones. El conjunto formado por el hierro, el dicromato de potasio, el ácido sulfúrico y el mercurio genera una compleja trama de reacciones que tienen o no influencia sobre el experimento, según cada caso.

Así tenemos las siguientes semirreacciones en la dilatación del corazón del Hg:



Es cierto que la reacción de oxidación tiene que ser probablemente:

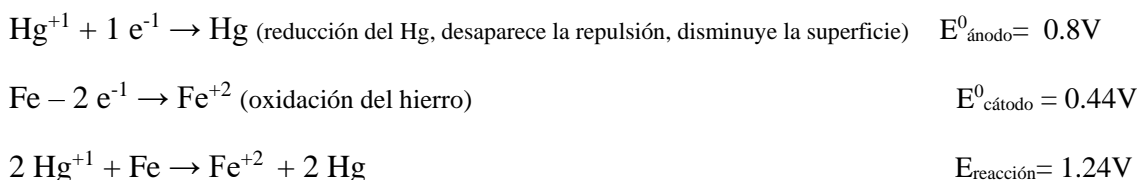


Y la reacción de dilatación global en el mercurio sería:



Donde el  $\text{Hg}_2^{+2}$  precipita para formar el compuesto insoluble  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  que seguramente no permaneciera mucho tiempo, dado que en las condiciones de reacción, el  $\text{Hg}_2^{+2}$  se oxidaría a  $\text{Hg}^{+2}$ , complicando aún más la química implicada con un salto oxidativo adicional. Aunque en tal caso, se puede considerar que el  $\text{Hg}^{+2}$  sustituye sin más al  $\text{Hg}^{+1}$ , como si este último no existiese, y mantener que las reacciones se vincularían al par  $\text{Hg}^{+2}/\text{Hg}$ . Sin embargo parece que hay consenso en que el recubrimiento del mercurio, la capa que lo oscurece, es de Hg (I), es decir  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , un compuesto que es estable e insoluble, mientras que el  $\text{HgSO}_4$ , la alternativa de  $\text{Hg}^{+2}$  es soluble, pero se descompone<sup>486</sup> en agua, dando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y un sulfato óxido de mercurio (II), que sí es insoluble y que podría ser igualmente el compuesto que oscurece al mercurio<sup>487</sup> por lo que la opción seguiría siendo posible. Desde el punto de vista de los potenciales, aunque sin tener en cuenta la precipitación que se produce en ambos mercurios con los sulfatos, no hay grandes diferencias pues el potencial del par  $\text{Hg}^{+2}/\text{Hg}$  es de 0.86V mientras que el del  $\text{Hg}_2^{+2}/\text{Hg}$  es 0.79V.

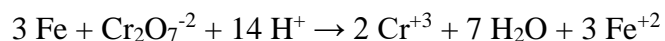
En la contracción del mercurio se dan las reacciones:



<sup>486</sup> Pohanish, R.P., *Sitting's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*, Volumen 1, Sexta edición, Elsevier, 2012, p. 2067.

<sup>487</sup> <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mercury-oxonium-sulfate#section=Odor>

Acoplado las dos pilas, a base de considerar un intercambio de 6 electrones, tendríamos una reacción global de:



Sorprendentemente desaparecen los átomos de mercurio en la reacción como si fuese solo un vehículo utilizado en el intercambio de los electrones. Lo cierto es que el mercurio de la gota va desapareciendo con el tiempo y la gota a mengua tanto que es evidente que algo está ocurriendo, quizás el pH esté subiendo al consumirse los protones y esté precipitando el  $\text{HgO}^{488}$ .

### La preparación de la experiencia según D. Avnir

Es el protocolo estándar para este experimento, donde se cubre la gota de mercurio con una disolución acuosa de ácido sulfúrico a 6 M, donde se ha añadido también 1 mL de dicromato de potasio con una concentración de 0.1M. Lo importante es que cubra la gota para que el proceso se lleve a cabo sin interrupciones<sup>489</sup>.

Reconozco que no he respetado las proporciones, al menos conscientemente, dado que la idea no era replicarlo con exactitud sino lograr que se viese cómo palpita la gota de mercurio, y al final, tras varias pruebas, he logrado registrar el fenómeno.

### Mi experimento en imágenes

Para la disolución ácida he usado unos 10 mL de ácido sulfúrico al 98% y los he disuelto en unos 50 mL de agua destilada donde, tras homogeneizar, he añadido una punta de espátula de dicromato potásico. Esa disolución la he añadido, en una primera prueba, sobre una gota de mercurio de unos 2 cm de diámetro, mientras que después lo he repetido sobre otra de 1 cm, donde la pulsación del corazón se ha apreciado perfectamente y durante mucho tiempo.

La primera vez que eché la gota tuve la mala idea de hacerlo sobre la disolución ya preparada de ácido y dicromato. El mercurio se rompió en decenas de bolitas que se recubrieron de una capa insoluble de  $\text{Hg}^{+1}$ , imposibilitando que se uniesen, pues la capa de óxido impedía que el Hg interior de una gota se pusiera en contacto con el de otra. Aplicar el hilo de hierro a una de ellas suponía que quedara limpia del sulfato, pero la otra bolita tenía tiempo de recubrirse antes de unirse a la primera. Al final tuve que repetirlo todo de nuevo.



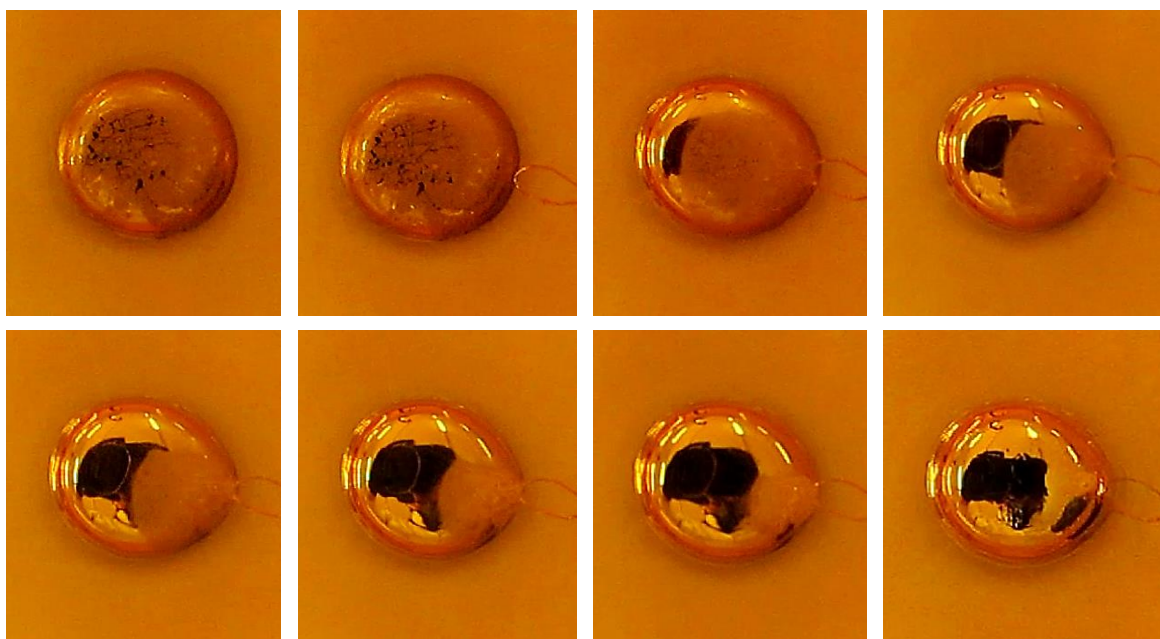
<sup>488</sup> Burriel, F. et al., Química Analítica Cualitativa, Editorial Paraninfo, 14ª Edición, Madrid, 1992, p. 442.

<sup>489</sup> Lo he tomado directamente del artículo de María Teresa y Manuela Martín Sánchez.

En nada de tiempo el mercurio se recubrió de una capa insoluble de sulfato de mercurio (I) o de sulfato básico de mercurio (II). Su color amarillento se aprecia mejor en otras fotografías, aunque debido al color de la disolución de dicromato de potasio no estoy seguro de ello. El color del sulfato de mercurio (I) va del blanco al amarillo<sup>490</sup> mientras que el del sulfato óxido de mercurio (II) es amarillo limón<sup>491</sup>. Podría tratarse de cualquiera de los dos considerando que ambos reaccionan con el metal Fe, dando Hg líquido.



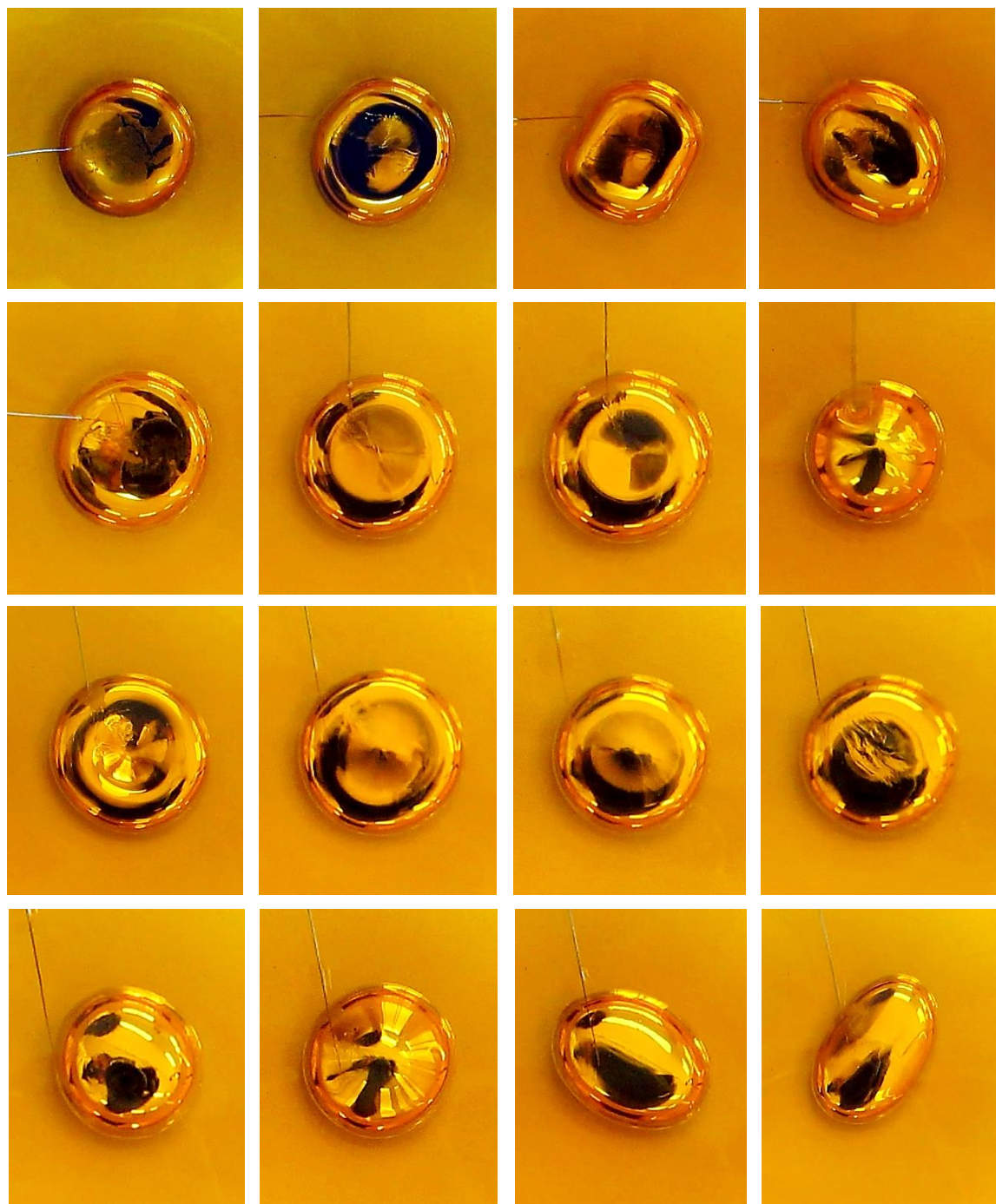
Aquí se ve perfectamente el cerco de sulfato insoluble que ha caído al fondo del cristalizador que uso para hacer el experimento. El sulfato que está adherido a la superficie del mercurio desaparece, por la reducción del metal del catión. A pesar de que el color de la disolución es anaranjado, se intuye que el precipitado es de una tonalidad clara, bien blanco, bien amarillo en cualquiera de sus variedades. En la secuencia siguiente vemos cómo se reduce el  $\text{Hg}^{+1}$  y desaparece la capa que recubre al Hg líquido.



<sup>490</sup> <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24545#section=Experimental-Properties>

<sup>491</sup> <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mercury-oxonium-sulfate#section=Structures>

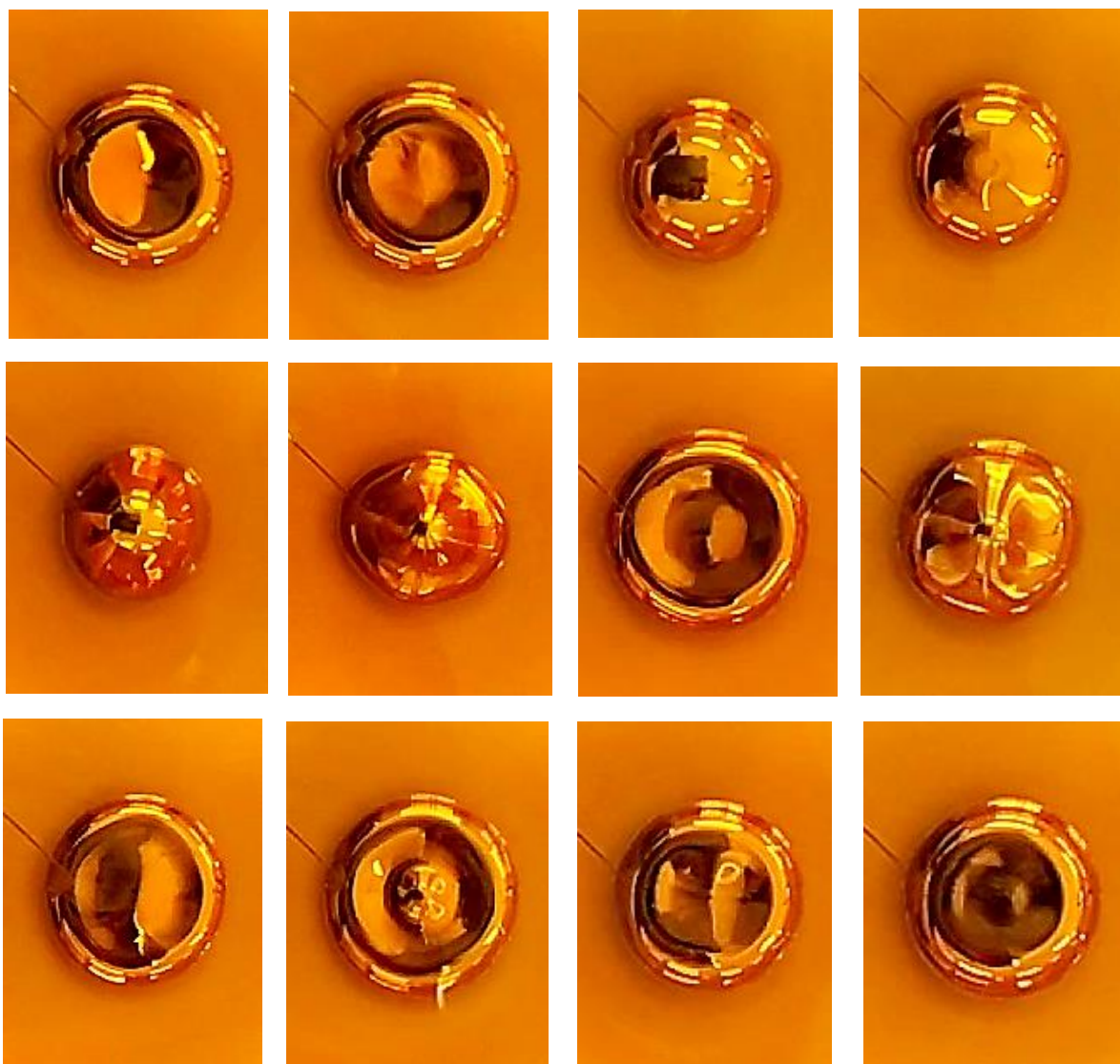
Esta es una secuencia casi continua de la palpitación del corazón de Hg. Los tamaños de la gota no tienen por qué ser reales porque verdaderamente está pulsando:



Hay un elemento curioso en toda la serie, al margen de modos típicos de vibración que se repiten con patrones definidos, y que son verdaderamente sugestivos de contemplar a cámara lenta, y es el hecho de que la disolución se debería ir oscureciendo con el transcurso de la reacción por la reducción del cromo. Es decir, que los centros de color deberían de ir cambiando por la aparición del  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^{+1}$  que

tiene un color verdoso<sup>492</sup> y que es la especie que se estaría formando a partir del  $\text{Cr}^{+3}$  que se libera. Sin embargo yo no aprecio ningún cambio de coloración general en la disolución.

Aquí añado otro conjunto de imágenes perteneciente a otro ensayo donde solo quiero mostrar las vibraciones que me han parecido más llamativas, sin que en realidad se salgan del esquema típico que se puede ver en la serie anterior.



Si la gota de mercurio se introduce solo en un poco de agua, con ácido sulfúrico, como muestran las dos imágenes de más abajo, se produce el aplanamiento de la misma por la formación sobre su superficie del polo positivo, por lo que bastaría introducir un alambre de hierro para que se reduzca y vuelva a su estado normal. Yo no he encontrado oscilaciones en el proceso, sin embargo al disolver unos cristales de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en un tubo de ensayo y añadirlos con un gotero el fenómeno se manifiesta desde el primer

<sup>492</sup> Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J., Estudio para la utilización experimental de los óxidos e hidróxidos de cromo en las enseñanzas medias, Revista Bórax, 2(1), 2017, p. 49.

momento, como puede verse en las imágenes anteriores, que pertenecen a este mismo experimento. Con respecto a los ensayos anteriores lo único que he disminuido es el tamaño de la gota, de aproximadamente un centímetro, y la concentración de dicromato.



## AMALGAMAS DE MERCURIO

### Amalgama del mercurio con aluminio

El mercurio puede formar una amalgama con algunos metales. La más conocida quizás sea la amalgama que forma con los metales nobles como el oro o la plata, una propiedad que se ha explotado desde el siglo XVI, cuando el mercurio se popularizó con el nombre de azogue y barcos cargados de mercurio zarpaban desde España para extraer oro y plata de manera exhaustiva en las minas de América.

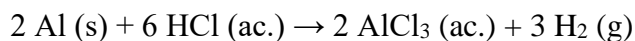
Como en cualquier amalgama, el mercurio se disuelve en la estructura sólida del otro metal, repartiéndose por su interior de manera homogénea. Sin embargo el aluminio se oxida al aire formando una capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de escasos nanómetros de grosor, suficiente no obstante para proteger al metal e impedir que se oxide por completo, o que otras sustancias reactivas lo ataquen. El aluminio por tanto estaría pasivado entre los 4 y los 9 de pH, reaccionando a ácidos y bases fuera de ese rango<sup>493</sup>. Por tanto para lograr que el mercurio forme una aleación con el aluminio es preciso que entre en contacto íntimo con él, sin que haya esa capa protectora de óxido de aluminio. Lo más adecuado es retirar la capa por abrasión, por ejemplo arañando la superficie con un clavo o usando una broca para abrir un agujero no demasiado profundo. Los ácidos no dan buen resultado a la hora de disolver el óxido de aluminio, cuyo pasado térmico puede realmente blindar al metal de ataques de ácidos, ya que una superficie de alúmina calentada por encima de los 2000°C es prácticamente insoluble<sup>494</sup>. A esas temperaturas se forma la estructura  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  que es muy diferente de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , bastante más vulnerable<sup>495</sup>. Sin embargo sí se puede usar el ácido clorhídrico para hacer pequeños agujeros en la superficie descubierta del aluminio, para que el mercurio penetre y forme

<sup>493</sup> Winston, R., *Uhlig's corrosion handbook*, Segunda edición, Wiley & sons, 2000, p.682.

<sup>494</sup> Kichline, F.O., *Estimation of Aluminium Oxide and Total Aluminium in Steel*, *Analyst*, 476, 1915, p. 472. <https://doi.org/10.1039/AN9154000472>

<sup>495</sup> Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Química Inorgánica Avanzada*, Editorial Limusa, México, 1990. p. 404.

la amalgama con facilidad. El HCl reacciona con el aluminio y lo disuelve con gran facilidad, teniendo en cuenta el bajo potencial rédox del par  $\text{Al}^{+3}/\text{Al}$ , que en todo el rango de pH se mantiene entre -1.7 y -2.35V, por lo que el aluminio se deja oxidar sin problemas a  $\text{Al}^{+3}$  según la reacción<sup>496</sup>:



Tras raspar la superficie de un trozo de aluminio y atacar con ácido clorhídrico al metal puro que hemos dejado al descubierto se coloca una gota en el hueco, lo suficientemente rápido como para que no se forme de nuevo una superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que dificultaría la formación de la amalgama. Hay que tener en cuenta que la amalgama necesita de humedad en el ambiente para poder desarrollarse, de lo contrario se para y no continúa con el proceso, que es lo que me ha pasado a mí, por hacer la experiencia en julio a unos 30°C y con escasa humedad ambiental. El mercurio se introduce en el aluminio y lo fragiliza hasta el punto de que la placa de metal puede llegar a partirse de someterse a fuerzas de torsión o tracción suficientes, aunque muy inferiores a las que estando puro hubieran sido necesarias para lograr un efecto semejante<sup>497</sup>.

Cuando el mercurio cubre al aluminio, una parte del aluminio se solubiliza en el mercurio que se está introduciendo en su estructura, formando la amalgama. Ese aluminio disuelto en el mercurio no puede pasivarse y queda expuesto a la humedad del aire y a oxígeno, formando  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que es una forma de alúmina que toma fácilmente agua y es susceptible de ser atacada por ácidos<sup>498</sup>. Es por ello por lo que, en condiciones de humedad, se hidrata y se sale del mercurio, creando estructuras fibrosas por encima de la superficie que se está amalgamando<sup>499</sup>.



Son estas estructuras, frágiles y fibrosas, la principal atracción de este experimento como parte de la Química Recreativa, aunque a decir verdad, la química de fondo de todo el proceso contiene elementos propios de la química de la corrosión que son de un enorme interés científico e industrial, sobre todo cuando se compara con el proceso de corrosión en el hierro, donde el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en vez de pasivar, es poroso, y de nada sirve como blindaje, ante un proceso corrosivo que acabará devorando al metal por completo de no protegerlo artificialmente. Todo ello contrasta con la oxidación del Al puro, cuya capa protectora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es muy eficiente, y lo pasiva frente a la oxidación.

El mercurio de la gota continuará introduciéndose por completo en la estructura del aluminio, formando una disolución en el sólido, mientras que la superficie de contacto entre los dos metales siga estando limpia, para lo cual es indispensable que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formado salga fuera de la gota y siga construyendo la frágil edificación de fibras de alúmina hidratada. En el momento en que esa construcción se detiene, sabemos que

---

<sup>496</sup> Burriel, F., op.cit. p.640.

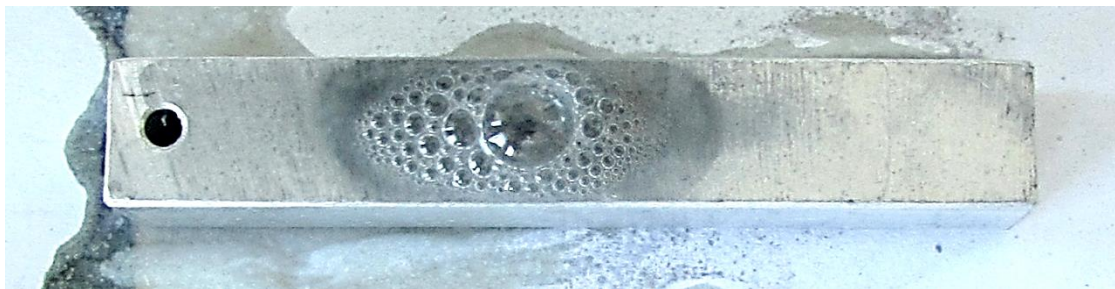
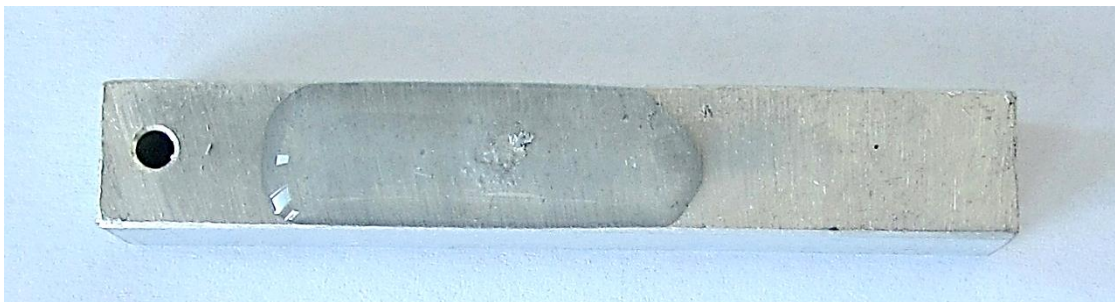
<sup>497</sup> Winston, R., op.cit. p. 690.

<sup>498</sup> Cotton, F., op.cit. p. 405.

<sup>499</sup> Vargel, C., *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, Oxford, 2004, p. 158.

el mercurio ha dejado de amalgamarse con el aluminio. En el ejemplo cuyas fotos voy a poner ahora, eso ha sucedido pasados unos cuantos minutos, pero como tampoco tenía la intención de dejar que todo el mercurio se perdiese en el aluminio, no he repetido la experiencia humedeciendo artificialmente el aire, dándola por válida como tal, pues se ven muy bien las fibrillas de alúmina con las que se demuestra que se ha producido la amalgama. Con posterioridad, se puede limpiar la superficie para ver que el color del aluminio ha cambiado en la zona amalgamada. El Hg se puede eliminar mediante ácido nítrico al 60% o calentando el metal con aire caliente<sup>500</sup>.

Aquí vemos algunas imágenes del aluminio raspado, tratado con HCl, reaccionando y finalmente con la gotita de mercurio recién puesta, antes de amalgamar:

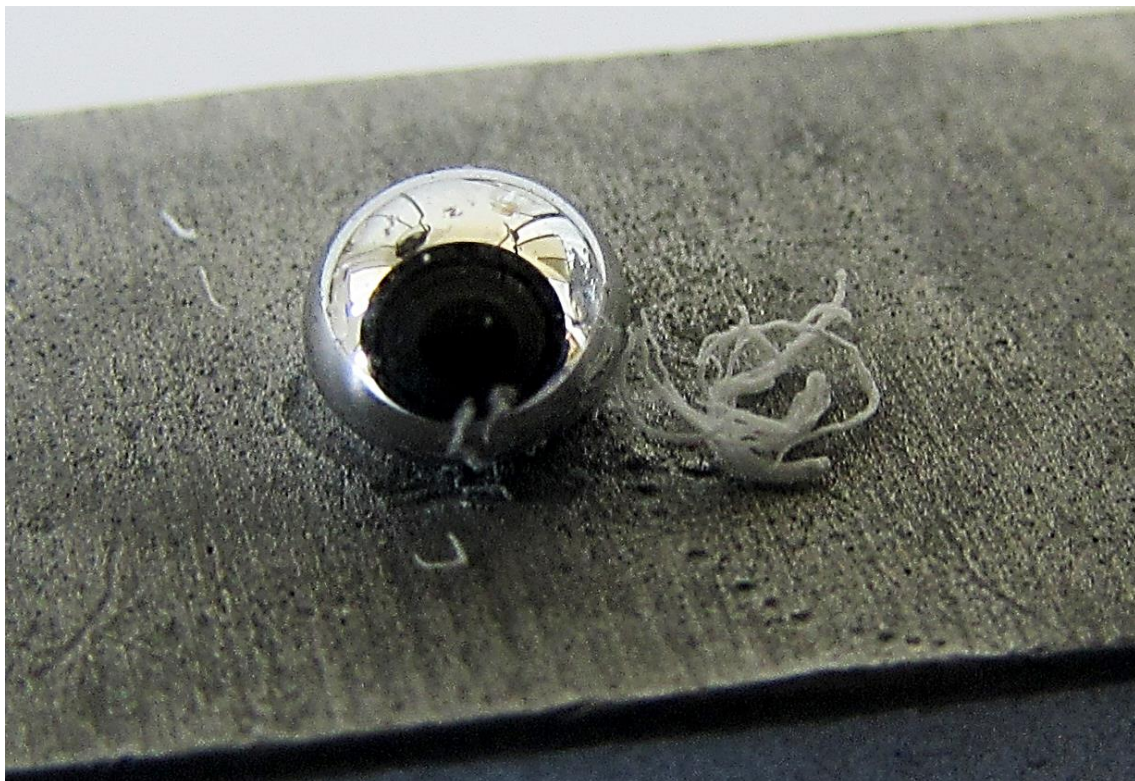


---

<sup>500</sup> Winston, R., op.cit. p.690.



La estructura fibrosa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se aprecia bien en las fotos como indicativo de la amalgama que se está produciendo debajo:



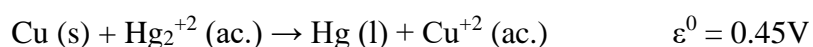


Si hubiese habido más humedad en el ambiente, la alúmina que queda fuera, semejante a una especie de pelusa o incluso a ceniza cuando se rompe por el mero aire de la campana extractora, se hubiera entrelazado, y hubiese crecido de manera mucho más densa y cohesionada, formando uniformemente una especie de torre con el mismo residuo alrededor de la gota, no solo en una parte, como aquí. En Internet hay ejemplos verdaderamente espectaculares de formaciones sobre la superficie y es un placer verlos, comprendiendo el papel que juega la química en todo ello<sup>501</sup>.

### La amalgama de mercurio y cobre

El proceso de formación de la amalgama de cobre con mercurio se obtiene a partir de los cationes  $\text{Hg}_2^{+2}$  y del  $\text{Hg}^{+2}$  indiferentemente, dado que ambos dan la misma reacción de reducción con el cobre metálico<sup>502</sup>. En ambos casos, el catión de mercurio se reduce a mercurio elemental, mientras que el cobre se oxida a  $\text{Cu}^{+2}$ , pasando a la disolución del catión de mercurio, coloreándola del característico tono azul del acuocomplejo. La facilidad con la que se reduce el mercurio es el motor de estas reacciones de óxido-reducción que permiten formar la amalgama sobre la superficie limpia de una lámina o de un hilo de cobre metálico. Basta con echar un vistazo a los potenciales de reducción positivos y altos del mercurio para darse considerar que estamos ante un metal casi noble.

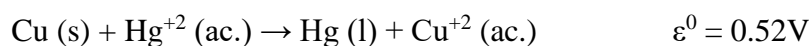
Las reacciones de óxido-reducción para el  $\text{Hg}_2^{+2}$  serían:



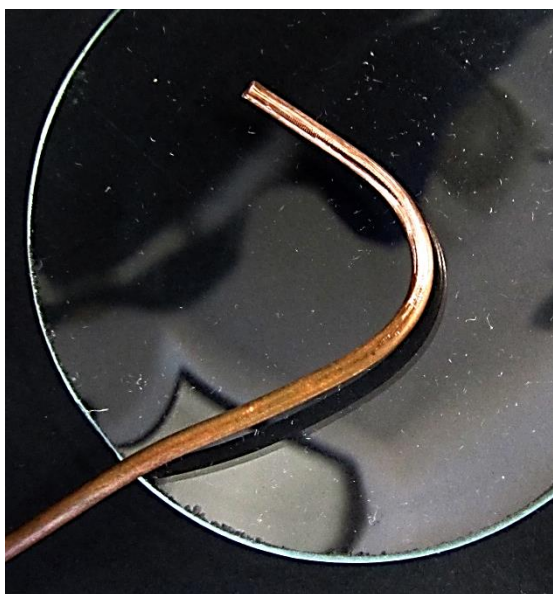
<sup>501</sup> <https://www.youtube.com/watch?v=IrdYueB9pY4>

<sup>502</sup> Burriel, F., op.cit. p. 446.

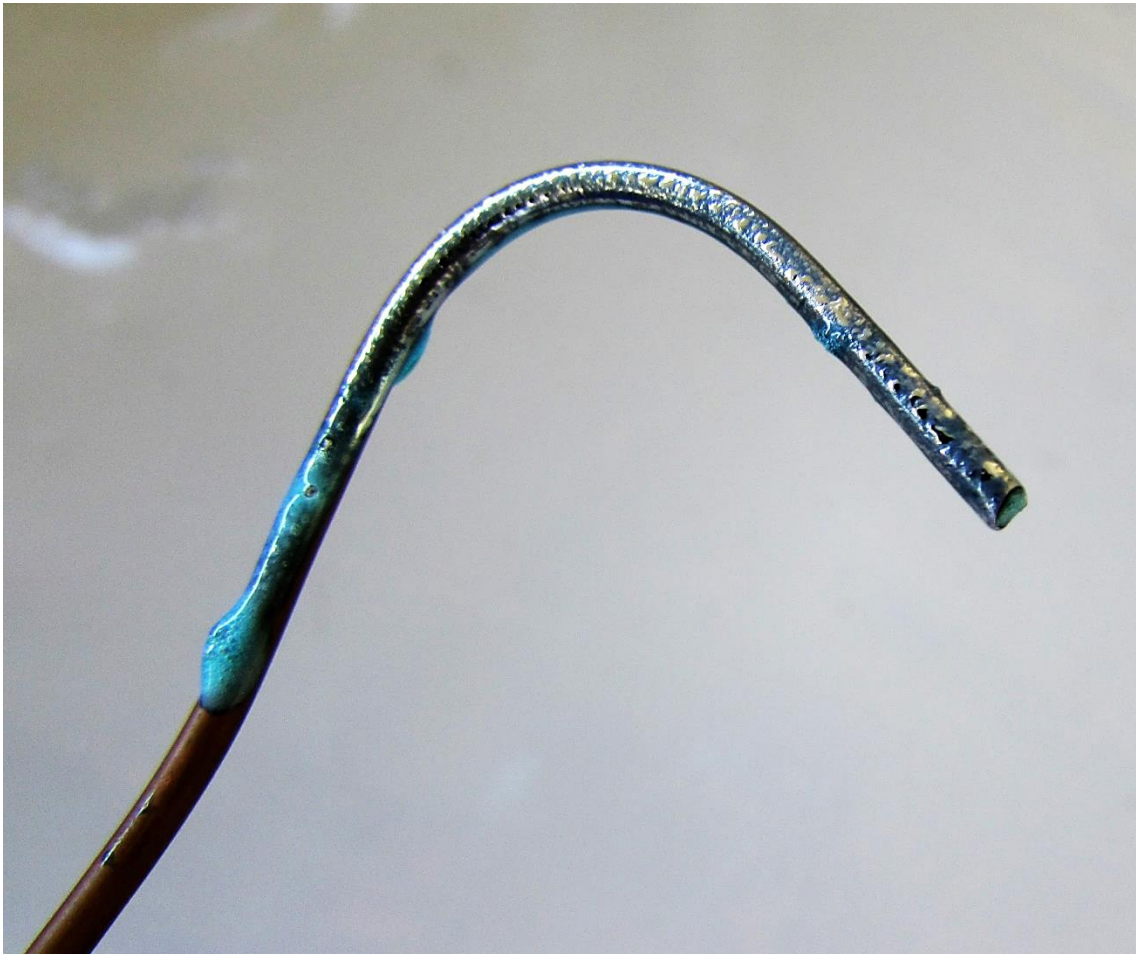
Las reacciones para el  $\text{Hg}^{+2}$  son:



Estas reacciones de óxido-reducción tienen cierta relevancia en la química analítica del mercurio, dado que se utilizan para el reconocimiento del metal en muestras y disoluciones problemáticas. Sin ser una reacción específica, solo los cationes de mercurio precipitan en contacto con el cobre metálico generando una superficie plateada y brillante, algo que constituye una diferencia fundamental respecto a otros metales que también precipitan al reducirse con el cobre, como pueden ser el oro, la plata y otros metales nobles, que al no amalgamarse con el cobre, solo generan depósitos de color negro. Así basta con colocar una gota de disolución problema sobre una lámina de cobre limpia, y frotar con un trozo de papel de filtro, para comprobar si hay mercurio. Veamos el proceso completo en una serie de imágenes, comparando primero el hilo de cobre de partida y el resultado tras la amalgama.



En la imagen de la derecha se ve que el mercurio, tras depositarse sobre la superficie de cobre, se introduce en el metal y penetra superficialmente lo suficiente como para que tras eliminar la capa exterior, que tiene un aspecto algo más sucio y con espuma de color azul, por la presencia de  $\text{Cu}^{+2}$ , tal y como se puede ver en la página siguiente, quede una superficie plateada. A pesar de haber frotado con fuerza, el cobre no ha perdido el color de la plata, por lo que no se trata de ninguna pátina, sino de una aleación real que, a pesar de las apariencias, es bastante menos estable de lo que mecánicamente muestra.



De hecho, basta calentar el cable de cobre para que desaparezca el color plateado con una rapidez que sorprende, de la misma manera que al principio me asombró por la velocidad con la que se formó la aleación. En la imagen de la derecha he puesto el extremo inferior en contacto con la llama del mechero de alcohol y en unos segundos hubo desaparecido la superficie plateada de la curva que hace el alambre de cobre, justamente por donde aquí está cogida por las pinzas de unas tenacillas protegidas con un poco de papel de aluminio. Incluso la temperatura ambiente es suficiente como para que el mercurio del retículo de cobre se vaya liberando al aire poco a poco, lo que hace que el aspecto especular de la superficie se vaya perdiendo. Esta circunstancia



Este carácter efímero de la amalgama Hg-Cu hay que tenerlo en cuenta a la hora de elaborar materiales con ella, combinando otros materiales para que el resultado sea estable. Eso es lo que ocurre en la amalgama dental, donde el cobre participa junto a la plata, que es mayoritaria y estabiliza la estructura, en la que se integra el cobre.

## CONCLUSIONES

Las experiencias que he comentado a lo largo de este tema muestran hasta qué punto el mercurio es un metal que durante años ha dado mucho juego a la Química Recreativa. Desde este punto de vista es una pena que el metal sea tan tóxico y que haya ido saliendo de los laboratorios como consecuencia.

En mi opinión la más espectacular de ellas es la descomposición térmica del tiocianato de mercurio (II), es decir, la experiencia de la «Serpiente de Faraón», pero en lo que respecta al interés por el aprendizaje de la química, tal vez la práctica del «corazón latiente de mercurio», con todos los interrogantes e incertidumbres que aún mantiene, es la más desafiante y atractiva. Las otras prácticas no dejan de ser interesantes, pero en el fondo, el fulminato no es sino otra pólvora más, aunque mucho más peligrosa que la tradicional, por unir la toxicidad a su carácter explosivo, mientras que la aleación de mercurio con aluminio es demasiado lenta como para sacarle verdadero partido en el aula. Solo la aleación del mercurio con el cobre presenta un atractivo del que se podría sacar bastante provecho en el aula, si no fuera tan peligroso trabajar con los cationes de este metal. Al menos tenemos sucedáneos para algunas de las reacciones anteriores, no exentos de peligro<sup>503</sup>, como la reacción entre el bicarbonato y el azúcar, que se queman usando alcohol en un remedo de la «Serpiente de Faraón», como se ve en la propuesta de la Universidad de Cuyo, en Argentina.<sup>504</sup> Para sustituir el ensayo con el fulminato es mejor recurrir a una pólvora con fórmula de deflagración, sin dejar de preguntarse si eso es algo recomendable para un aula, aunque sí pueda ser útil como experimento de cátedra. La práctica del corazón de mercurio tiene un sustituto muy interesante y mucho menos tóxico, cambiando el mercurio por galio<sup>505</sup>, de la misma manera que la aleación de mercurio y aluminio, donde el mercurio se puede sustituir igualmente por galio<sup>506</sup>. Es importante remarcar que el galio tiene una temperatura de fusión de 30° lo que hace que se vuelva líquido con solo dejarlo en la mano, siendo su toxicidad tan baja que puede hacerse sin grandes medidas de seguridad, aunque siempre usando guantes para evitar el contacto directo del metal con la piel.

## BIBLIOGRAFÍA

- Beyer, H., Walter, W., Manual de Química Orgánica, Reverté, Barcelona, 1987.
- Burriel, F. et al., Química Analítica Cualitativa, Editorial Paraninfo, 14ª Edición, Madrid, 1992.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa, México, 1990.

---

<sup>503</sup> Como el desgraciado caso de la alumna que se abrasó al hacer esta práctica, probablemente por echar alcohol sobre la arena caliente, para reactivar la combustión del azúcar, y prenderle fuego cuando la mayor parte del alcohol se hubo evaporado provocando una bola de fuego en torno a ella.

[https://www.abc.es/espana/madrid/abci-serpiente-faraon-abraso-alumna-instituto-mayores-tetuan-201703310046\\_noticia.html?ref=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F](https://www.abc.es/espana/madrid/abci-serpiente-faraon-abraso-alumna-instituto-mayores-tetuan-201703310046_noticia.html?ref=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F)

<sup>504</sup> <https://fcen.uncuyo.edu.ar/upload/grandes-mamba-negra1.pdf>

<sup>505</sup> <https://edu.rsc.org/exhibition-chemistry/the-gallium-beating-heart/4013500.article>

<sup>506</sup> <https://www.youtube.com/watch?v=4HKpMYJ-6go>

- Evers, J., Göbel, M., Oehlinger, G., Klapötke, T.M., *The Crystal and Molecular Structure of Mercury Fulminate*, ZAAC, 633, 9, 2007.
- Irving, H., *An historical account of Pharaoh's serpents*, *Science Progress*, 30, 117, 1935.
- Howard, E., *On a new fulminating Mercury*, *Royal Society Publishing*, 13 de marzo, 1800.
- Jong-Yoon, P., Yin-Nan, L., *Solubility and Decomposition Kinetics of Nitrous Acid in Aqueous Solution*, *J.Phys.Chem.*, 92, 1988.
- Kichline, F.O., *Estimation of Aluminium Oxide and Total Aluminium in Steel*, *Analyst*, 476, 1915.
- Martin, E.C., *Complexant Stability Investigation Task 2 – Organic Complexants*, Battelle, Springfield, 1985.
- Martín-Ramos, P., Martín-Gil, J., Nitruros de carbono grafénicos y composites g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafeno como catalizadores para la generación de hidrógeno por fotólisis del agua, Conferencia: Presentaciones Becas Iberdrola, 2013.
- Martín Sánchez, M.T., Martín Sánchez, M., Corazón oscilante de mercurio, *Anales de Química*, 106(4), 2010.
- Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J., Estudio para la utilización experimental de los óxidos e hidróxidos de cromo en las enseñanzas medias, *Revista Bórax*, 2(1), 2017.
- Miller, T.S., d'Aleo, A., Suter, T., Aliev, A.E., Sella A., McMillan, P.F., *Pharaoh's Serpents: New Insights into a Classic Carbon Nitride Material*, ZAAC, 643, 21, 2017.
- Orbovic, N.B., Explosivos, Propelentes y Pirotecnia. Estado del arte, Academia Politécnica Militar, Santiago de Chile, 2011.
- Patnaik, P., *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, Burlington, 2001.
- Pohanish, R.P., *Sitting's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*, Volumen 1, Sexta edición, Elsevier, 2012.
- Vargel, C., *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, Oxford, 2004.
- Wilson, E.K., *Mercury Fulminate Revealed*, *Chemical and Engineering news*, 29 agosto, 2007.
- Winston, R., *Uhlig's corrosion handbook*, Segunda edición, Wiley & sons, 2000.

## OTROS DOCUMENTOS DE INTERÉS

- John Wiley & Sons, Inc., *Explosive Crystal: Chemists Reveal Molecular Structure Of Dynamite Detonator, Mercury Fulminate*, *Science Daily*, 29 August, 2007.
- Sobre la amalgama de mercurio-aluminio:  
<https://www.youtube.com/watch?v=IrdYueB9pY4>.
- Sobre la «Mamba Negra», como alternativa a la «Serpiente de Faraón»:  
<https://fcen.uncuyo.edu.ar/upload/grandes-mamba-negra1.pdf>
- Sobre el «Corazón de Galio», la alternativa al «Corazón de Mercurio»:  
<https://edu.rsc.org/exhibition-chemistry/the-gallium-beating-heart/4013500.article>  
<https://www.youtube.com/watch?v=4HKpMYJ-6go>

## 13. LA QUÍMICA DEL SULFURO DE MERCURIO

### INTRODUCCIÓN

El sulfuro de mercurio (II) o el sulfuro de mercurio, dado que hasta ahora no se ha logrado aislar un sulfuro de mercurio (I) a pesar de las diferentes propuestas que aseguran haberlo conseguido, es un compuesto de relevancia histórica, hasta tal punto que el nombre de su paralelo natural, el cinabrio, es habitual para profesionales del mundo de la prehistoria, de la historia, de la religión, de la metalurgia, de la geología y, como no, de la vieja alquimia y presente química. El cinabrio es la mena principal del mercurio, y aunque su reactividad es escasa, me interesa sobre todo porque con su estudio cierro el conjunto de trabajos dedicados a este curioso y peligroso metal. No pretendo hacer un análisis exhaustivo de la historia del mineral, pero sí establecer las razones que han hecho del cinabrio uno de esos pocos minerales que han trascendido su espacio, en este caso principalmente como pigmento y como fuente de mercurio. Es muy interesante la descomposición del sulfuro de mercurio en el tiempo, así como la variación de su coloración en función de las impurezas que posee, cuestiones esenciales en el arte, pero hacer un resumen general de lo que se sabe al respecto hoy en día queda fuera de este artículo. Esto no quiere decir que no atienda a algunas particularidades del pigmento natural e incluso que lo compare con el sintetizado en algún aspecto, pero no es el objetivo de este artículo, sobre todo cuando hay otros más completos en tales cuestiones y que referenciaré en su momento. Este artículo se centra en enmarcar histórica y culturalmente al cinabrio y a su alternativa artificial, el bermellón y, sobre todo, a analizar las reacciones básicas del sulfuro de mercurio (II) con los reactivos más habituales de la química básica. Mi interés aquí es presentar las diferentes formas de elaborarlo, tanto en su variante roja como en la negra, la dualidad de color que presenta, pasando de una a otra según factores de temperatura y pH, con la incertidumbre que ello implica para un laboratorio elemental. Igualmente describiré el proceso de obtención de mercurio a partir del sulfuro de mercurio obtenido, así como la elaboración de una tinta o pintura utilizando el sulfuro obtenido como pigmento.

### RESUMEN GENERAL DEL TEMA

Los artículos de química que escribo suelen ser absolutamente prácticos, y en general se relacionan con compuestos químicos que no requieren una introducción previa, al ser conocidos por cualquier persona con formación en ciencias. En este tema, por el contrario, comenzaré realizando una exposición breve sobre las características mineralógicas del cinabrio, sobre sus minas más emblemáticas, así como sobre los minerales con los que puede confundirse y con los que se relaciona por compartir la misma fórmula química. Después de ello haré un resumen del uso que, a lo largo de la historia, se le ha dado al cinabrio en diferentes culturas, lo que nos permitirá valorar al mineral, y al compuesto químico que está detrás, como algo más que a un mero mineral de vitrina o un compuesto químico de laboratorio. Su importancia industrial, social y cultural hace que incluso hoy sea un símbolo básico que hay que saber interpretar según la sociedad en la que nos encontremos. Obviaré en ese apartado su uso como fuente de

mercurio, pues es algo que se ejemplificará en el trabajo de laboratorio que sigue a toda esta introducción teórica.

A partir de ahí describiré desde el punto de vista práctico cómo puede obtenerse el HgS en el laboratorio, tanto en su forma negra como en su forma roja, y cómo podemos pasar de una a otra en según qué condiciones de pH y de temperatura. Después describiré algunas de las pocas reacciones en las que participa, su disolución en agua regia o su descomposición térmica para dar mercurio metálico, porque como ya he indicado, el sulfuro de mercurio (II) es un compuesto muy estable, poco reactivo en general con la mayor parte de las sustancias, de ahí se haya usado durante milenios como un pigmento artístico, adquiriendo importancia religiosa en base a su color y falta de reactividad, dos esferas en las que la estabilidad de la sustancia es algo esencial, si no tenemos en cuenta a algunas vanguardias, que concedían a la maduración de los productos la última palabra en la terminación de la obra.

Finalmente seguiré una receta antigua para la elaboración de tinta roja o de una laca o pintura para emular el trabajo de los artistas que confiaban el rojo de sus obras al sulfuro de mercurio (II), en muchos casos preocupados porque el paso del tiempo pudiera ennegrecer sus obras, como así ha ocurrido en muchos casos.

## EL MINERAL CINABRIO

### Acerca del nombre del mineral

El cinabrio es un sulfuro de mercurio (II) natural que tiene color rojo, color que puede ir desde un rojo cochinilla a un marrón rojizo. Su nombre parece proceder del griego κιννάβαρι, en grafía latina *kinnábari*, y de ahí iría pasando al resto de idiomas en contacto con la koiné griega, como شنگرف *shangarf* en persa, زنجفرة *zinjifrah* en árabe o *cinnabaris* en latín<sup>507</sup>, de donde viene la palabra en castellano. Parece que, en un principio, la palabra en griego servía para nombrar el sulfuro de mercurio, gracias a la descripción que hace Teofrasto en un pasaje de *De Lapidibus*, pero con el tiempo comenzó a identificarse también con otras sustancias de color rojo<sup>508</sup>, como resinas procedentes de árboles de tipo drago, como la *Dracaena Cinnabaris* o dragonera de Socotra o incluso alguna variante canaria cuya savia también es de color rojo sangre<sup>509</sup>. La expresión αἷμα δρακόντειον que suele usarse para estas resinas vegetales y que se traduce como «sangre de dragón» también se confundió con el hematite αἱματίτης<sup>510</sup>, el mineral de hierro cuyo nombre vuelve a hacer referencia a la sangre, e incluso con el propio cinabrio, debido al color rojo que de manera similar comparten todos estos compuestos.

---

<sup>507</sup> Spindler, E., *The Story of Cinnabar and Vermilion (HgS) at The Met, Metropolitan Museum of New York, online paper*, 2018.

<https://www.metmuseum.org/blogs/collection-insights/2018/cinnabar-vermilion>

<sup>508</sup> Trinquier, J., *Cinnabaris et «sang-dragon» entre mineral, végétal et animal, Cahier des Thèmes transversaux ArScAn*, XI, 2011-2012, pp.169-171.

<sup>509</sup> Blanco Cesteros, M., Los Hermeneumata de PGM/PDM XII (=GEMF 15): la Dreckapotheke mágica a examen, *Estudios griegos e indoeuropeos*, 30, 2020, pp. 149-174, p.156.

<sup>510</sup> *Ibidem*, p. 158.



Los mismos griegos ya eran conscientes de la confusión existente entre piedra y resina vegetal que provocaba la palabra cinabrio, cuyo uso se había extendido por similitud a todo pigmento rojo, de manera que trataron de referirse al sulfuro de mercurio con el nombre de minio *minium* en latín, pero no prosperó porque se siguió usando la palabra cinabrio para sendas sustancias<sup>511</sup>. En muchos casos las semejanzas entre los distintos materiales era sorprendente, sobre todo cuando pertenecen a reinos diferentes, como sucede con la sangre de dragón, una resina que merece bien su nombre, y de la que podemos ver algunas imágenes. Destaca su aspecto de vidrio, cuando se ha solidificado, mientras que al molturarla adquiere una tonalidad que está entre el rojo y el rosado, muy llamativa.



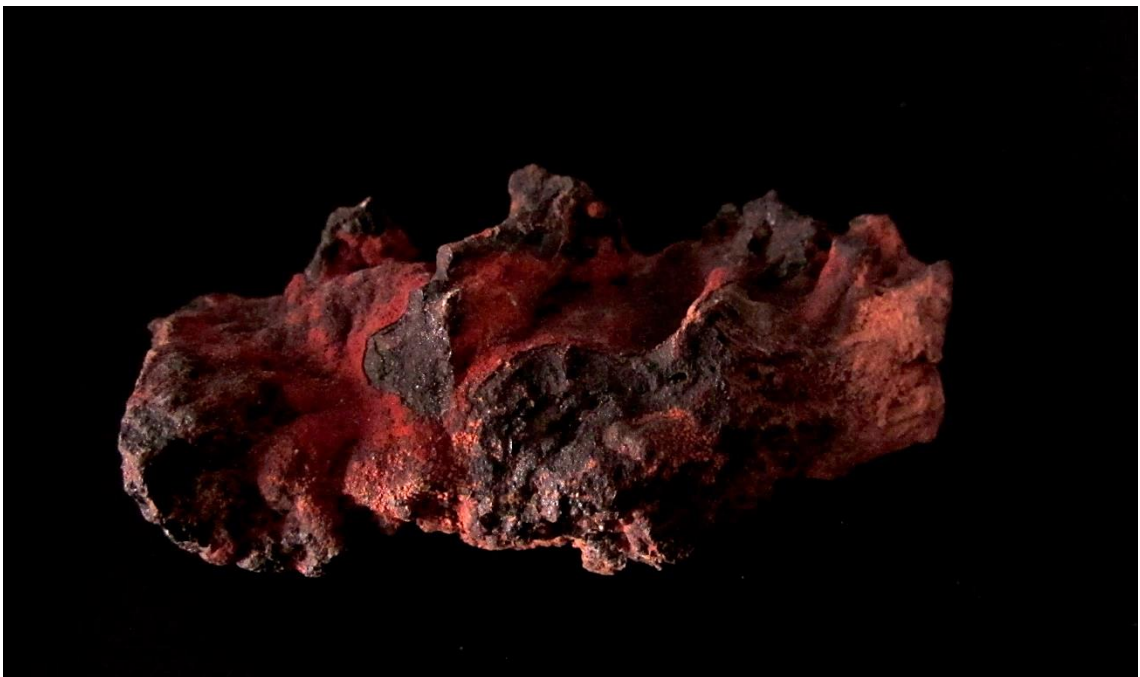
---

<sup>511</sup> *Ibidem*, p. 156.

La semejanza con la sangre de esta «sangre de dragón» va más allá del color, pues basta calentarla un poco para que se funda, obteniendo un sucedáneo de la sangre que visualmente hubiera podido engañar a cualquiera que no estuviera familiarizado con ella.



En las imágenes se aprecian muy bien las características de la resina de la *Dracaena Cinnabaris* o dragonera de Socotra, que adquirí a través de Internet en el gran mercado de China. Al enfriarse la resina, adquiere nuevamente su aspecto vitrificado y su color rojo oscuro, que le dan ese aspecto que tanto recuerda a la sangre. En el caso del hematite, o «piedra de sangre», tenemos una situación parecida, sobre todo cuando se presenta con su aspecto más rojo, purulento, tal y como vemos en estos especímenes que recogí en una de tantas minas abandonadas como aún hay en el centro de la provincia de Huelva. Este óxido de hierro (III) se solía machacar, dando un polvo de color ocre que como veremos sustituía al cinabrio cuando la economía no podía permitirse el uso del polvo de cinabrio o cuando se tenía que decorar algo que estaba expuesto a la luz del sol, como ocurre con las pinturas murales de los monasterios moldavos.



Vemos por tanto que la palabra que hoy usamos para el mineral cinabrio tiene una larga historia, compleja y confusa, como suele ocurrir con todos estos productos exóticos que durante tantos siglos han servido un poco para todo. Desde pigmento con el que pintar un cuadro, hasta remedio milagroso con el que supuestamente curar enfermedades, en la medicina tradicional china<sup>512</sup>. El cinabrio y el bermellón han acompañado al hombre desde sus orígenes.



Bermellón en polvo procedente de China



Sangre de dragón procedente de China



Cinabrio en polvo recién molturado



Ocre rojo elaborado a partir de FeSO<sub>4</sub>

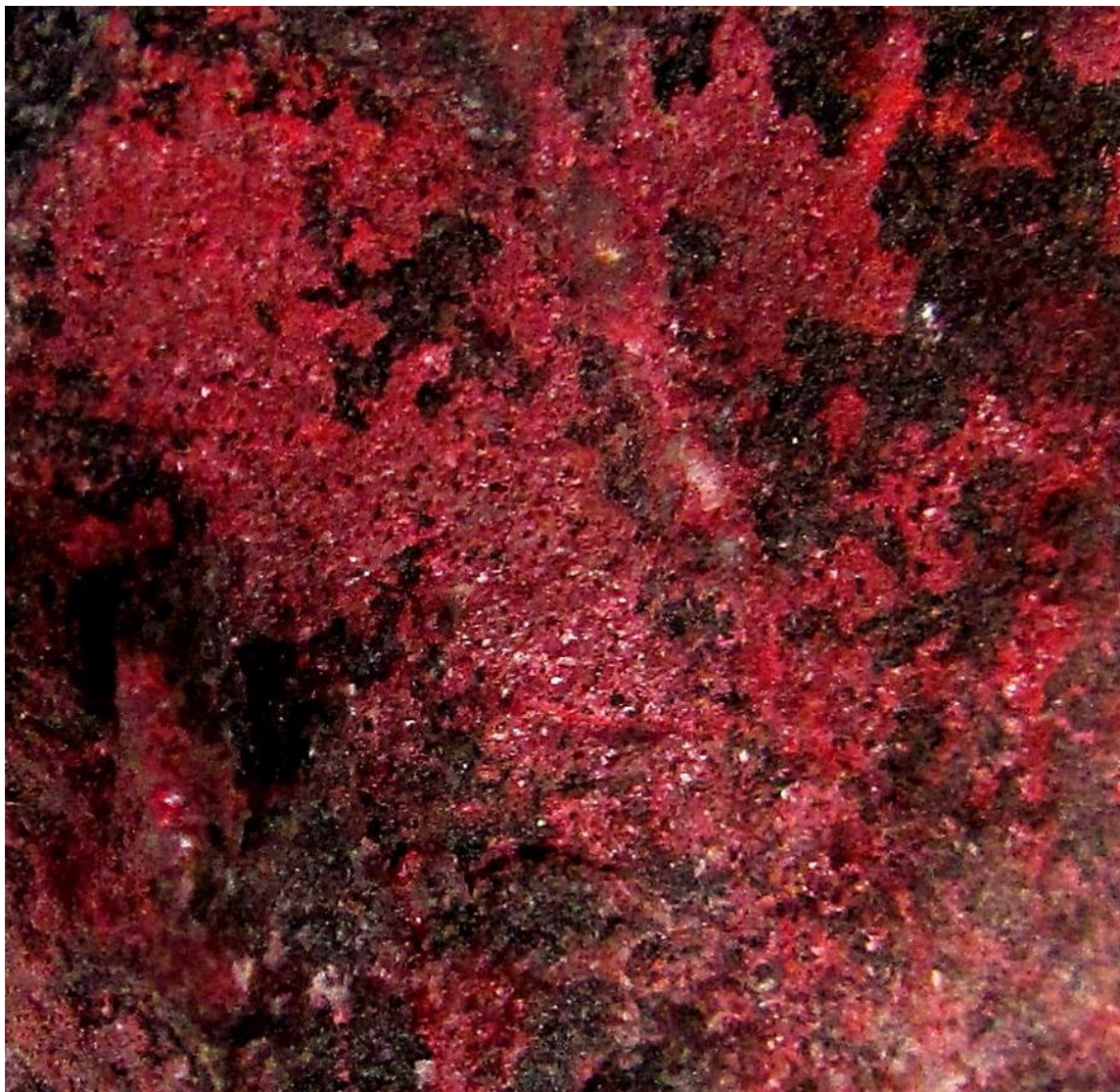
### Características del mineral

El mineral tiene un color rojo que, como ya he dicho anteriormente, va desde el rojo cochinilla hasta el marrón rojizo, y un brillo que depende en gran medida de si se presenta en cristales bien formados o en agregados masivos, en los cristales el brillo suele ser adamantino si son claros, pero metálico cuando son oscuros. En cambio, en los

---

<sup>512</sup> 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)*, 233, 7, 2008, pp. 810-817. doi:10.3181/0712-MR-336

agregados el brillo es mate<sup>513</sup>. Es un mineral blando, con una dureza que oscila entre 2 y 2.5 en la escala de Mohs, y frágil, pudiéndose molturar sin dificultad alguna para convertirlo en un polvo de color rojo intenso, del mismo color que su raya. En particular se considera separable o laminable, *sectible* en inglés, por lo que puede laminarse con relativa facilidad con un cuchillo. Presenta una densidad bastante alta, 8.176 g/cm<sup>3</sup>, como cabría esperar para un mineral que contiene mercurio en proporción 1:1 con el azufre, y se nota bastante al coger una bolsita con el pigmento y comparar la sensación de peso, con otra llena y con un volumen semejante de otro material, como puede ser el carbonato de calcio. Cristaliza en el sistema romboédrico, y eso se aprecia en la forma particular de sus cristales, en los que se reconocen perfectamente, cuando están bien formados, las caras romboédricas características de este sistema cristalino. En la imagen muestro el recubrimiento de uno de los cinabrios de mi colección, en este caso procedente de Almadén.



---

<sup>513</sup> <https://rruff.info/doclib/hom/cinnabar.pdf>

## Variedades de cinabrio y polimorfismo

En todos los casos que describo en este libro tenemos sulfuro de mercurio (II) químicamente hablando, aunque las formas polimórficas correspondientes a esa fórmula cristalicen en sistemas diferentes. Tenemos tres formas básicas de cristalización  $\alpha$ -HgS,  $\beta$ -HgS y  $\gamma$ -HgS, que se corresponden con tres minerales, de más común a menos en la naturaleza, el cinabrio, el metacinabrio y el hipercinabrio. Además dentro de la forma  $\alpha$ -HgS hay una variedad denominada Corallinerz, Paragita o Cinabrio Hepático, que es una forma impura de cinabrio y cuyas impurezas le dan un aspecto oscuro que recuerda al de una víscera.

El cinabrio por tanto comparte fórmula química con otros dos minerales que cristalizan en sistemas diferentes: el cinabrio, que cristaliza en el romboédrico, el metacinabrio<sup>514</sup> que lo hace en el isométrico o cúbico y el hipercinabrio que lo hace en el hexagonal. El metacinabrio es un sulfuro de mercurio (II) de color rojo oscuro, gris o negro, mientras que el hipercinabrio<sup>515</sup> es negro, con tintes rojizos. Desde el punto de vista químico no hay diferencias entre ellos, pero en este artículo, el cinabrio como tal será siempre el de color rojo sangre y romboédrico.



$\alpha$ -HgS de mi colección y procedente de Almadén de la Plata



$\beta$ -HgS, de la mina del Monte Diablo, California, imagen de Wikipedia, crédito de Rob Lavinsky

## Otras características del mineral

El cinabrio es un mineral de mercurio por lo que hay que tener bastante cuidado en lo que respecta al espécimen concreto con el que tratamos. Por lo general los cinabrios bien cristalizados, como los que proceden de Hunan o Guizhou, sobre dolomita blanca, no suelen provocar problemas. El mercurio que contienen está vinculado al enlace con el átomo de azufre por lo que el vapor de mercurio que generan es mínimo, y se pueden exhibir en vitrinas sin que sea necesario establecer medidas

<sup>514</sup> <https://rruff.info/doclib/hom/metacinnabar.pdf>

<sup>515</sup> <http://webmineral.com/data/Hypercinnabar.shtml>

especiales. Sin embargo hay muchos ejemplares en los que el cinabrio se presenta como una masa informe, como una costra sobre la roca o simplemente en forma de agregados amorfos, de aspecto terroso como en algunos de los que proceden de Almadén, entonces estas piedras pueden contener gotitas de mercurio líquido, dentro de oquedades o en las irregularidades de su superficie, lo que representa un peligro de primer nivel si lo que pretendemos es colocarlos en una estantería para contemplarlos, sin meterlos dentro de una urna de PVC.

Es importante manipular los ejemplares de cinabrio con guantes, a ser posible sin respirar inmediatamente por encima de ellos, sobre todo sobre los que tienen una textura más terrosa, por el polvo que escapa de ellos. Sí es cierto que el sulfuro de mercurio (II) es muy insoluble y no resulta particularmente tóxico al ser ingerido, puesto que solo se absorbe el 0.2% de lo ingerido, por lo que la acumulación en los tejidos es prácticamente despreciable, sobre todo comparada con la de otras formas del mercurio<sup>516</sup>. De hecho se ha usado y se usa en la medicina tradicional china o en la ayurvédica de la India, donde incluso tienen un elixir de larga vida llamado *Makaradhwaja*, que consiste en una mezcla de cinabrio o mercurio, oro y azufre<sup>517</sup>, pero lo recomendable es lavarse las manos tras coger cualquier mineral de gabinete.

Otras cuestiones de interés se refieren a los cambios de color que pueden sufrir los ejemplares de cinabrio que se tienen en las colecciones y por ende los pigmentos en sí, como la presencia de halógenos, particularmente cloruros<sup>518</sup>, que vuelven al cinabrio sensible a la radiación lumínica<sup>519</sup> entre otras cosas.

### **Características Geológicas de los yacimientos**

Los yacimientos donde se encuentra el mineral cinabrio tienen en general dos orígenes diferenciados<sup>520</sup>: a) Sedimentos marinos que sufrieron una movilización térmica a causa de una actividad volcánica, o por procesos de metamorfismo, como es el caso de los dos yacimientos principales, el de Almadén en España y el de Idrija en Eslovenia; b) Depósitos epitermales que se formaron en zonas poco profundas por una alteración hidrotermal con reemplazo de otros minerales.

El cinabrio requiere para formarse de temperaturas de enfriamiento que descendan en gradiente desde los 200 a los 100°C, un descenso paulatino de temperatura que se produciría tras un metamorfismo violento o por una transformación

---

<sup>516</sup> Liu J. et al., op.cit.

<sup>517</sup> Khedekar SB, Bedarkar P, Prajapati P., *Physicochemical characterization of Shadguna Balijarita Makaradhwaja: A preliminary study*, *Ayu*, 37, 3-4, 2016, pp.230-237.  
doi: 10.4103/ayu.AYU\_126\_15. PMID: 29491676; PMCID: PMC5822984.

<sup>518</sup> McCormack, J., *The darkening of cinnabar in sunlight*, *Miner. Deposita*, 35, 2000, pp. 796-798.  
10.1007/s001260050281.

<sup>519</sup> Terrapon, V., Béarat, H., *A study of cinnabar blackening: new approach and treatment perspective*, Séptima Conferencia sobre Ciencia y Tecnología en Arqueología y Conservación, Petra, 2010.

<sup>520</sup> Velebil, D., Zachariáš, J., *Fluid inclusion study of the Horní Luby cinnabar deposit, Saxothuringian Zone, Bohemian Massif: clues for the metamorphic remobilization of mercury*, *Journal of Geosciences*, 58, 2013, pp. 283-298.

hidrotermal más moderada<sup>521</sup>. En cualquier caso, requeriría de la combinación de estos tres factores: actividad volcánica reciente, preferentemente con dinamismo hidrotermal, la existencia en la corteza de azufre y mercurio en estado líquido<sup>522</sup>.

### Los yacimientos históricos

Hoy día el cinabrio se encuentra repartido por todo el mundo, buscado sin cesar como mena principal del mercurio que es. Sin embargo hay yacimientos que han tenido una importancia universal desde la antigüedad, alrededor de los cuales giró el control y el comercio del mercurio, de los pigmentos y de todos los derivados directos o indirectos de estos, particularmente la extracción de metales nobles. Estos lugares privilegiados, al tiempo que muy amenazados por la contaminación del mercurio, se han ganado en parte el reconocimiento de todos al otorgar a Almadén e Idrija de manera conjunta la concesión de Patrimonio de la Humanidad<sup>523</sup>. En China las minas de las provincias de Hunan, Guizhou y Sichuan ya suministraban mercurio y cinabrio desde principios del siglo XIV<sup>524</sup>. Así antes de 1850 había tres yacimientos que dominaban la producción internacional de mercurio<sup>525</sup>: Las minas de Almadén de la Plata en España, las minas de Idrija en Eslovenia y la mina de Santa Bárbara, en Perú. Posteriormente descollaron los yacimientos del Monte Amiata en Italia y los de California y Nevada. Algunos ejemplares de las minas anteriores son:



Cinabrio sobre dolomita procedente de las minas de Tongren, en Guizhou, China

<sup>521</sup> *Ibidem*, p.283.

<sup>522</sup> Curiosamente lo resume perfectamente Claudia Brittenham en: Brittenham, C., “*Three reds. Cochineal, Hematite, and Cinnabar in the Pre-Hispanic Mesoamerican World*” en *A Red Like No Other: How Cochineal Colored the World*, Museum of International Folk Art and Scala Publishers, 2015, p. 34.

<sup>523</sup> <https://whc.unesco.org/es/list/1313>

<sup>524</sup> Miksic, J.N., *Singapore & the Silk Road of the sea 1300-1800*, NUS Press, Singapore, 2013, p. 315.

<sup>525</sup> Habashi, F., “*Mercury Production*” en *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Segunda Edición, Elsevier, 2001, pp. 5338-5341, p. 5338. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00931-1>





Cristales de cinabrio sobre dolomita, procedentes de las minas de Hunan, en China

De entre las minas europeas voy a incluir imágenes de otros dos minerales de cinabrio procedentes de las minas de Almadén, en España, y uno de las minas italianas situadas en el monte Amiata, que posee un color muy intenso junto a esa estructura terrosa que prefiero incluso a esos cristales tan llamativos que normalmente se ven en las colecciones.



Dos ejemplares de cinabrio procedentes de las minas de Almadén, en España



Cinabrio masivo, procedente del monte Amiata (Italia)

Por último voy a poner una imagen del cinabrio que he empleado para obtener polvo de cinabrio, procedente de China, y así comparar con los otros tres tipos de sustancia: el bermellón o cinabrio sintético, el ocre y la sangre de dragón.



## IMPORTANCIA HISTÓRICA DEL CINABRIO

### Uso ritual en la Iberia del Cuarto Milenio a.C.

El empleo del polvo de cinabrio como pigmento ritual ha sido atestiguado en numerosos puntos del globo, en particular en zonas más o menos cercanas a yacimientos históricos, como Almadén en España. Se ha constatado que en las culturas megalíticas del 4º al 3º milenio a.C. se empleaba polvo de cinabrio en tumbas, en la zona central y sur de la península ibérica, lo que se ha venido a llamar “rojo funerario” en relación a la importancia del color rojo en algunas prácticas de enterramiento, probablemente como parte de un ritual en el que el rojo simbolizaba la vida o la relación compleja existente entre la vida, la muerte y el cuerpo. Es obvio que existía esa relación simbólica, sobre todo cuando se sabe que empleaban los óxidos de hierro para la pintura mural, mientras que se reservaba el polvo de cinabrio para el mundo fúnebre<sup>526</sup>. La importancia del uso funerario del cinabrio se relaciona con su hermoso color rojo, color cuyo valor simbólico debió de ser fundamental, y con su carácter de material lujoso, que serviría de ostentación en unas ceremonias que eran colectivas. El color del pigmento de cinabrio debía de crear un fuerte impacto visual<sup>527</sup> que formaría parte del simbolismo ritual y de los sentimientos que habrían de dar sentido al mismo, en la interpretación más personal de los ritos. Según los autores del artículo citado, y que uso como base para toda esta parte, los cadáveres eran envueltos en sudarios que estaban teñidos con polvo de cinabrio, a la vez que los ropajes funerarios, de manera que quizás se conservaban los restos por más tiempo. La opción de que, en vez de teñir los tejidos, se espolvorease cinabrio molturado es también aceptable aunque para los autores su uso espolvoreado fuese prácticamente mortal<sup>528</sup>, algo que sabemos no es así, ya que el nivel de absorción es mínimo, pero es cierto que, tal y como narran, se han encontrado marcas de cintas y tejidos sobre huesos que hubieron de pertenecer a tejidos teñidos con cinabrio, por lo que no queda la menor duda de su uso funerario y de carácter elitista. De hecho, en enterramientos menos lujosos se utilizaba el ocre<sup>529</sup>, óxido de hierro (III), a veces mezclado con el sulfuro de mercurio (II), muchísimo más escaso y localizado, probablemente para adulterarlo y aumentar la cantidad del pigmento rojo, cuya exhibición era tan importante en el enterramiento. Esto ocurre en otros puntos de la península, y tiene continuidad histórica, como muestran los objetos pintados con cinabrio encontrados en enterramientos de la Cultura del Argar, desde finales del 3º al 2º milenio pleno<sup>530</sup>. Obviamente esto no ocurre a medida que nos alejamos de los centros de producción del pigmento, es decir de los yacimientos milenarios de cinabrio, donde el color rojo se restringe a las tonalidades del hematite o de la arcilla roja.

---

<sup>526</sup> Bueno-Ramírez, P., Barroso-Bermejo, R., de Balbín-Behrmann, R., *Funerary red (cinnabar versus ochre) and megalithic rituals in the central Iberian peninsula*, *Bulletin de la Société préhistorique française*, 116, 1, 2019, pp. 73-93.

<sup>527</sup> Bueno-Ramírez, P., Barroso-Bermejo, R., de Balbín-Behrmann, R., op.cit. p.79.

<sup>528</sup> *Ibidem*, p. 82.

<sup>529</sup> *Ibidem*, p. 87.

<sup>530</sup> López-Padilla, J.A., de Miguel Ibáñez, M<sup>a</sup>.P., Arnav de la Rosa, M., Ocre y cinabrio en el registro funerario de El Argar, *Trabajos de Prehistoria*, 69, 2, 2012, pp. 273-292. doi: 10.3989/tp.2012.12092

## Un pigmento de importancia para el simbolismo de poder en las Cícladas

Es curioso que en la otra parte del Mediterráneo, donde el cinabrio es un mineral aún más raro, haya ejemplos de su utilización en el 3<sup>er</sup> milenio a.C, como pigmento empleado para marcar estatus social, bajo la premisa de que hay una relación estrecha entre ostentar un cargo o poder social y la existencia de distintivos y marcas que se aplicaban en la ropa o en la piel, a modo de símbolos de poder<sup>531</sup>. En este sentido hay indicios de que el cinabrio era un material buscado y muy apreciado en las islas, sobre todo por su color, usado por individuos especiales, cuyo estatus y reconocimiento se debía expresar a través de marcas, como la que permitía este pigmento tan raro como hermoso. Así la posesión de cinabrio y su ostentación se convertirían en un símbolo de poder y prestigio, hasta tal punto que, siglos más tarde, como se dice en este mismo artículo<sup>532</sup>, se empolvarían con él la cara de las estatuas de Júpiter, en los días sagrados, así como los cuerpos de todos los que participaban en determinadas procesiones. El vínculo entre el cinabrio, la vida y lo sagrado se iba consolidando por todas partes con el paso del tiempo. Va quedando claro que nuestro protagonista no es un pigmento más de la naturaleza, como el ocre o el polvo de azurita.



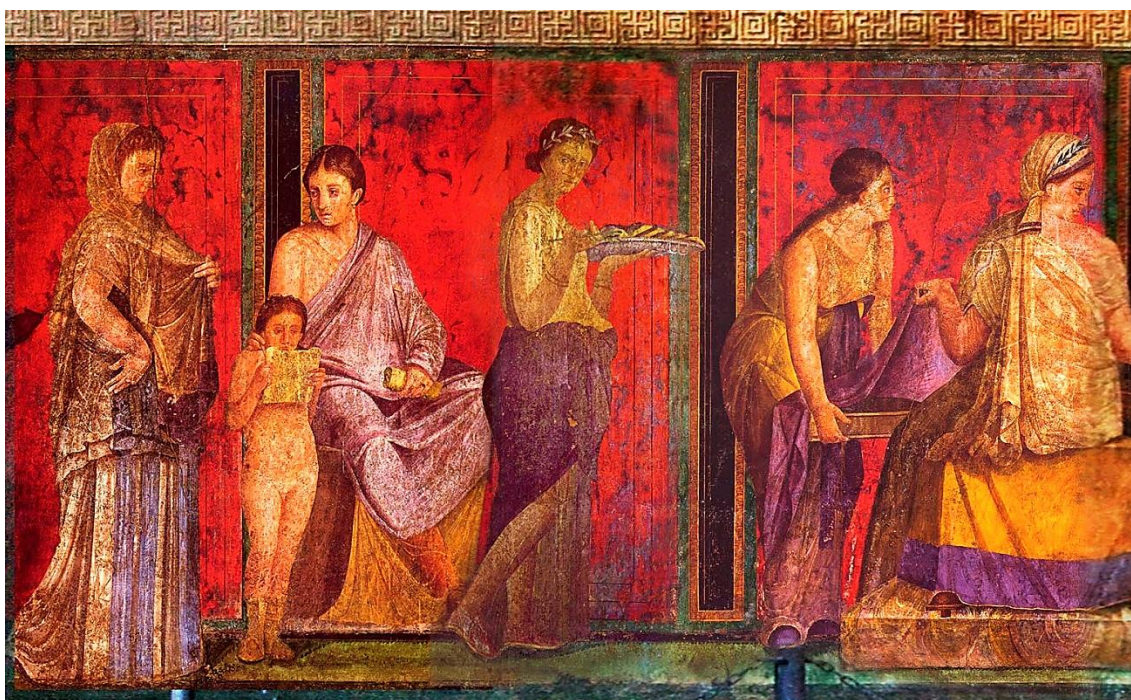
Cabeza de mármol perteneciente de la cultura cicládica (2700-2500 a.C). La imagen, que he recortado, procede de la web del Museo Metropolitano de Nueva York.

<sup>531</sup> Carter, T., *Cinnabar and the Cyclades: Body Modification and Political Structure in the Late EB I Southern Aegean*, *International Symposium The Aegean in the Neolithic, Chalcolithic and the Early Bronze Age*, Urla-İzmir (Turquía), 1997, pp. 119-130, p. 121.

<sup>532</sup> *Ibidem*, p. 123.

## La pintura más preciada para las paredes de Grecia y Roma

El polvo de cinabrio se utilizó para decorar las paredes de las casas más suntuosas del Imperio Romano, tanto en la parte griega como en la latina, sobre todo en el Segundo Estilo Pompeyano<sup>533</sup>. El control de las minas de cinabrio fue un signo de poder, comparable al control de las minas de oro o plata, y la mayor parte del pigmento se extraía de las minas de Almadén<sup>534</sup>, en España, la mayor mina de mercurio de la historia. Utilizaban el pigmento sin mezclar en los lugares donde deseaban que tuviera un color más vivo, mientras que lo mezclaban con ocre, el óxido de hierro (III) procedente del hematite, cuando querían obtener un tono más oscuro o sencillamente abaratar los costes de la pintura<sup>535</sup>. Una característica del cinabrio que es muy apreciada en este campo es que, a pesar de ser muy insoluble, mezcla bien con muchos tipos de medios utilizados para pintar, sin formar grumos ni tornar viscosos los preparados, por lo que se aplica bien al temple, empleando huevo, aceite, agua, admitiendo esencias de secado<sup>536</sup>, aglutinantes, y otros pigmentos como el ocre o *rubrica*. En la imagen podemos ver el color cinabrio aplicado como fondo de las escenas. Se estima que las escenas son del s. I a.C.<sup>537</sup>.



Imagen, que he recortado, de la Villa de los Misterios de Pompeya (original Wikipedia user Shakko)

<sup>533</sup> Terrapon, V., Béarat, H., op.cit. Introducción.

<sup>534</sup> Spangenberg, J., Lavrič, J.V., Meisser, N., Serneels, V., *Sulfur isotope analysis of cinnabar from Roman wall paintings by elemental analysis/isotope ratio mass spectrometry – tracking the origin of archaeological red pigments and their authenticity*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24, 16, 2010, pp. 2812-2816.

<sup>535</sup> Ibídem, p. 2812.

<sup>536</sup> Spindler, E. op.cit.

<sup>537</sup> Martín Porras, B., El segundo estilo pompeyano. Aproximación a sus sistemas de perspectiva, *Potestas Revista del Grupo Europeo de Investigación histórica Religión poder y monarquía* 9, 9, 2016, pp.7-34, p. 19.

## El oscurecimiento de las pinturas hechas con polvo de cinabrio

Los romanos ya conocían que la exposición del pigmento al sol provocaba su oscurecimiento rápido, por lo que evitaban utilizar esta pintura tan cara en zonas directamente expuestas a la luz solar, es por ello por lo que la mayor parte de las pinturas al cinabrio que se conservan ,pertenecen a interiores, gracias sobre todo a haber quedado soterradas. El artículo de V. Terrapon y H. Béarat es precioso, y explica perfectamente que la radiación solar provoca el oscurecimiento de la pintura, en particular la radiación amarilla, que es la que activa la descomposición del HgS con reducción del mercurio (II) a mercurio metálico, que permanece sobre la superficie, oscureciendo la superficie como sabemos que ocurre con las dismutaciones de  $\text{Hg}_2^{+2}$  en agua, generando las mezclas de HgO y Hg que son prácticamente negras<sup>538</sup>, y tal vez con la aparición de sulfatos u óxidos de azufre, porque se sabe que es el azufre el que pasa a ser deficitario, en una estequiometría HgS que debiera ser 1:1. La cuestión química está todavía abierta, pero se sabe que es un proceso que se acentúa con la humedad, la rugosidad de la superficie pintada y la contaminación del aire. A su vez se conoce que en estos procesos de oscurecimiento participan el carbonato de calcio y el sulfato del yeso, que se han empleado como base, y que afloran en los extremos, interactuando químicamente con el sulfuro de mercurio (II), al que pueden recubrir en forma de costras negras, tal vez por el mercurio metálico.

La descomposición del HgS no se produce por cambio de sistema cristalino, con paso de cinabrio (rojo) a metacinabrio<sup>539</sup> (negro), tal y como se ha afirmado tradicionalmente<sup>540</sup> dado que como veremos en el laboratorio, es un proceso que se produce a una temperatura de más de 300°C, algo que no sucedió en el caso de estas pinturas. No obstante es bastante lógico el error, dado que tras mantener en oscuridad de nuevo las pinturas que se habían oscurecido, el color de algunas de ellas puede revertir y tornarse de nuevo rojo, algo que también puede hacer el HgS, al calentarse y enfriarse después. Quizás retorna de nuevo el color rojo al ir perdiendo el mercurio reducido, por evaporación, y no degradarse nuevas capas del cinabrio rojo que está debajo, o por disolverse, en condiciones de alta humedad, las capas de los sulfatos solubles que pudieran haberse formado. Curiosamente estos sulfatos serían todos blancos o amarillos, de tipo  $\text{HgSO}_4$  soluble, que en determinadas condiciones químicas puede generar un sulfato óxido de mercurio (II) insoluble, así como  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , compuesto de mercurio (I), que también es insoluble pero que puede verse arrastrado por gravedad en condiciones de alta humedad. Sin embargo los autores indican que los yesos formados son negros y es posible que sean negros por su alto contenido en mercurio metálico,

---

<sup>538</sup> Martínez-Troya, D., Los óxidos del mercurio como una curiosidad inadecuada para las enseñanzas medias, *Revista Bórax*, 4 (1), 2021.

<sup>539</sup> Terrapon y Béarat muestran en la introducción de su artículo, que sigo en todo, que no se ha hallado nunca metacinabrio en las manchas negras que aparecen tras el oscurecimiento del cinabrio.

<sup>540</sup> Mora, P., Mora, L., Philippot, P., *La conservazione delle pitture murali*, Editrice Compositori, Milán, 1999, p. 82.

[https://www.iccrom.org/sites/default/files/2018-02/1999\\_mora\\_pitture\\_murali\\_ita\\_71682\\_light-.pdf](https://www.iccrom.org/sites/default/files/2018-02/1999_mora_pitture_murali_ita_71682_light-.pdf)

procedente de la descomposición del HgS de la pintura<sup>541</sup>. Estudios posteriores han encontrado, dentro de esas manchas oscuras, la presencia de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, que es blanco, así como dos variedades polimórficas del Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, una blanca y la otra amarilla<sup>542</sup>, por lo que el recurso al mercurio metálico sigue siendo necesario<sup>543</sup>.

En esta imagen del *triclinium* de la Villa de los Misterios de Pompeya se advierte cómo el color rojo del cinabrio, que recubre el suntuoso fondo de todas las escenas, se ha oscurecido de manera un tanto impredecible, formando unas manchas negras e irregulares que parchean las pinturas. Se ve muy bien que ese oscurecimiento solamente afecta al pigmento elaborado con cinabrio, dejando inmaculado el resto de las figuras que están pintadas con otros materiales.



Detalle del triclinium de La Villa de los Misterios de Pompeya, imagen recortada procedente de Wikipedia user Shakko.

El tema es muy atractivo pero no es el núcleo de este artículo por lo que tampoco quiero abundar más en ello. No obstante, es imposible que no haga referencia a las pinturas murales de los monasterios moldavos, un tema que a mí personalmente me fascina por más de un motivo. Lo cierto es que la pintura mural con cinabrio como pigmento siguió empleándose para decorar las paredes de muchos edificios, y en línea con la tradición bizantina, se empleó para colorear los maravillosos muros de las pequeñas iglesias moldavas<sup>544</sup> de entre los siglos XV y XVI, que obviamente son Patrimonio de la Humanidad<sup>545</sup>. En estos monumentos, los pintores sabían que no se podía usar el pigmento de cinabrio para pintar de rojo las extraordinarias composiciones del exterior<sup>546</sup>, porque se volvía negro, por ello usaban en los frescos del exterior el *oxiu*, una mezcla de arcilla roja, sinopia, siena tostada y negro de humo<sup>547</sup>. Este *oxiu* copiaba en cierta manera el color del cinabrio interior, de forma que había una uniformidad en la paleta de colores, interior y exterior, que era necesaria para mantener

<sup>541</sup> Terrapon, V., Béarat, H., op.cit.

<sup>542</sup> Villars, P., Cenzual, K., Glayshevskii, R., *Handbook of Inorganic Substances*, De Gruyter, 2014, p. 409.

<sup>543</sup> Neiman, M.K., Balonis, M., Kakoulli, I., *Cinnabar alteration in archaeological Wall paintings: an experimental and theoretical approach*, *Applied Physics A*, 121, 3, 2015, pp. 915–938.

<sup>544</sup> <https://patrimoniul.ro/monumente-istorice/lista-patrimoniului-mondial-unesco/17-monumente-istorice/unesco/89-biserici-din-moldova>

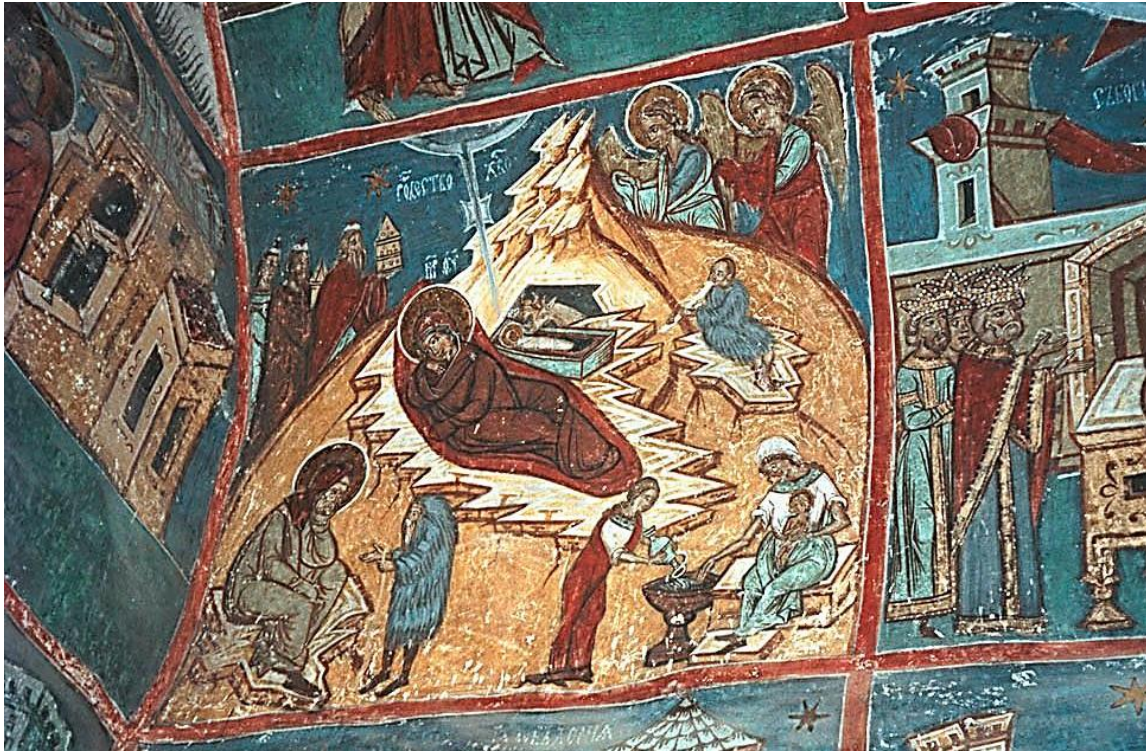
<sup>545</sup> <http://whc.unesco.org/es/list/598>

<sup>546</sup> Leonida, M.D., *The Materials and Craft of Early Iconographers*, Springer, 2014, p.23.

<sup>547</sup> La arcilla roja es el «bolo armenio», la sinopia y la siena tostada deben su color rojo al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mientras que la tonalidad oscura aparece en la siena por pequeñas cantidades de MnO<sub>2</sub> y la palabra *chinoroz* del original se refiere al castellano «negro de humo», cf. Moroianu, C., *Considerații etimologice la numele de culori. Alb și negru*, Anales de la universidad „Dunărea de Jos” de Galați, Fascicula XXIV. Lexic comun / lexic specializat, III (1), 2010, p. 208.



la unidad de la obra y, en particular, lograr en lo posible copiar el rojo vivo del cinabrio para unos exteriores en los que, de manera originalísima, se narraban historias al pueblo, historias en las que la sangre y el fuego resultaban estelares, como en el Flegetonte de sus *Juicios Finales*. En la primera imagen del interior del monasterio de Humor, en Rumanía, el color rojo debe de ser bermellón, mientras que en la siguiente debe de tratarse de *oxiu*:



Interior del monasterio de Humor, imagen obtenida vía Wikipedia, crédito Petr Sporer, CC BY-SA 3.0



Imagen del nártex del monasterio de Humor. Los rojos serán probablemente de oxiu.

Estas otras en cambio pertenecen al Juicio Final del monasterio de Voroneţ, en el muro exterior, y por tanto el rojo habrá de ser *oxiu*. No tengo excusa para poner estas fotos, adoro los monasterios moldavos y los cito a nada que tenga cierto sentido.



Como vemos, el ennegrecimiento de las obras de arte elaboradas con cinabrio trajo de cabeza a más de un artista, al igual que ahora hace con los restauradores, y a pesar de ello, no se abandonó su uso en interiores, donde es ciertamente estable, aunque no pueda apreciar su maravilloso color de la misma manera que bajo el sol y considerando que, su limitada toxicidad, no debió de pasar desapercibida.

### **El cinabrio en la cultura precolombina**

Es un hecho que la preferencia por el polvo de cinabrio, como sustancia propia de una élite, fue algo universal. En la Teotihuacán azteca, antes de la llegada de los españoles, el cinabrio se empleaba de forma poco habitual y siempre vinculado a las altas jerarquías de la sociedad, ya pertenecieran al poder político, militar o religioso<sup>548</sup>. Digo de forma poco habitual porque no hay muchas minas de aquella época, salvo en el noroeste de México y en las tierras altas de Guatemala y Honduras<sup>549</sup>. Según parece, el uso de cinabrio en los frescos exigía la aplicación previa de una capa de polvo de hematite, que es de color rojo a su vez, que separase al cinabrio del mortero de cal que se usaba en las técnicas de pintura al fresco, dado que la humedad es incompatible con el pigmento puesto que se ennegrece en dichas condiciones.

Los pigmentos rojos eran muy valorados en la América Prehispánica en general y se usaban el polvo de hematite, los óxidos de hierro procedentes de otros minerales (tal y como se hacía en el resto del mundo), y en menor medida el cinabrio. El color representaba la vida, la fertilidad y el lugar por donde el sol nace cada mañana, pero también representaba la muerte y los sacrificios<sup>550</sup>. Pero si bien los óxidos de hierro eran estables, el polvo de cinabrio se ennegrecía en determinadas situaciones, lo que en opinión de algunos expertos lo convertía en algo mágico a los ojos de la élite religiosa, puesto que, al igual que la sangre que manaba roja y se ennegrecía con el transcurso del tiempo, el cinabrio se aplicaba rojo a los muros y se volvía negro, como si fuera un trasunto pétreo de la sangre<sup>551</sup>. Volvemos aquí al mismo simbolismo que en la otra parte del mundo, como si esa vinculación entre cinabrio y sangre fuese un elemento más de la naturaleza y no un símbolo creado por los hombres. De hecho lo que se pintaba con cinabrio solía tener un significado prácticamente divino, mágico y de gran importancia para la escena, debido a que el pigmento era escaso, inestable y más difícil de aplicar que otros que eran cotidianos<sup>552</sup>. No obstante, la técnica en la aplicación del cinabrio sobre los muros o las piezas, en la época precolombina, tendía a buscar condiciones en las que el pigmento fuese estable, y por ello pocas veces se aplicaba puro, sino que se le añadía azufre con la idea de estabilizarlo. Sin embargo ello no se ve en los murales de Bonampak, de finales del s. VIII d.C. donde el cinabrio se utilizó puro por primera vez.

---

<sup>548</sup> Argote, D.L., et al., *Cinnabar, hematite and gypsum presence in mural paintings in Teotihuacan, Mexico*, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 32, 2020, 102375. doi.org/10.1016/j.jasrep.2020.102375.

<sup>549</sup> Brittenham, C., op.cit. p. 34.

<sup>550</sup> *Ibidem*, p.10.

<sup>551</sup> *Ibidem*, p. 12.

<sup>552</sup> *Ibidem*, p.13.

Podemos ver aquí una imagen colorida donde los rojos se han pintado con ese cinabrio puro<sup>553</sup>.



Muro este del cuarto 3 del llamado Templo de los Murales de Bonampak, imagen recortada procedente de Inakiherrasti - Trabajo propio, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=32799901>

El significado profundo del cinabrio se apreciaba particularmente en el mundo funerario, aquí también, como en otras partes del mundo, y hay vestigios de que se espolvoreaban los cadáveres y sus ajueres funerarios desde los tiempos de los olmecas, más o menos sobre el primer milenio a.C, una tradición que parece prosiguió entre los pueblos mesoamericanos, como los mayas, que solían usar el pigmento para cubrir las momias reales<sup>554</sup>, probablemente con la misma finalidad con la que lo hacían en otras culturas anteriores, que ya he citado en este mismo trabajo, para retrasar la corrupción de los cuerpos. Es muy posible que hubiera cierto sentido apotropaico en eso, pues se recubrían las tumbas reales también. Brittenham comenta, citando un estudio, que hay casos en donde parece que, en vez de espolvorear, se echaba el cinabrio en agua sobre el cadáver, en una suspensión, lo que visualmente debía de ser muy parecido a la sangre.

Esto es tanto más interesante por cuanto el carmín de cochinilla estaba muy extendido en América, así como el sempiterno ocre, pero mientras que el primero se usaba para los objetos perecederos (teñido de tejidos) y el ocre se empleaba para

---

<sup>553</sup> Vázquez de Ágredos Pascual, M<sup>a</sup> L., Los colores y las técnicas de la pintura mural maya, Anales del Museo de América, 15, 2007, pp. 55-56, p.59.

<sup>554</sup> Brittenham, C., op.cit. p. 34.

pinturas de carácter más duradero, el cinabrio se utilizaba siempre en el ámbito funerario o en la decoración lujosa de las élites.

### **El cinabrio en el mueble, artes menores y en la pintura**

El uso del cinabrio, para embellecer objetos de uso cotidiano o que tuvieron una relación con el mundo fúnebre, fue también muy habitual, al margen de seguir siendo usado como pigmento en la pintura, de una manera cada vez más refinada, pero manteniendo los típicos problemas de ennegrecimiento.



Máscara funeraria procedente de Lambayeque (s. X-XII). Imagen del Museo Metropolitano de Nueva York

Dentro de este grupo podemos introducir las máscaras funerarias de la América prehispánica, que en muchos casos se coloreaban con cinabrio, posiblemente para recrear el tono de la piel o el color de la sangre.

En Perú estas máscaras se hacían en aleaciones de oro y plata, decorándose con cinabrio<sup>555</sup>, creando hermosos contrastes entre el color dorado de la máscara y el rojo sangre del recubrimiento, como se aprecia en esta máscara peruana datada de la época que va del 900 al 1100 d.C., y que solía colocarse a grandes señores de la cultura costera, que se desarrolló al noroeste del actual Perú. Estamos bastante lejos de Méjico, pero el vínculo entre el cinabrio, el lujo y el mundo funerario permanece, probablemente por el aspecto sanguíneo del pigmento.

De la cultura Quechua, que se ha desarrollado hasta nuestros días en los altiplanos de Bolivia, Perú y regiones anejas de Argentina, Ecuador o Chile, se

---

<sup>555</sup> <https://www.metmuseum.org/art/collection/search/309959>

conservan queros<sup>556</sup> cuyas pinturas decorativas emplean sistemáticamente un pigmento de cinabrio para el color rojo, bien puro, bien mezclado con otros materiales, para lograr diferentes tonalidades, como su mezcla con yeso para lograr un tono rojo ladrillo o con arena oscura para la tonalidad de rojo oscuro<sup>557</sup>. Aquí el cinabrio ya no es un material tan extraño, dado que las minas de Huancavelica están cerca, y tanto en el Perú preincaico como en el incaico ya se extraía y molturaba cinabrio para elaborar pigmentos<sup>558</sup>. Por tanto tenemos un uso decorativo algo más extendido que en otras latitudes, hasta el punto de que incluso se decoraban queros con este pigmento, como podemos ver en los fragmentos siguientes.



Quero de finales del s. XVI. Franja decorada superior. Museo Metropolitano de Nueva York



Quero de finales del s. XVI. Franja decorada central. Museo Metropolitano de Nueva York

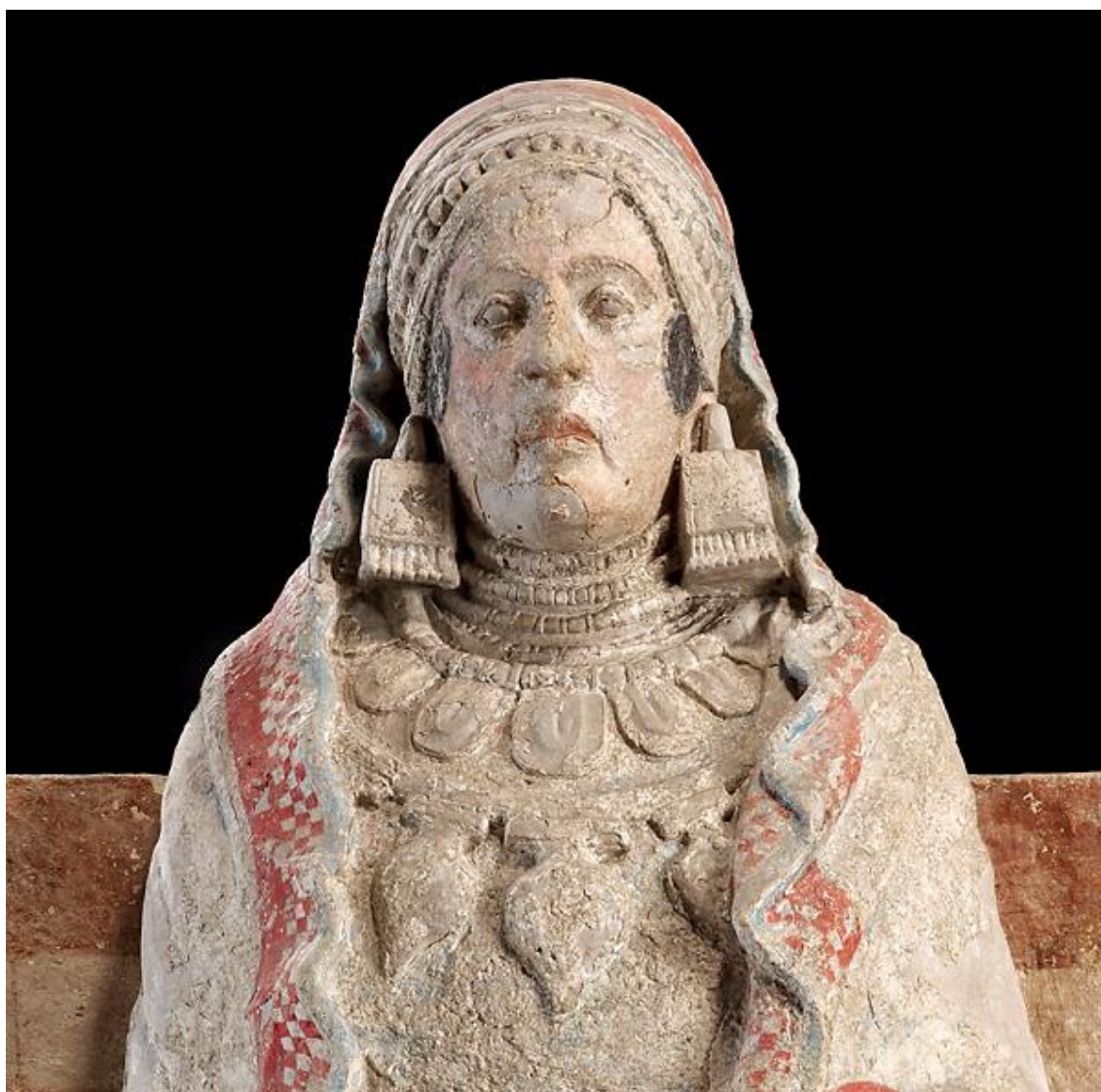
Aquí vemos un hermoso ejemplo con los motivos decorativos de un quero de finales del s. XVI donde se representan pumas y papagayos. El color rojo está hecho con cinabrio. No hay que olvidar que estos queros se usaban para beber la chicha, que en época prehispánica se solía hacer con mayor graduación para las ceremonias religiosas, fiestas agrarias o de celebración de otro tipo, que era donde tenían cabida los

<sup>556</sup> Brittenham, C., op.cit.

<sup>557</sup> Lothrop, S.K., *Peruvian Pacchas and keros*, *American Antiquity*, 21,3, 1956, pp.233-243, p. 233. doi.org/10.2307/277195

<sup>558</sup> Caperton Morton, M., *The long legacy of Peru's "Mines of Death"*, *Earth. The Science Behind the Headlines*, 2012. <https://www.earthmagazine.org/article/long-legacy-perus-mine-death/>

queros más ricamente decorados, pero que también se consumía con una menor graduación por la mayor parte de la población, como parte de la dieta diaria<sup>559</sup>.



Dama de Baza, escultura de la primera mitad del s. IV a.C., Museo Arqueológico Nacional

En Iberia, el cinabrio se utilizaba también para decorar estatuas, y algunas de las esculturas más famosas, todavía guardan restos del HgS, sobre todo en los ropajes y en la recreación de la piel, donde se mezclaba con el yeso del estuco, para recrear el aspecto de la carne en sus rostros de piedra<sup>560</sup>. En la imagen de la Dama de Baza<sup>561</sup>, que

<sup>559</sup> Alzate-Echeverri, A.M., La chicha: entre bálsamo y veneno, Revista Historia y Sociedad, 12, Medellín, 2006, pp. 161-190, p.163.

[https://cienciashumanasyeconomicas.medellin.unal.edu.co/revistas/historiaysociedad/images/default/files/hys/pdf/hys\\_12/hys\\_12\\_06\\_alzate\\_echeverri\\_adriana\\_-\\_chicha\\_entre\\_balsamo\\_veneno.pdf](https://cienciashumanasyeconomicas.medellin.unal.edu.co/revistas/historiaysociedad/images/default/files/hys/pdf/hys_12/hys_12_06_alzate_echeverri_adriana_-_chicha_entre_balsamo_veneno.pdf)

<sup>560</sup> Mielke, D.P., La policromía de la escultura ibérica, Madrider Mitteilungen, 52, 2011, pp. 306-332, pp. 7-8.

he recortado, puede verse la cenefa decorada en color rojo, cuyo pigmento está hecho de cinabrio, así como el tono rosáceo del rostro en el que igualmente se ha empleado el mismo material. Es significativo que esos pigmentos rojos sean los que mejor han permanecido adheridos a la superficie de la piedra, a pesar de que como suele decirse el HgS sea inestable a la luz. Parece obvio que en el interior de una sala o en los tétricos salones de los muertos, el pigmento se mantiene invulnerable a pesar del transcurso de los siglos.

Cambiando radicalmente de época y estilo, en este resumen no comprensivo que estoy haciendo sobre el cinabrio, paso a describir un grupo muy característico de objetos en los que el cinabrio forma parte fundamental de su concepción esencial. Los objetos tallados en laca roja son muy llamativos y apreciados en el arte en general, por la belleza de su color rojo intenso, que se logra mediante el empleo de grandes cantidades de cinabrio o bermellón en polvo. Aquí sí cabe hablar ya de la posibilidad de tener bermellón, como sulfuro de mercurio (II) obtenido por el hombre, no natural, aunque no hay diferencias prácticas salvo por la ausencia de contaminantes. En general la técnica del lacado supone cubrir un material base de cerámica, madera o piedra con capas de laca pigmentada, pudiendo llegar a tener docenas de ellas<sup>562</sup>, para después tallar encima logrando efectos de color que dependen de la profundidad de la talla. La laca en sí está hecha de resina procedente del árbol *Toxicodendron vernicifluum* y es tóxica<sup>563</sup>, por lo que había un procedimiento a la hora de trabajar con ella que permanecía dentro de los conocimientos secretos del gremio de artesanos. Las cajas, vasos y bandejas que se decoraban mediante esta técnica eran objetos de lujo, no solo por el cinabrio, sino porque aplicar treinta, cuarenta o más capas, era un proceso artesanal, lento y complejo, dado que la resina solo deja de ser tóxica cuando se seca. Si a ello añadimos que el polvo de cinabrio, al menos el natural, solía tener un alto valor, estaríamos hablando de artículos destinados a la nobleza y a las clases más pudientes de la sociedad china. Los primeros objetos de laca tallada comenzaron a producirse de forma artística en torno al siglo XIII, como culminación a una tradición milenaria que alcanzaría su máximo esplendor entre el XIII y el XV<sup>564</sup>. En la imagen vemos una cajita lacada china del primer tercio del siglo XV, labrada siguiendo la técnica de laca de cinabrio<sup>565</sup>. En ella se representa una escena tradicional, como era la costumbre de sentarse agradablemente y escuchar la cítara. En muchos de estos objetos de lujo se recreaban escenas de la vida cotidiana de estas familias, aunque también eran muy comunes los grabados con flores, con dragones o con pájaros.

---

<sup>561</sup> National Archaeological Museum, CC BY-SA 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>>, via Wikimedia Commons.

<sup>562</sup> Strahan, D., Tsukada, M., *Measuring mercury emissions from cinnabar lacquer objects*, *Studies in Conservation*, 61, 2016, pp. 166-172. Doi: 10.1080/00393630.2016.1227048.

<sup>563</sup> Department of Asian Art. "Lacquerware of East Asia." In Heilbrunn Timeline of Art History. New York: The Metropolitan Museum of Art, 2000-. [http://www.metmuseum.org/toah/hd/elac/hd\\_elac.htm](http://www.metmuseum.org/toah/hd/elac/hd_elac.htm) (October 2004)

<sup>564</sup> *Ibidem*.

<sup>565</sup> [https://www.metmuseum.org/art/collection/search/40219?&exhibitionId=%7b74dfb764-892f-4729-ad2b-eedd3ec27469%7d&oid=40219&pkgids=167&pg=0&rpp=20&pos=4&ft=\\*&offset=20](https://www.metmuseum.org/art/collection/search/40219?&exhibitionId=%7b74dfb764-892f-4729-ad2b-eedd3ec27469%7d&oid=40219&pkgids=167&pg=0&rpp=20&pos=4&ft=*&offset=20)





Caja lacada china representando un concierto de cítara, procedente de China, s. XIV. La imagen pertenece al MET

En lo que se refiere a la pintura al óleo, el pigmento comenzó a emplearse en torno al 1300, y continúa todavía hoy siendo muy usado por los pintores<sup>566</sup>. Hay infinidad de ejemplos en los que el bermellón se empleó para pintar, aunque ahora, al buscar tonos con diferencias más sutiles, aparecen mezclas y técnicas en los que rara vez se emplea de manera pura. Se emplean técnicas mucho más depuradas, se buscan mezclas específicas, que permitan copiar colores concretos de la naturaleza, de los tejidos o de la tez de las personas. El cinabrio formará parte de todo un gran conjunto de pigmentos rojos que se combinarán entre sí así como con el resto, para afinar en el tono concreto, y el bermellón tiene la gran ventaja de ligar bien con muchos de ellos, de acomodarse y permitir una textura adecuada, permaneciendo como coloide estable en una rica y variada gama de pinturas. El problema volverá a ser el mismo de siempre, su inestabilidad a la luz del día, que podría arruinar irreversiblemente una pintura, convirtiendo los tonos rojo sangre de la misma, en colores grises o negros, alterando a su vez el color logrado en las mezclas en las que hubiera participado.

En el ejemplo que voy a referir del s. XV, *La exhumación de San Huberto* de Roger van der Weyden, aparece el bermellón como capa base sobre la que aplicar una mezcla del propio bermellón y laca roja, un pigmento de tipo orgánico<sup>567</sup>.

<sup>566</sup> Se puede tener una excepcional información sobre los pigmentos usados en la pintura, así como ejemplos concretos en: <https://colourlex.com/project/vermilion/>

<sup>567</sup> Kirby, J. Spring, M., Higgitt, C., *The Technology of Red Lake Pigment Manufacture: Study of the Dyestuff Substrate*, National Gallery Technical Bulletin, 26, 2005, p.71.  
[https://www.nationalgallery.org.uk/upload/pdf/kirby\\_spring\\_higgitt2005.pdf](https://www.nationalgallery.org.uk/upload/pdf/kirby_spring_higgitt2005.pdf)

El análisis que hace la National Gallery de la paleta de Roger van der Weyden es soberbio y ahí podemos ver de qué forma se empleaba el bermellón, mezclándolo con laca como he dicho antes<sup>568</sup>. Aquí pongo la fotografía recortada de la obra que he tomado directamente de la página de la National Gallery<sup>569</sup>, centrándome en el ropaje de color rojo intenso pintado con bermellón. La imagen es pequeña pero nos permite hacernos una idea del color tan característico que se lograba.



La exhumación de San Huberto, de Van der Weyden, imagen de la National Gallery

En esta otra obra de finales del s. XVII *Betsabé en el baño* de Luca Giordano, en el Museo del Prado<sup>570</sup>, podemos ver cómo el pintor ha usado toda una gama de colores rojos, entre ellos el bermellón, para entre otras cosas ejecutar las carnaciones. Úbeda de los Cobos nos dirige la mirada particularmente hacia la tez de la niña que se encuentra a la derecha, y que es todo un alarde de paciencia, técnica y mezcla adecuada del bermellón con otros pigmentos más oscuros de la paleta del rojo<sup>571</sup>. Me sorprende la cantidad de tonos que el viejo cinabrio puede ayudar a conseguir en estas monumentales obras, no tan lejos de ese símbolo vital que era la sangre y su rojez, porque a la postre, el bermellón lo que le aporta a estas carnaciones de arcilla y tierra, remedo estético de un nuevo Golem, es precisamente la sangre, la esencia vital que anima lo que, sin él, sería una extensión muerta de pintura. De alguna manera, casi mágica, volvemos al punto de partida, al concurso místico de este pigmento indefinible, cuyo color a sangre ha marcado su destino y en gran medida ha moldeado el de los hombres. Tengamos en cuenta, porque el tamaño de la fotografía no permite que lo discriminemos por nosotros mismos, que en la pintura de la carne, que queda oscurecida por el ángulo en que le llega la luz, bajo su sombra hecha de lapislázuli y albayalde<sup>572</sup>, Luca Giordano tiene que añadir pinceladas de bermellón puro para dotarla de vida. Es el colofón de victoria de un pigmento que apenas si puede ser sustituido. El cinabrio formará parte importantísima de la paleta de pintores de la talla de Ticiano, Botticelli, Leonardo, Rafael, Rubens, Rembrandt, Goya, Seurat, Monet o Gauguin<sup>573</sup>.

<sup>568</sup> Billinge, R., et al., *The Materials and Technique of Five Paintings by Rogier van der Weyden and his Workshop*, *National Gallery Technical Bulletin*, 18, 1997, pp 68–86, p.76.

[http://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/van\\_der\\_veyden1997](http://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/van_der_veyden1997)

<sup>569</sup> <https://www.nationalgallery.org.uk/paintings/probably-by-the-workshop-of-rogie-r-van-der-veyden-pieta>

<sup>570</sup> <https://www.museodelprado.es/coleccion/obra-de-arte/betsabe-en-el-bao/09d88433-a30d-4046-9df0-7c7738edb6d1?searchMeta=bermellon>

<sup>571</sup> Úbeda de los Cobos, A., *Luca Giordano en el Museo Nacional del Prado: catálogo razonado*, Madrid, Museo Nacional del Prado, 2017, p.130-132.

<sup>572</sup> Sigo en todo a Andrés Úbeda de los Cobos.

<sup>573</sup> Nöller, R., *Cinnabar reviewed: characterization of the red pigment and its reactions*, *Studies in Conservation*, 0, 0, 2013, p.6. DOI 10.1179/2047058413Y.0000000089.



Betsabé en el baño, de Luca Giordano. Imagen obtenida de la página del Museo del Prado

Los libros iluminados fueron otro de los campos del arte y de la cultura donde más intensamente se empleó el pigmento de cinabrio o bermellón para colorear de rojo las escenas. La mayoría de estos libros proceden de la Edad Media, y en esa época, el empleo del bermellón estaba en todo su apogeo, por lo que no es extraño que la mayor parte de los libros iluminados empleen el pigmento, en muchos casos eran libros de religión o libros propios de la nobleza, en cualquier caso siempre destinados a una élite rica que pudiera pagar el enorme coste de producción de este tipo de manufactura de lujo. El ejemplo que voy a poner aquí es el del *Liber Feudorum Maior*, que fue hecho a finales del s. XII o principios del XIII. Si bien las miniaturas de este libro no presentan una gran gama de colores, tiene los principales, que es algo que interesa, dado que utiliza los pigmentos básicos de la época. En todo el documento el rojo se logra gracias al bermellón, como identifican los autores del estudio que referencio<sup>574</sup>. El color rojo que se ve en la imagen siguiente se ha conservado perfectamente, como corresponde con la ilustración de un libro que ha estado cerrado y a oscuras la mayor parte del tiempo. Se aprecia muy bien el tono del color cinabrio puro, que tan característico resulta cuando se manipula en el laboratorio, libre de contaminantes y sin degradarse por la irradiación de la luz del día.

---

<sup>574</sup> Magkanas, G., Bagán, H., García, J.F., Estudio de las miniaturas y del texto del *Liber Feudorum Maior*, Universidad de Barcelona, 2018. <https://www.culturaydeporte.gob.es/archivos-aca/dam/jcr:1e686429-6b7b-4db3-a7d3-86d77c2d7e5d/lfm-informe-ub-2018.pdf>



Escena del *Liber Feudorum Maior* donde se ve al rey Alfonso y a la reina Sancho, s. XII. Fuente Wikipedia.

A lo largo de la Edad Media, artesanos de oriente próximo comenzaron a usar una nueva técnica creando el esmalte de la cerámica, una capa vidriada de loza, que no tardaría en extenderse por todas partes, incluyendo la península ibérica, donde los ceramistas musulmanes mantendrían en secreto sus recetas de vidriado. En muchas de esas recetas, que sí nos han llegado de una u otra forma hasta nosotros, el polvo de cinabrio era una parte activa de esa pasta que se le aplicaba al barro antes de cocerlo para formar el esmalte. En general, de la presencia del cinabrio no queda rastro en las vasijas, pero tras estudios pertinentes<sup>575</sup>, se corrobora que el cinabrio formaba parte de la receta, aunque en la mayor parte de las vasijas desaparecería con la cochura, por las altas temperaturas del horno, donde se descompondría en mercurio y en óxidos de azufre.

<sup>575</sup> Pradell, T. et al, *Role of Cinnabar in Luster Production*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 6, 2004, pp. 1018-1023.

Otro curioso uso, que solo voy a citar para no alargar demasiado este artículo y que analizan J. Echard y su equipo<sup>576</sup> en un interesantísimo artículo, es aquel en el que se emplea el polvo de cinabrio o bermellón en el barniz que se aplicaba al final de la confección de los violines Stradivarius, con la única intención de añadir una coloración rojiza extra a la de la madera. De hecho emplearon según la época polvo de hematite, de cinabrio o cochinilla para acentuar los tonos cálidos de la madera del instrumento.

### **El cinabrio como pigmento fundamental en la elaboración de tintas medievales**

Debido a las características específicas del polvo de cinabrio o del bermellón, que mezcla bastante bien con un gran número de medios, fue durante siglos uno de los pigmentos más usados para elaborar la tinta roja de los manuscritos medievales. Es una tinta de hermoso color rojo sangre que, en condiciones de ausencia de luz, como era lo habitual en la mayor parte de los casos, y de ausencia de humedad, se conserva muy bien con el transcurso del tiempo. El resultado era tan agradable a la vista y duradero, que se estuvo usando hasta bien entrado el siglo XIX para elaborar a mano los manuscritos, habitualmente de carácter religioso.

Se puede recurrir a ejemplos de muchas culturas y tiempos diferentes. Un grupo muy importante de estos manuscritos que emplean sistemáticamente la tinta de cinabrio, son los manuscritos islámicos. El color rojo de estos manuscritos es bermellón desde principios del siglo XIII, y solo de vez en cuando aparece el uso de un pigmento rojo orgánico, una competición que se hace más reñida a partir del s. XVI, cuando aparece en Europa el rojo cochinilla. De cualquier forma el bermellón se aplica tanto en las ilustraciones como en la escritura<sup>577</sup>, tal y como P. Knipe muestra en una excepcional tabla-resumen donde se ve que la mayoría de los rojos, así como algunos naranjas o amarillos recurren al bermellón para lograr el color deseado. En China la tinta de cinabrio se usaba ya desde el 100 a.C para escribir manuscritos oficiales, siempre con la asunción de que la tinta roja de cinabrio solo podía ser usada por la élite, en gran parte por el coste del cinabrio, pero también por el simbolismo que se le asociaba. En Bizancio, por ejemplo, estaba reservada solo para uso de los emperadores<sup>578</sup>. En occidente el bermellón se usaba para ilustrar códices, biblias y evangelios, así como libros de oraciones. El pigmento se aplicaba de forma generalizada, tanto en las ilustraciones como en los textos de color rojo y en las letras capitales, a veces mezclado con otros pigmentos rojos, como el óxido de plomo. Los evangelios escritos en antiguo eslavo son otro buen ejemplo de ello<sup>579</sup>, como los *Cuatro evangelios de Zrze*, un conjunto de entre otros sobre los que trata el artículo de I. Nastova, donde se identifica

---

<sup>576</sup> Echard, J. et al., *The Nature of the Extraordinary Finish of Stradivari's Instruments*, *Angewandte Chemie*, 49, 1, 2009. doi: 10.1002/anie.200905131.

<sup>577</sup> Knipe, P., Eremin, K., Walton, M. et al., *Materials and techniques of Islamic manuscripts*, *Herit Sci*, 6, 55, 2018. doi.org/10.1186/s40494-018-0217-y

<sup>578</sup> Vornicu, N., Melniciuc-Puica, N., Ardelean, E., *Red Pigments Used for Writing and Illuminating Manuscripts*, *Scientific Annals of the Alexandru Ioan Cuza University*, 1, 2013, pp.75-87.

<sup>579</sup> Nastova, I. et al., *Spectroscopic analysis of pigments and inks in manuscripts. III. Old-Slavonic manuscripts with multicolored rubrication*, *Vibrational Spectroscopy*, 78, 2015, pp. 39-48.

el pigmento rojo como bermellón, aplicado a veces junto con otros pigmentos rojos habituales de la época, y donde se usaba para decoración, encabezamientos, letras capitales y apuntes.



Los Cuatro Evangelios de Zrze, manuscrito de finales del s. XIV, tomado de Wikipedia.

## El cinabrio: un medicamento y elixir de larga vida en India

La preocupación por la inevitabilidad de la muerte ha creado grandes productos culturales: el ciclo de Gilgamesh o el budhismo, entre muchos otros, y según parece también a la alquimia, como rama de conocimiento separada de la metalurgia. En la India, las tradiciones ayurvédicas<sup>580</sup> consideran que la relación existente entre el mercurio y el azufre encierra todo un núcleo de conocimientos sobre la vida y la muerte, que tiene una naturaleza divina. De ahí que al azufre se le vincule con la diosa Kali y al mercurio con el dios Shiva<sup>581</sup>, una dualidad hombre-mujer que alcanza la unidad en la cópula, una cópula que guarda una evidente relación con la formación del cinabrio en un crisol<sup>582</sup>. No hay que ir muy lejos para entrever las bases de la alquimia en este proceso de síntesis del bermellón. Además del hermoso color del bermellón obtenido, el significado oculto de dicho color realzaba el propio valor del pigmento, como un pigmento diferente, y ese valor añadido estaba precisamente en la unión necesaria de ambos sexos, del Lingam y Yoni, para que pudiera formarse. Así el polvo de cinabrio era más que un pigmento, era un dador de vida, como el coito, de ahí que en algunos tratados de la Edad Media como el *Rasarnavakalpa* prescribiesen tomar cinabrio para alargar la vida<sup>583</sup>. Este consumo de cinabrio como elixir de larga vida o como medicina no hace sino retomar las mismas preocupaciones que se mostraban en el Rigveda donde la efedra o *Soma* era la bebida mítica que habría de otorgar la inmortalidad a quien la consumiera<sup>584</sup>. Sin embargo esta tradición parece haberse iniciado en China, así como la elaboración del bermellón<sup>585</sup> que después se extendería por el resto del mundo a través de comerciantes árabes.

El consumo de cinabrio, mercurio y oro, como elixir de larga vida se sigue tomando en la India con el nombre, que ya hemos visto, de Makaradhwaja o Anu-Makaradhwaja y se incide en que el cinabrio usado es purulento, es decir artificial, bermellón, y que por eso es mucho mejor. S. Mahdihassan, el autor del artículo que sigo, dice textualmente: «*Then the atomized form due to its fine nature, makes it more*

---

<sup>580</sup> Las tradiciones ayurvédicas se pueden considerar la «medicina india» dado que establece todo un sistema relacional de causa-efecto que hay que controlar y equilibrar para sanar. Se puede consultar: Alcalde, M.T., La tradición ayurvédica, Offarm, 25,9, 2006, pp.82-86.

<sup>581</sup> Tratar de definir quiénes son o qué representan las deidades hindúes no es nada fácil pues no tienen una advocación tan sencilla como podemos considerar en occidente y pueden considerarse como facetas de una misma entidad. Así Kali es la contrapartida negativa de Shiva y en algunos libros se la define de manera un tanto reduccionista como diosa de la muerte y la destrucción, siendo Shiva una divinidad aún más compleja, de carácter benigno en general pero no absolutos. Es sin duda una divinidad creadora. Shakti, que aparece más adelante en el artículo, es Kali o la energía destructiva de Shiva. Se ve que las interrelaciones entre dioses no son simples. Esta información la he tomado del Diccionario Akal de Mitología Universal, de G. Sechi Mestica, en la edición del 2007 de la editorial Akal. Es el juego entre el principio creativo y el destructivo el que se encierra en la simbología del cinabrio.

<sup>582</sup> Chowdry, A., *More than the color red: the unspoken symbolism of Cinnabar pigment in Indian painting*, International conference on Visions of enchantment: Occultism, Spirituality & Visual Culture, University of Cambridge, March 2014.

<sup>583</sup> En todo lo anterior sigo el artículo de Anita Chowdry referenciado antes.

<sup>584</sup> Mahdihassan, S., *History of cinnabar as drug, the natural substance and the synthetic product*, Indian Journal of History of Sciences, 22, 1, 1987, pp.63-70, p. 63.

<sup>585</sup> Ibidem, p. 66.

*soul-like*». Esa espiritualidad de la droga subyacería a su vez en las pinturas realizadas con el tinte, o en las marcas de color que se hacen en el cuerpo, como el *bindu*, ese famoso punto rojo que llevan las mujeres casadas sobre la frente, o en ese otro *bindu* o punto con el que el tantrismo representa el punto central, dentro del esquema que muestra la unión entre Shiva y su aspecto femenino Shakti, símbolo que solía pintarse en rojo cinabrio. Es opinión de A. Chowdry que el uso del color rojo arrastra consigo el simbolismo anterior, la unión de lo masculino y lo femenino, o la unión del principio creador y del destructivo, conceptos aparentemente contrapuestos que se entrelazarían en un coito perpetuo en el bermellón (artificial) o en el cinabrio (natural). Estamos hablando de un culto o de una filosofía que se desarrolla entre el 700 y el 1300 d.C y que madura a la par que parece hacerlo el simbolismo asociado al pigmento<sup>586</sup>.

En el conjunto de tratados conocido como Rasashastra la idea era la de mezclar mercurio con plantas o minerales para lograr obtener un elixir que ayudase a pasar a otros planos de consciencia, aumentar la potencia sexual o alargar la vida. El bermellón, por otra parte, entraba como ingrediente en muchas recetas de botica, en medicamentos que buscaban eliminar una enfermedad concreta. A. Chowry nos ofrece una de esas recetas, en la que para curar una bronquitis crónica con fiebre se usaba una mezcla de bermellón con cobre y oro, rejalgar, oropimente y azufre, que se manipulaba según la receta.



Patañjali Divya Makaradhwaj



Patañjali Aasta sindoor

Con gran ilusión había comprado los dos productos de arriba: el *makaradhwaja* que es el polvo de cinabrio que algunos seguidores del Ayurveda se toman con la pretensión de mantenerse sanos, y el *sindoor*, que es el polvo cosmético que se usa para maquillarse según los símbolos típicos, como el *bindu* o punto rojo en la frente. La aduana me los ha retenido debido a que aquí se consideran medicamentos ilegales, por

<sup>586</sup> Chowdry, A. op.cit. p.2.



lo que no se permite el acceso a Europa. Jamás se me había ocurrido que un occidental los adquiriese para ingerirlos, pero comprendo la pertinencia de la ley aduanera europea.

### **China como la cuna de la alquimia en la búsqueda de la inmortalidad**

La fabricación artificial del sulfuro de mercurio (II) tuvo lugar por primera vez en China. Es un hecho llamativo sin dudas, porque ya entonces había en China grandes minas de cinabrio y mercurio, que incluso todavía hoy nos ofrecen cristales de gran calidad en el coleccionismo, como las minas de Guizhou o Hunan<sup>587</sup>, por lo que no había una necesidad de fabricar el bermellón, pudiéndolo extraer directamente de las minas. Sin embargo es probable que la necesidad de obtener un polvo de cinabrio perfecto, absolutamente exento de las imperfecciones que acompañan al del cinabrio natural, acelerasen la búsqueda de una vía artificial de obtener el pigmento. Una necesidad más en relación con las ambiciones del espíritu que con las de la pragmática.

El desarrollo del simbolismo del cinabrio en China fue paralelo al que tuvo en la India, algo que no debe sorprender debido a que la llamada Doctrina de las Signaturas<sup>588</sup> rige en culturas de muy diferentes características, pero también al hecho de que las filosofías y religiones orientales se influyeron mucho entre sí, con un confucianismo en China que tendría que enfrentarse a la llegada del buddhismo desde la India y a un taoísmo que arrancaba al mismo tiempo, prácticamente indistinguible del buddhismo<sup>589</sup>, creando un trasfondo interpretativo común<sup>590</sup> como eran la desconfianza hacia lo que aprehenden nuestros sentidos o la tendencia a interpretar los sucesos en base a una dualidad activa-pasiva, femenina-masculina, placentara-dolorosa o buena-mala. La preocupación común por la mortalidad estaba presente en las religiones<sup>591</sup> y aunque el enfoque para resolver la cuestión fuese diferente, la idea de que la inmortalidad era accesible se compartía, en particular en torno a la fruta como vehículo, según los alquimistas chinos de las dinastías Qin y Han<sup>592</sup> (del 220 a.C al 220 d.C), aunque el uso medicinal del cinabrio sería mucho más antiguo. El melocotón, con su hueso rodeado de pulpa roja, era uno de esos ejemplos en los que se usaba la Doctrina de las Signaturas, como si esa pulpa roja fuese sangre dadora de vida. Sin embargo el melocotón se pudría, no era incorruptible como el jade, que sin embargo era duro y poco asimilable

---

<sup>587</sup> Guanghua Liu, *Chinese cinnabar*, *The Mineralogical Record*, 36,1, 2005.

<https://go.gale.com/ps/i.do?p=AONE&u=googlescholar&id=GALE|A128330233&v=2.1&it=r&sid=AONE&asid=422d6d19>

<sup>588</sup> Mahdihassan, S., 1987, op.cit. p. 63. La Doctrina de las Signaturas se basa en la creencia de que el aspecto físico de las plantas, de los minerales, y de las cosas en general, se relaciona con sus capacidades para curar, dañar o hacer alguna actividad concreta.

<sup>589</sup> Liu, J., Dongfang, S., *Early Buddhism and Taoism in China (A.D. 65-420)*, *Buddhist-Christian Studies*, 12, 1992, pp. 35-41., p. 41. doi.org/10.2307/1389953

<sup>590</sup> Xinzhong Yao, *El confucianismo*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000, p.69.

<sup>591</sup> Denney, J., *“Longevity in Chinese Art.”*, Heilbrunn Timeline of Art History, New York: The Metropolitan Museum of Art, 2000. [http://www.metmuseum.org/toah/hd/long/hd\\_long.htm](http://www.metmuseum.org/toah/hd/long/hd_long.htm) (August 2010)

<sup>592</sup> Para Qin: [https://www.metmuseum.org/toah/hd/qind/hd\\_qind.htm](https://www.metmuseum.org/toah/hd/qind/hd_qind.htm)

Para Han: [https://www.metmuseum.org/toah/hd/hand/hd\\_hand.htm](https://www.metmuseum.org/toah/hd/hand/hd_hand.htm)

por el organismo. S. Mahdihassan nos cuenta en su artículo que se enterraba a los muertos con una piedra de jade en la boca, con la esperanza de que resucitasen. Muchos ascetas chinos buscaban obtener larga vida probando piedras molturadas o plantas, siguiendo el principio de signatura, de ahí que el oro, que es inalterable, fuera un buen candidato para ello. Sin embargo el oro no interacciona con el organismo, y eso se les hacía evidente, por lo que buscaron otra sustancia que fuera más parecida aún a lo que consideraban ser el depositario de la vida, la sangre, consecuentemente, algo rojo como el centro de un melocotón , pero incorruptible. Ahí es donde aparecerá el cinabrio y por lo que su síntesis comenzará a ser de gran importancia. S. Mahdihassan, el autor de artículo que uso principalmente para documentarme señala que la utilización del cinabrio como medicina en China se retrotraería al 1200 a.C. lo que se considera el primer ejemplo de su uso medicinal. Para una parte de la cultura china, al igual que en otras partes del mundo, el oro no solo tenía un valor estético, sino que su belleza y su inalterabilidad química eran signos de que contenía alguna cualidad que, de absorberla el cuerpo, conferiría longevidad a quien lo consumiera. El problema era hacerlo de forma que ese elemento penetrase en el cuerpo de forma activa<sup>593</sup>. La purificación de las sustancias minerales se hacía a través del calor, y al calentar el HgS (II) en condiciones anaerobias, se obtenía Hg según la reacción a 585°C<sup>594</sup>:



Que el calentamiento de cinabrio produjese mercurio, que se consideraba en sí un vehículo de longevidad y salud, como cuentan las crónicas<sup>595</sup> de Qin Shi Huangdi, el primer emperador de la dinastía Qin, en torno al 220 a.C, era toda una corroboración de la singularidad del mineral. La producción de mercurio se hacía pues muy asequible, pero si lo que se deseaba era obtener polvo de cinabrio, de color rojo y purísimo, con el que entremezclar el oro para convertirlo en un medicamento o en un elixir de juventud, el proceso no funcionaba porque de mezclarse oro y cinabrio y calentarse, lo que se obtenía era una amalgama Hg-Au, bien líquida, bien en forma de pepita metálica, que dista mucho de ser roja. Debió de haber muchas posibles soluciones a esto, pero también muchas muertes tratando de lograr el *Chin-I*, es decir un elixir de oro rojo potable<sup>596</sup>. Una de las soluciones que perduraron fue la de hacer un coloide con polvo de oro y jugo de una planta, de manera que al agitarlo el agua se tiñera de rojo<sup>597</sup> de manera estable, que sirviera de elixir de vida y juventud a quien lo tomara, en palabras de S. Mahdihassan, “keep him everlasting in *form and eternally young*” algo que se

---

<sup>593</sup> Mahdihassan, S., 1987, op.cit. p. 64.

<sup>594</sup> Leckey, J. H., Nulf, L .E., *Thermal decomposition of mercuric sulfide*, U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information, 1994, p. 3. doi: 10.2172/41313.

<sup>595</sup> Chowdry, A. op.cit. p.2.

<sup>596</sup> Y de hecho hay constancia de muchas muertes al respecto: Needhan, J., *Science and Civilisation in China* vol. 5, *Chemistry and Chemical Technology*, Cambridge University Press, Cambridge, 1976, p.78.

<sup>597</sup> En determinadas condiciones de tamaño de partícula minúsculo el color es rojo, pero tiende a púrpura a medida que las partículas se hacen mayores. Cf. Turkevich, J., Garton, G., Stevenson, P.C., *The color of colloidal gold*, *Journal of Colloid Science*, 9, 1, 1954, pp. 26-35. doi.org/10.1016/0095-8522(54)90070-7.

apuntalaba con el consumo de cinabrio o bermellón, que se encargaría de, cito textualmente de nuevo a S. Mahdihassan, “*keep his system saturated with soul, making him ever-living or immortal*”, de la misma forma que hace la sangre en el cuerpo<sup>598</sup>. Como puede entenderse, el trayecto que va del cinabrio a la búsqueda de la inmortalidad y la juventud descubre el primer tramo del largo y tortuoso camino de la Alquimia.

### **El cinabrio y la Alquimia**

En realidad tras resumir los artículos de S. Mahdihassan y de A. Chowdy la relación entre el cinabrio y el origen de la alquimia resulta bastante clara. Aun así es interesante remarcar el apunte filológico que nos hace Mahdihassan y que me parece precioso además de las repercusiones que tiene y a pesar de la controversia que pueda suscitar. El autor nos dice que *Chin-I* se traduce literalmente como “*gold-cum-plant juice*” y en el dialecto fujian<sup>599</sup> es *Kim-Iya*, que pasaría después como *Kimiya* al árabe y *Chemia* al griego, en torno al 200 a.C. asentando en occidente una palabra clave en el desarrollo de la cultura venidera. De cualquier forma, para algunos especialistas la *al-kimiya* derivaría del egipcio *km.t* o *khem* con significado de «negro», o del griego *khemeia* o *khumeia*, palabras que se usaban para referirse al arte de hacer tinturas. No acaban aquí las propuestas ya que otros afirmaron que procedía del árabe, de *chama* o *hama*, con el significado de «él escondió», porque se ocultaban los conocimientos, o incluso de *kimya* o *kimyao*, que significan «ardiendo» u «horno»<sup>600</sup>. Incluso Karen Pinkus propone otras alternativas históricas, por lo que la controversia seguirá abierta sobre el origen de la palabra «alquimia», y aceptándose que *al-* es el artículo definido en árabe, el problema estaría en interpretar correctamente el lexema *km* o *khm*.

Pero considerando válida la coherente propuesta de S. Mahdihassan la alquimia derivaría de ese anhelo oriental por conseguir la vida eterna a partir de un elixir de oro potable. Desde entonces la alquimia se diversifica y su nombre se generaliza a procesos que ya nada tendrían que ver con la elaboración de oro potable, aunque ese anhelo de encontrar un elixir de la eterna juventud nunca desaparecería, ni de la alquimia oriental, ni de la occidental. El concepto de la naturaleza dual de la materia, como compromiso entre dos entidades complementarias, como lo femenino y lo masculino, tan importante en oriente, lo retomaría Jabir con el modelo del azufre y el mercurio, elementos formadores de todos los metales, y en última instancia de todas las cosas. Es difícil saber cuánto debe Jabir ibn Hayyan a esas ideas orientales, porque en general se considera que su «teoría» principal, la Teoría del Azufre-Mercurio, aquella en la que considera que todos los metales están constituidos por una proporción concreta de azufre y de mercurio, procede de la idea aristotélica que explica que los metales se

---

<sup>598</sup> Mahdihassan, S., *A critical appreciation of the exposition of Alchemy by Ibn Khaldun*, *Bulletin of the Indian Institute of History of Medicine*, XV, 1985, pp. 1-18, p.12.

[http://ccras.nic.in/sites/default/files/viewpdf/jimh/BIIHM\\_1985/1%20to%2018.pdf](http://ccras.nic.in/sites/default/files/viewpdf/jimh/BIIHM_1985/1%20to%2018.pdf)

<sup>599</sup> Se corresponde con el dialecto de regiones costeras de la parte suroriental, de ahí que sean los marineros árabes los encargados de transmitir la palabra.

<sup>600</sup> Pinkus, K., *Alquimical mercury: A theory of ambivalence*, *Stanford University Press*, Stanford, 2010, p.4.

forman en el interior de la tierra como consecuencia de una mezcla de «vapores» secos y húmedos<sup>601</sup>. El mercurio sería ese vapor húmedo y el azufre sería el seco. El cinabrio como HgS sería la constatación de esa teoría, dado que era posible elaborar el bermellón más puro partiendo de Hg y S a su vez puros. De ahí a lograr la proporción exacta que daba acceso al oro había solo un paso, conocer en qué medida la proporción Hg-S de cada metal difería de la proporción Hg-S del oro, corrigiéndola en el laboratorio, de manera que cada vez estuviese más cerca de la buscada. Además la idea de Jabir de que existiría un elixir, una combinación Hg-S, capaz de reajustar los porcentajes de mercurio y de azufre de cualquier metal, permanecería en el ideario alquimista, creando el concepto de piedra filosofal, tan conocido por todos. Sin embargo, esta piedra filosofal, además de convertir en oro a los metales viles, traería salud y vida a quien la tocase o consumiese. Después de haber leído los puntos anteriores parece bastante claro que hay una raíz oriental en este desarrollo de la alquimia y, aunque hay argumentos que nos pueden hacer pensar lo contrario, la propuesta de S. Mahdihassan del origen chino de la alquimia pesa mucho, estando el cinabrio en el mismo centro de la cuestión.

La alquimia occidental se desarrollaría mucho con posterioridad, adoptando un lenguaje y una entidad propios, pero parece que su raíz estaría en la elaboración china del bermellón y en su interpretación simbólica, junto con la del oro, que los convertían en medicina prodigiosa. Es esta singularidad del cinabrio la que he querido resaltar a lo largo de toda esta primera parte del artículo, porque conviene ser conscientes de que ni el mercurio es un metal más ni el cinabrio es un pigmento cualquiera, dado que ambos han de ser interpretados a la luz de su simbolismo. Un simbolismo que acaba desbordando la idea física inicial de salud y longevidad, interpretándose a su vez como esa ansia muy humana de buscar la perfección del hombre en todas sus dimensiones. Es este segundo aspecto místico, claramente metafísico, el que diferenciará con el tiempo a la química de la alquimia, vinculando a ésta con otras ramas de pseudoconocimiento como son la magia, la astrología o la cábala, que tenían objetivos parecidos de búsqueda del hombre perfecto. Es un hecho que la alquimia tuvo desde el principio una dimensión metafísica, coherente con el simbolismo en el que se basaba (la doctrina de la signatura solo tiene sentido en ese escenario) y la demostración es que fue trabajada y cultivada por sectas de carácter filosófico o religioso, como en el taoísmo en China, el sufismo en el mundo árabe o el tantrismo en India<sup>602</sup>. Considerando esto, no se puede comprender el uso del cinabrio en la alquimia sin el simbolismo filosófico que lo convierte en un nudo conceptual de la interpretación del mundo y en una palanca necesaria para actuar sobre él, modificándolo, purificando y perfeccionando los metales y a las personas. No se olvida ni siquiera cuando se emplea a modo de pigmento, como ya insistía Anita Chowdry en su artículo. Espero yo no traicionar demasiado a mis antecesores en la segunda parte del artículo, tratando el polvo de cinabrio como un simple sulfuro de mercurio, sin salirme del paradigma mundano de la maravillosa química.

---

<sup>601</sup> Pérez-Pariente, J., *La alquimia*, CSIC, Madrid, 2016, p.21.

<sup>602</sup> Priyadarajan, R., *Origin and tradition of Alchemy*, *Indian National Science Academy*, 2, 1, 1967, p.2. [https://insa.nic.in/writereaddata/UploadedFiles/IJHS/Vol02\\_1\\_1\\_PRay.pdf](https://insa.nic.in/writereaddata/UploadedFiles/IJHS/Vol02_1_1_PRay.pdf)

## SÍNTESIS DEL SULFURO DE MERCURIO (II) EN EL LABORATORIO

### Introducción

Históricamente hablando hay dos vías para conseguir elaborar el sulfuro de mercurio (II) en el laboratorio: la vía seca y la vía húmeda. La diferencia existente entre ambas vías es que la vía seca se lleva a cabo mezclando el mercurio y el azufre de forma elemental, no en disolución acuosa, por lo que hay un proceso de óxido reducción en el que el mercurio metálico pasa a mercurio (II) y el azufre elemental pasa a anión sulfuro, mientras que en la vía húmeda ambos elementos ya están de antemano en los estados de oxidación necesarios, solubles, el mercurio como  $\text{Hg}^{+2}$ , generalmente a partir de nitratos o disoluciones ácidas de ácido nítrico, y el azufre como  $\text{S}^{-2}$  o  $\text{H}_2\text{S}$  gaseoso. La vía seca es la más antigua y es la que se empleó en China y en India, así como posteriormente en Europa, para elaborar el bermellón, utilizando para ello combinaciones más o menos imaginativas de vasijas de cerámica, como el aparato *musa-yantra*<sup>603</sup> o los aludeles, esos recipientes que encajan unos en otros y que eran tan habituales para los alquimistas<sup>604</sup>. La vía húmeda lógicamente requería unos conocimientos de química mayores, por lo que se descubriría en Europa de forma más tardía, según parece en el s. XVIII con Hieronymus von Ludolff<sup>605</sup>.

Sin embargo el sulfuro de mercurio (II) presenta dos formas químicamente idénticas, que se diferencian en la cristalización del compuesto. La fase romboédrica o  $\alpha\text{-HgS}$  y la fase cúbica o  $\beta\text{-HgS}$ , que se corresponden con los minerales cinabrio y metacinabrio de la mineralogía, y que están relacionadas a partir de un equilibrio térmico que permite pasar de la una a la otra. La fase  $\alpha\text{-HgS}$  tiene el color rojo sangre tan buscado, formando el bermellón, y la  $\beta\text{-HgS}$  es negra y antiguamente se denominaba *aethiops mineralis*, que pasa a la fase roja al calentarse a  $588^\circ\text{C}$ , algo que antiguamente se hacía en recipientes de cerámica con tapones de hierro<sup>606</sup>. Las posibilidades de obtener  $\text{HgS}$  son formalmente cuatro, dos usando la vía seca y dos empleando la húmeda, según la variedad que deseemos obtener, negra o roja según las condiciones de reacción. Sin embargo las alternativas son incluso más amplias ya que podemos obtener la forma metacinabrio  $\beta\text{-HgS}$  simplemente mezclando el mercurio y el azufre, amasando y molturando ambos en un mortero como veremos en esta sección del artículo.

Empezaré por obtener el  $\alpha\text{-HgS}$  de color rojo siguiendo una vía húmeda, de entre todas las que hay, para después continuar con la tradicional vía seca y después

---

<sup>603</sup> Chowdry, A. op.cit. p. 12.

<sup>604</sup> Garcia-Moreno, R., Thomas, N., «Cinnabar or Vermilion?», in Kroustallis S., Townsend J. H., Cenalmor Bruquetas E., Stijnman A., San Andres Moya M., ed., *Art Technology: Source and methods, Proceedings of the Second Symposium of the Art Technological Source Research study group, Londres, Archetype publications*, 2008, p. 141-143, p. 142.

<sup>605</sup> Priesner, C., Figala, K., *Alquimia*, Herder, 2ª edición, Barcelona, 2021, p.148.

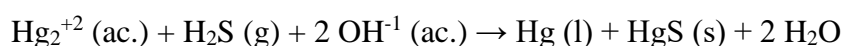
<sup>606</sup> Nöller, R., op.cit., p.3.

DOI 10.1179/2047058413Y.0000000089.

sintetizando el  $\beta$ -HgS por la vía húmeda, para terminar obteniendo el  $\beta$ -HgS por la vía seca, molturando el mercurio y el azufre en un crisol.

### **Síntesis del $\alpha$ -HgS en disolución acuosa a partir de una disolución de $\text{Hg}_2^{+2}$**

La precipitación del sulfuro de mercurio (II) se puede lograr a partir del  $\text{Hg}_2^{+2}$  mediante el burbujeo de  $\text{H}_2\text{S}$  gaseoso a través de una disolución que contenga el catión dimercurio<sup>607</sup>. Sin embargo el burbujeo del sulfuro de hidrógeno en un medio muy ácido, no es eficiente, y el gas permanece protonado sin que se disuelva ni se disocie en el agua. El  $\text{Hg}_2^{+2}$  del que parto se ha obtenido disolviendo mercurio líquido en una pequeña cantidad de  $\text{HNO}_3$  al 60% de riqueza<sup>608</sup>, de forma que el ácido esté en menor proporción que el mercurio, lo que hace que en vez de oxidarse el Hg metálico a  $\text{Hg}^{+2}$  lo hace a  $\text{Hg}_2^{+2}$ . Debido a la acidez de la disolución, el burbujeo no formó precipitado alguno en la disolución del  $\text{Hg}_2^{+2}$  cuando comencé la reacción, es decir que la cantidad libre del  $\text{S}^{-2}$  en aquellas circunstancias era insuficiente para lograr la precipitación del HgS, que se produce con la desproporción del mercurio (I). Lo ideal hubiese sido utilizar una disolución neutra de nitrato de mercurio (I) y añadir en ella un sulfuro de sodio, pero decidí llevar a cabo la precipitación alcalinizando la disolución ácida. La reacción que se espera es:



En este sentido hubo que añadir sosa para que apareciese un primer precipitado de color naranja, que se fue poniendo rojo con el burbujeo continuado del gas de sulfuro de hidrógeno. Probablemente he obtenido la variante roja del HgS en vez de la negra por la alcalinidad de la disolución (entre 8 y 9) y la temperatura, moderadamente alta, que se mantuvo durante una hora entre los 50 y los 60°. También habría que analizar la influencia de la concentración del  $\text{Hg}_2^{+2}$  para la formación del sulfuro de mercurio (II), de color rojo, respecto al exceso de aniones sulfuro que lo va a hacer precipitar, dado que un exceso de  $\text{S}^{-2}$  en medio básico disuelve al Hg, que queda como tiomercuriato de sodio,  $\text{Na}_2\text{HgS}_2$ , que es de color blanco y soluble.

### *Formación del FeS para después obtener $\text{H}_2\text{S}$ gaseoso*

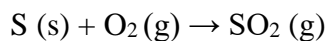
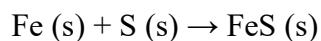
Para comenzar voy a hacer sulfuro de hierro (II) suficiente para la experiencia con el  $\text{Hg}_2^{+2}$  y posteriormente con el  $\text{Hg}^{+2}$ , aprovechando el mismo montaje. Para ello peso aproximadamente 5,6g de limaduras finas de hierro y 3,2g de azufre en polvo. Es muy importante que el hierro esté finamente dividido, de lo contrario no reaccionará bien o lo hará solo superficialmente. Después pondré la mezcla sobre una canastita hecha de papel de aluminio y la colocaré sobre la llama de un mechero de alcohol. La reacción de formación del FeS es sencilla y se logra en un rango de temperatura muy asequible, entre los 250° y los 370°, aunque también ocurre a temperaturas más

---

<sup>607</sup> Burriel, F., et al., Química Analítica, Paraninfo, 1992, p.439.

<sup>608</sup> Martínez-Troya, D., Los óxidos del mercurio como una curiosidad inadecuada para las enseñanzas medias, Revista Bórax, 4 (1), 2021.

elevadas<sup>609</sup>. Esta operación se debe hacer en la campana de extracción debido a que el azufre puede y va a reaccionar con el oxígeno del aire formando óxidos de azufre que son tóxicos y corrosivos<sup>610</sup>, sobre todo el dióxido. Si la temperatura del azufre sube mucho arderá al aire y entonces aparecerá su característica llama morada.



El sulfuro de hierro (II) es un polvo negro o gris oscuro que no se apelmaza y puede manipularse sin problemas cuando se elabora de esta manera, sobre un soporte de papel de aluminio, porque si tratamos de elaborarlo en un tubo de ensayo tiene una gran desventaja, pues el azufre que no reacciona permanece dentro formando una pasta dura que se adhiere al vidrio e imposibilita la extracción posteriormente del sulfuro hasta el punto que hay que romper el tubo de vidrio. Además, tampoco puede echarse directamente el ácido clorhídrico sobre dicha pasta, dado que el sulfuro de hierro (II) está encapsulado, rodeado por una pasta de azufre, y no reacciona a no ser que se caliente y se funda el azufre remanente. Todo este problema se solventa fácilmente si el azufre sobrante se convierte en SO<sub>2</sub> de antemano, expuesto al aire como está, en la bandeja de papel de aluminio. Entonces el FeS se recoge con comodidad y se puede echar en un tubo de ensayo sin dificultad alguna, pudiendo entonces reaccionar con el HCl de forma instantánea.



<sup>609</sup> Foroulis, Z.A., *Kinetics and mechanism of the reaction of iron with sulfur vapor in the temperature range of 250 to 500°C*, *Materials and Corrosion*, 29, 6, 1978, p.385.

<https://doi.org/10.1002/maco.19780290602>

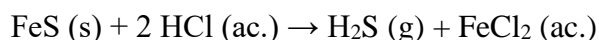
<sup>610</sup> Bailar, J.C., Moeller, T., Kleinberg, J., *Química Básica*, Editorial Alhambra, Madrid, 1968, pp.382-383.

Esta fotografía se corresponde con el primer ensayo que hice para preparar el FeS, en el que usé limaduras de hierro demasiado gruesas, de manera que el producto seguía siendo atraído por un imán tras la reacción, lo que indicaba que los núcleos de los granos de hierro no habían reaccionado y que el azufre por tanto, que había desaparecido, se había perdido en cierta medida, en forma de SO<sub>2</sub>, aunque las limaduras estuvieran recubiertas de sulfuro de hierro. Aún así hay suficiente para los ensayos.



### *Obtención del H<sub>2</sub>S gaseoso*

Para obtener el H<sub>2</sub>S gaseoso lo que se hace es añadir ácido clorhídrico, que reacciona con el sulfuro de hierro (II) de forma exotérmica y muy rápida. Lo ideal sería disponer de un aparato de Kipp para dosificar adecuadamente el ácido y no añadir de golpe más clorhídrico del requerido, mientras se ve que aun burbujea, pero nos la arreglaremos con un montaje simple que alojaré dentro de la vitrina. El H<sub>2</sub>S es un gas muy tóxico y que se caracteriza por su olor a huevos podridos, un hedor que se reconoce incluso a concentraciones muy bajas, de ahí que no suele ocasionar problemas de salud, al evitarse y abrir las ventanas por lo ofensivo de su olor. De cualquier forma la mascarilla y la vitrina son esenciales en experimentos con emisión de gases, como este. La reacción química que explica la descomposición del sulfuro es<sup>611</sup>:



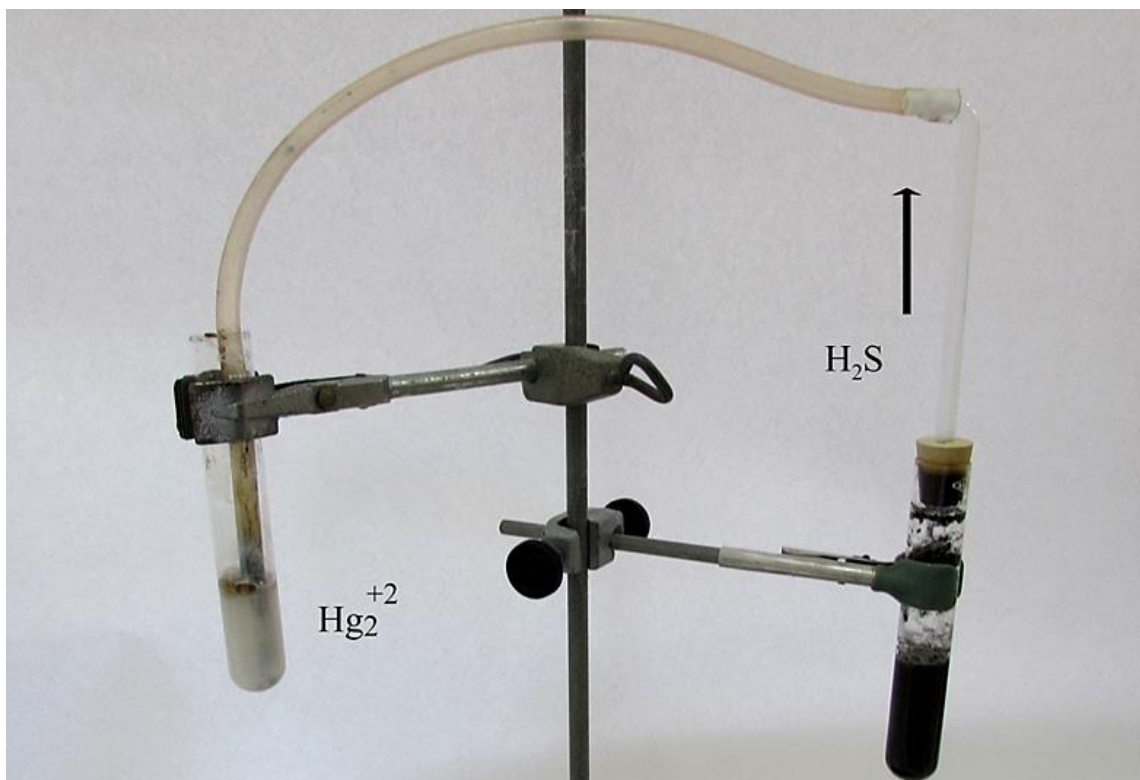
Otra opción, que hubiera sido bastante más interesante tal vez, y que probablemente la ponga en práctica la próxima vez que me hagan falta sulfuros para precipitar algún catión metálico, sería la de burbujear el sulfuro de hidrógeno en una disolución básica, de manera que se queden ahí los sulfuros disueltos y, a partir de esa disolución, tomar cantidades más pequeñas con las que precipitar al Hg<sup>+2</sup> y al Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> de forma más moderada, permitiéndome así controlar mucho mejor la cantidad de sulfuros que aplicaría sobre concentraciones menores de metal pesado. Además podría usar la disolución básica de sulfuros para precipitar sulfuros metálicos en un vidrio de reloj, algo que permite estudiar muy bien, aunque cualitativamente, la precipitación y su dependencia con la concentración. De cualquier forma, como aquí el objetivo era precipitar una cantidad de sulfuro de mercurio (II), el método funciona perfectamente, y si el pH es muy básico, el sulfuro que se forma es el rojo, tal y como veremos en las imágenes que pongo. Es el mismo montaje de hecho que utilicé para la preparación del β-HgS por vía húmeda, de ahí que en la última fotografía se vea un cerco negro procedente del β-HgS que había en la misma boca del tubo.

<sup>611</sup> Patnaik, P., *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, edición pdf, 2003, p. 440.

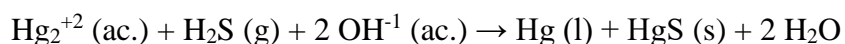


### Síntesis del HgS rojo

El montaje es simple, con un tubo cerrado por un tapón horadado, en el que se encuentra inserto un tubo de vidrio, que está conectado mediante una goma con el tubo del  $\text{Hg}_2^{+2}$ , con el que reaccionará formando el HgS.

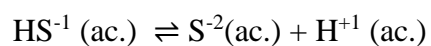
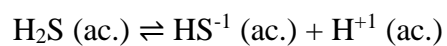


La reacción debería ser inmediata, pero en medio ácido no va y como ya he indicado, el  $\text{H}_2\text{S}$  gaseoso se acaba escapando sin que precipite el mercurio. Para ello añado tantas bolitas de NaOH como sean necesarias, sin dejar de sacudir, para que se disuelvan y no hierva de repente, logrando un pH de 7 u 8, hasta la aparición de una masa anaranjada que hubiera podido ser HgO si en el medio hubiera  $\text{Hg}^{+2}$ . Si estuviera dismutando el  $\text{Hg}_2^{+2}$  deberíamos obtener el precipitado negro de dismutación, pero eso no ocurre, y los restos negros que se ven en la imagen, adheridos sobre todo al tubo de goma, son de HgS negro precipitado en el experimento que hice antes con  $\text{Hg}^{+2}$ , cambiando después el tubo del  $\text{Hg}^{+2}$  por el del  $\text{Hg}_2^{+2}$  sin limpiarlo. El Hg metálico debe de estar entremezclado con la masa de HgS y quizás se aprecie cuando este madure, porque el residuo negro que se ve en la última foto, es  $\beta$ -HgS de un ensayo anterior.

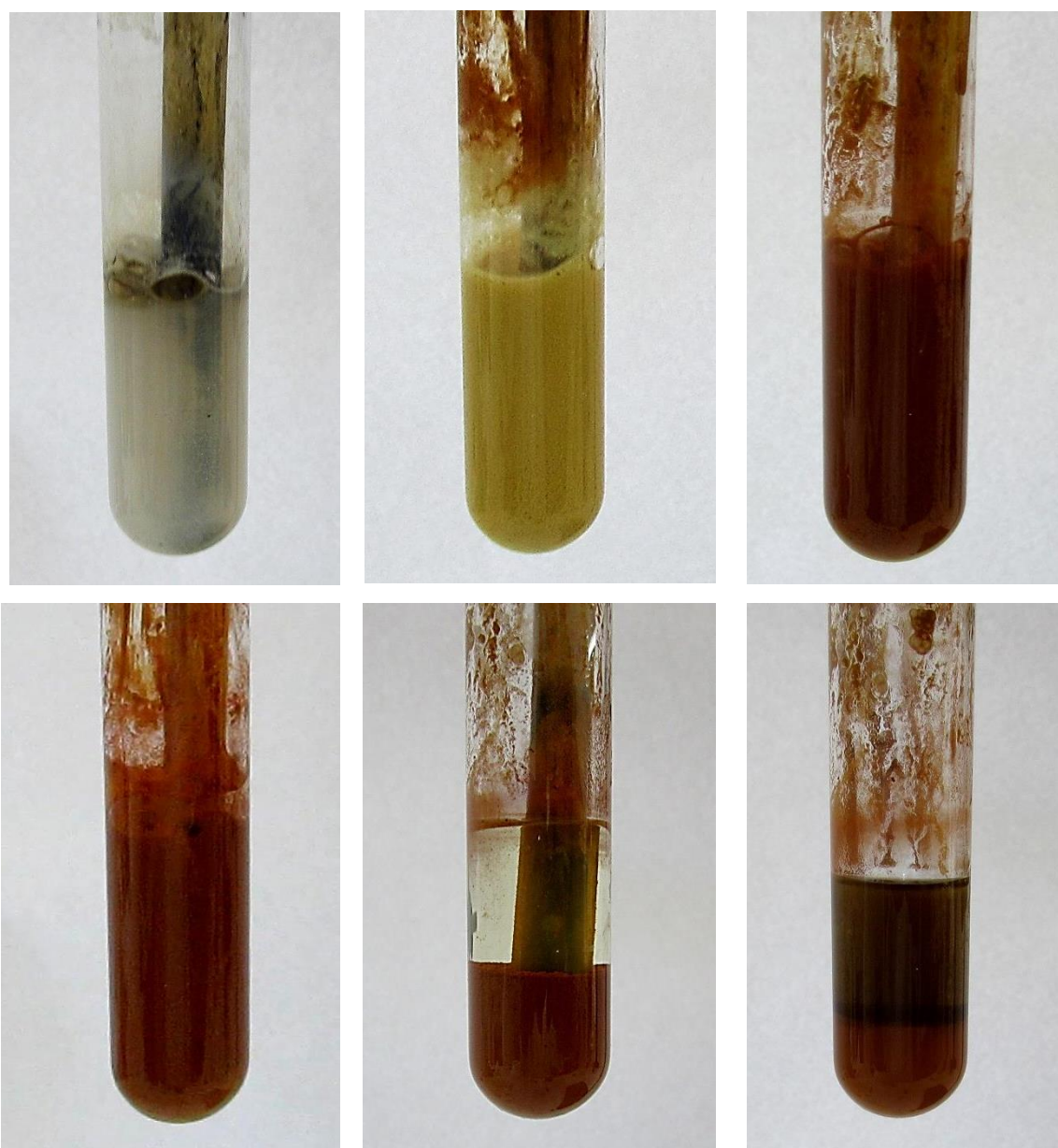


Se puede pensar que el medio básico o moderadamente básico tira de la reacción anterior, pero también hay que considerar que es el  $\text{S}^{-2}$  el que reacciona con el mercurio, formando el sulfuro de mercurio (II) insoluble. Su producto de solubilidad es de  $10^{-51}$ , uno de los más bajos, lo que convierte al compuesto en extremadamente insoluble,

aunque después, a nivel práctico, el compuesto no sea tan insoluble como lo indica su  $pK_s^{612}$ . Para que exista el  $S^{-2}$  se tienen que dar las dos disociaciones del ácido débil que escribo más abajo, de ahí la importancia de imponer un medio básico si no se parte de un sulfuro alcalino soluble.



Vemos las imágenes correspondientes al proceso. En la última, como ya he indicado anteriormente, la sustancia negra es  $\beta$ -HgS procedente del extremo del tubo, que acabo de sacar y que tenía el sulfuro del mismo experimento pero con  $Hg^{+2}$ .



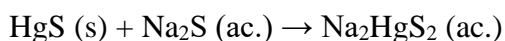
---

<sup>612</sup> Burriel, F., op.cit. p. 1023.

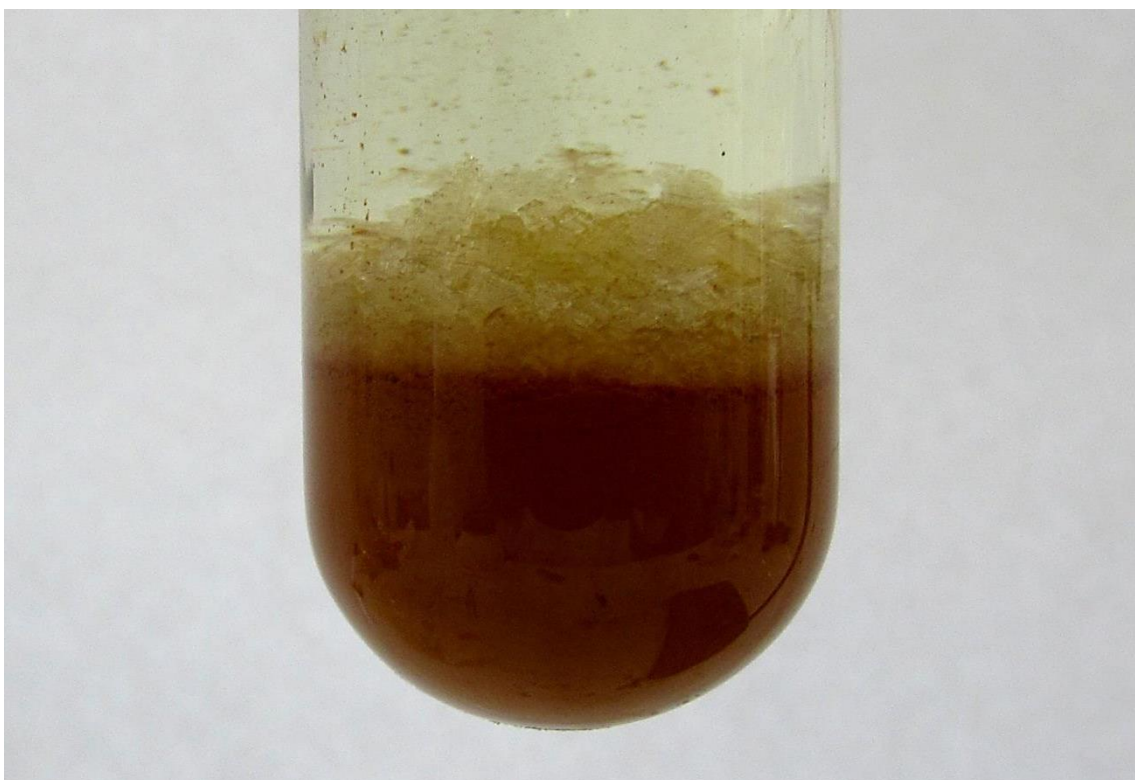




En la página anterior vemos que con el exceso de sulfuro y en el medio básico sobrenadante, el HgS precipitado puede formar tiomercuriato de sodio Na<sub>2</sub>HgS<sub>2</sub>, que queda sobre el precipitado en forma de sólido de cristales blancos, al evaporarse parcialmente la disolución de aguas madres. La disolución de aguas madres contiene Na<sup>+1</sup> procedente de la sosa y S<sup>-2</sup> procedente del H<sub>2</sub>S, que ha burbujeado hasta saturar la disolución de sulfuro, y ha quedado en disolución una vez que todo el mercurio ha precipitado en forma de HgS. Como tras obtener el precipitado no separé las aguas madres del α-HgS obtenido, se ha producido parcialmente la siguiente reacción<sup>613</sup>:



El Na<sub>2</sub>HgS<sub>2</sub> es una sal de color blanca<sup>614</sup> y soluble<sup>615</sup>, que aquí precipita por la evaporación de parte de las aguas madres, dado que dejé el tubo de ensayo todo un fin de semana destapado en la vitrina, y eso en Andalucía, en el mes de julio, tiene consecuencias. Aunque también es cierto que fue una agradable e inesperada sorpresa. Muchas veces al dejar madurar los precipitados en las aguas madres otros procesos paralelos, a menudo indeseados, se producen, y como la idea aquí es sacarle partido a la química, buscando en manuales la explicación de qué ha podido suceder, cada sorpresa es una invitación a profundizar nuestros conocimientos.



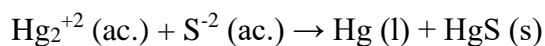
<sup>613</sup> Klepp, K., Prager, K., *Na<sub>2</sub>HgS<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>HgS<sub>2</sub>, zwei Thiomercurate mit isolierten Anionen/Na<sub>2</sub>HgS<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>HgS<sub>2</sub>, Two Thiomercurates with Discrete Anions*, Zeitschrift für Naturforschung B. 47, 4, 1992. doi: 10.1515/znb-1992-0407.

<sup>614</sup> Villars, P., Cenzual, K., Gladyshevskii, R., *op.cit.* p. 667.

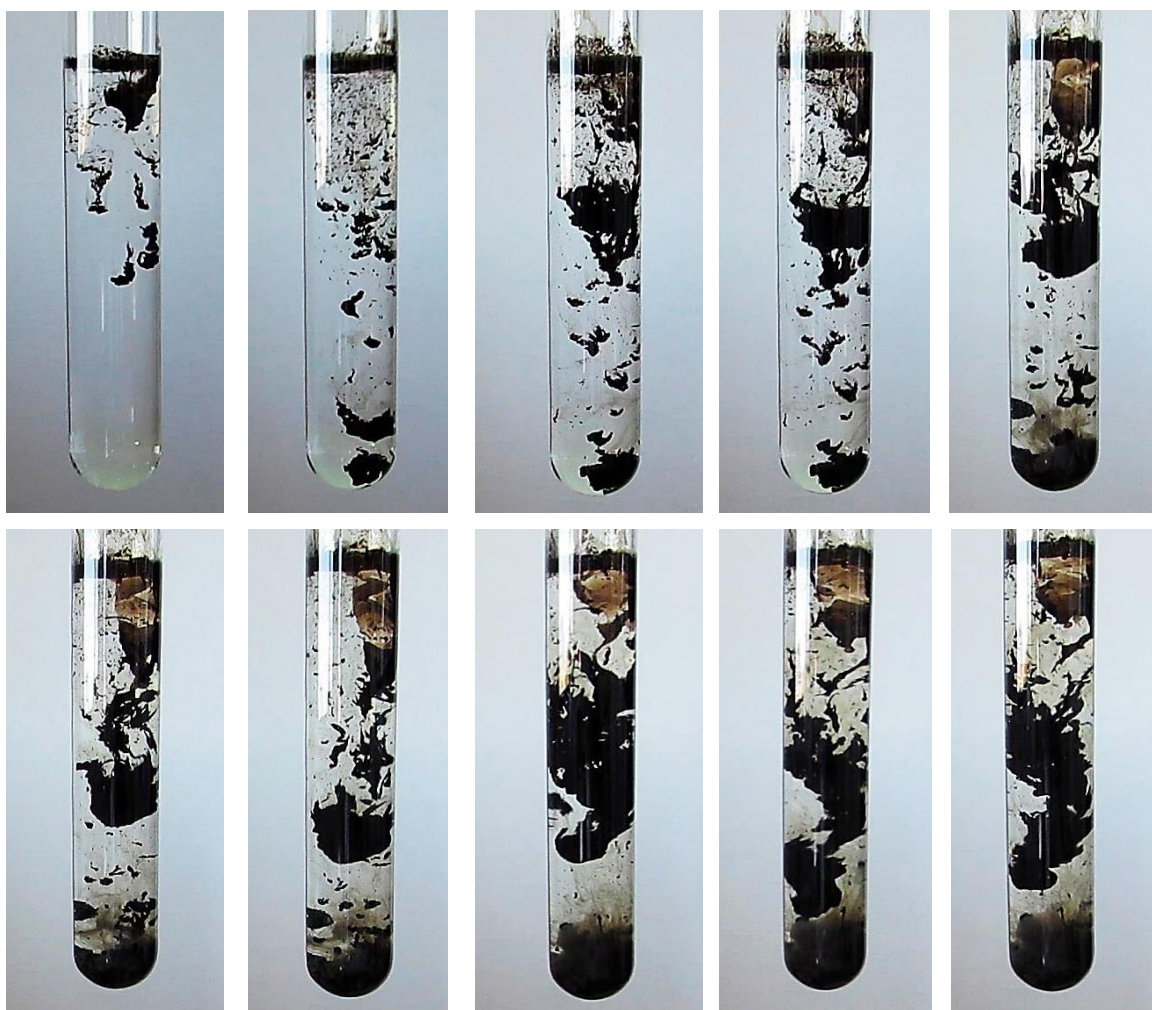
<sup>615</sup> Nicholls Holmes, H., *Qualitative Analysis, a Brief Outline*, Macmillan, 1945, p. 12.

### Síntesis del $\beta$ -HgS a partir de $\text{Hg}_2^{+2}$

La formación del  $\beta$ -HgS de color negro se puede lograr de manera muy sencilla, simplemente añadiendo sulfuros a temperatura ambiente a una disolución de  $\text{Hg}_2^{+2}$ . La reacción es inmediata y se produce con formación de Hg líquido, que genera la aparición de una especie de niebla interna que se diferencia muy bien del precipitado, de color negro y nítido. En este caso a una disolución concentrada de  $\text{Na}_2\text{S}$  en agua destilada le he ido añadiendo unas gotas de la disolución ácida de  $\text{Hg}_2^{+2}$ , teniendo en cuenta que se va a producir la emisión de  $\text{H}_2\text{S}$  gaseoso, como consecuencia de la acidificación del medio. Es lógico que esta reacción debe ser llevada a cabo en la vitrina. Esta reacción química no es una reacción cualquiera, sino que es aquella con la que quiero fijar y estabilizar definitivamente al mercurio (I) que me ha sobrado tras realizar todas las reacciones que me había propuesto hacer antes de estudiar la química básica del mercurio.



Las imágenes que genera esta precipitación son particularmente llamativas por esa niebla secundaria que acompaña al HgS de color negro.









## Formación de sales dobles a partir de $\text{Hg}^{+2}$

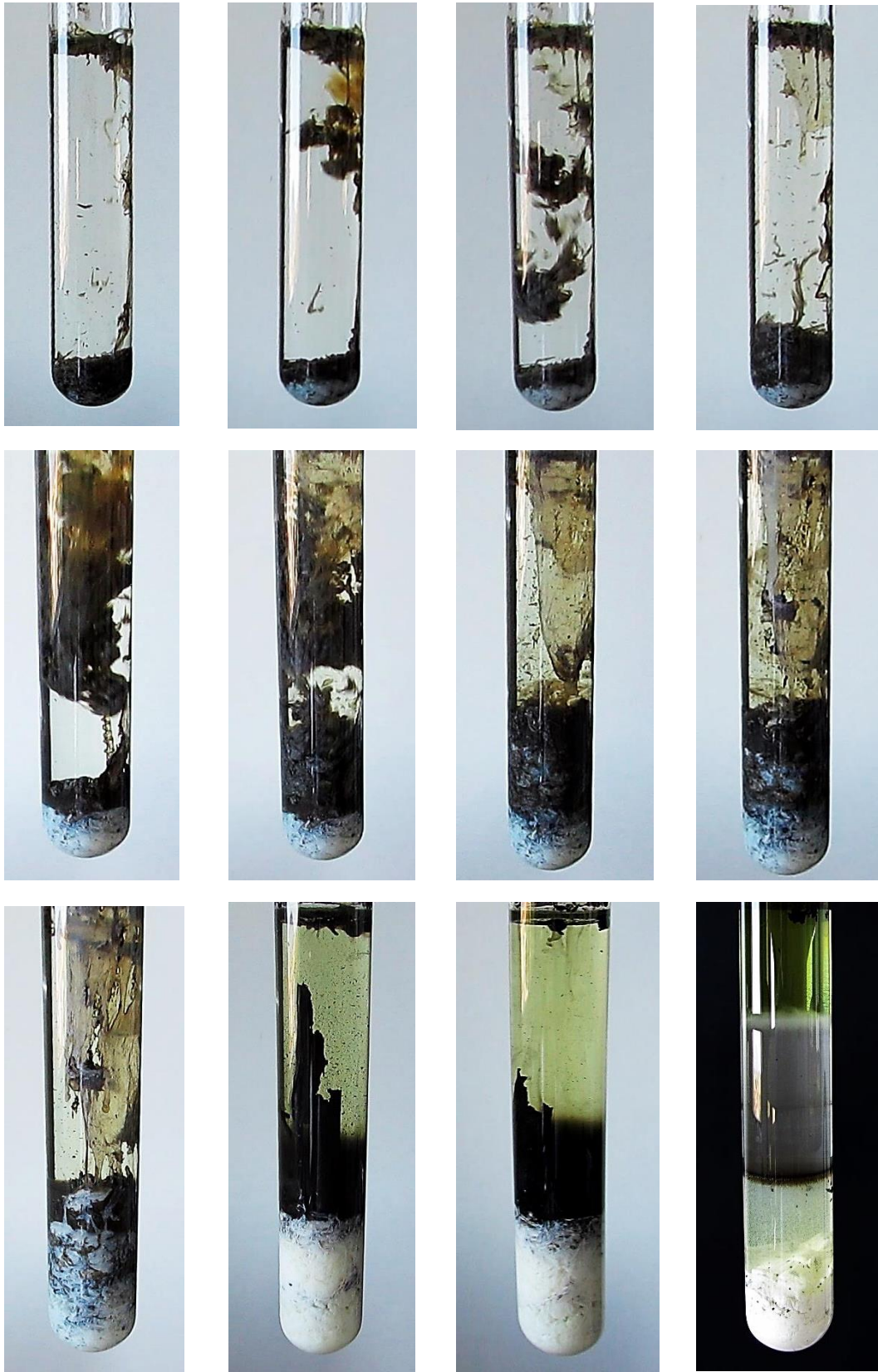
Cuando partimos de una disolución ácida, concentrada tanto en  $\text{Hg}^{+2}$  como en  $\text{NO}_3^{-1}$  procedente del  $\text{HNO}_3$ , entonces se pueden producir con el sulfuro  $\text{S}^{-2}$ , toda una serie de precipitados del tipo  $\text{HgS}_n \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  que son de color blanco intenso y de aspecto purulento. Sin embargo, a medida que se van añadiendo, se pueden formar toda una serie de compuestos que son inestables en las condiciones indicadas, de alta concentración de mercurio (II), de nitratos y de sulfuro añadido, procedente de una disolución de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Al principio de la mezcla es normal que se forme brevemente  $\text{HgS}$  rojo, que se transforma en  $\text{HgS}$  negro y finalmente pasa a convertirse en la sal doble  $(\text{HgS})_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  que también puede escribirse como  $2\text{HgS} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Es normal que en estas precipitaciones haya diferentes fases y diferentes precipitados, cada uno de un color, por lo que los tonos amarillos y pardos se asociarían a precipitados cargados de  $\text{HgS}$  rojo (estructura  $\alpha$ ), los de color negro a  $\text{HgS}$  negro (estructura  $\beta$ ), los blancos al precipitado doble y los grises a mezclas del precipitado doble y del  $\text{HgS}$  negro<sup>616</sup>.

En mi caso, debido a la alta concentración de las disoluciones que he empleado, tanto de sulfuro como de  $\text{Hg}^{+2}$ , dado que estoy procediendo a fijar el catión mercúrico de los restos del  $\text{Hg}^{+2}$  que me han quedado sin reaccionar, pasándolo a  $\text{HgS}$  una vez concluidos los ensayos con este catión, las texturas que he obtenido son ciertamente llamativas. Además de ello, los precipitados cambian mucho con el tiempo cuando se dejan reposar sin agitarlos ya que en la maduración se dan intercambios e interconversiones de manera al final se tiende a formar el precipitado blanco. De hecho, cuando se agita con una varilla de vidrio al conjunto de precipitados, tras dejarlo madurar durante varios días, se nos forma únicamente el blanco.

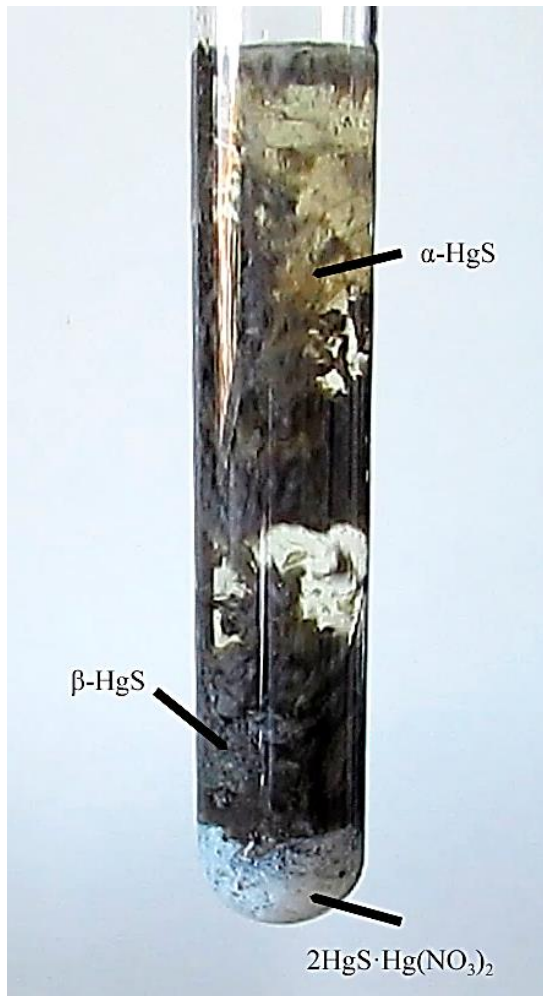
En la siguiente serie de fotografías podemos seguir la cadena de transformaciones que se producen a partir de la adición de la disolución concentrada de  $\text{Hg}^{+2}$ , que se encuentra a 1.87M, con otra de  $\text{Na}_2\text{S}$  en agua destilada, realizada disolviendo unas cuatro puntas de espátula de  $\text{Na}_2\text{S}$  en forma de escarcha en tres cuartas partes del tubo de ensayo. Tengo que decir que la reacción de formación del  $2\text{HgS} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  no estaba planificada, y que yo esperaba ver la precipitación del típico  $\text{HgS}$  de color negro, tal y como tantas otras veces había advertido con el  $\text{Hg}^{+2}$ , algo que mostraré más adelante. La aparición del precipitado blanco me cogió por sorpresa, aunque ya había leído acerca de la existencia de estos compuestos dobles con el  $\text{HgS}$ , aunque no había proyectado realizar su síntesis. El hecho de haber mezclado las dos disoluciones con grandes concentraciones de iones ha permitido la precipitación simultánea del compuesto, y tengo que reconocer que el juego de texturas y de combinación de colores y formas, a lo largo de los varios días que llevo siguiendo su evolución, ha merecido todo el tiempo que le he dedicado. Me pregunto si esa diversidad de formas y textura es fruto de algún contaminante que se me haya colado inadvertido en ese resto de la disolución de  $\text{Hg}^{+2}$  que había preparado meses atrás.

---

<sup>616</sup> Phillips, H. O., Kraus, K. A., *Reaction of cadmium sulfide with copper (II), mercury (II) and silver (I)*, *Journal of the American Chemical Society*, 85, 486, 1963, (reimpresión en *Research and Development Progress Report*, nº 302-311, p.155

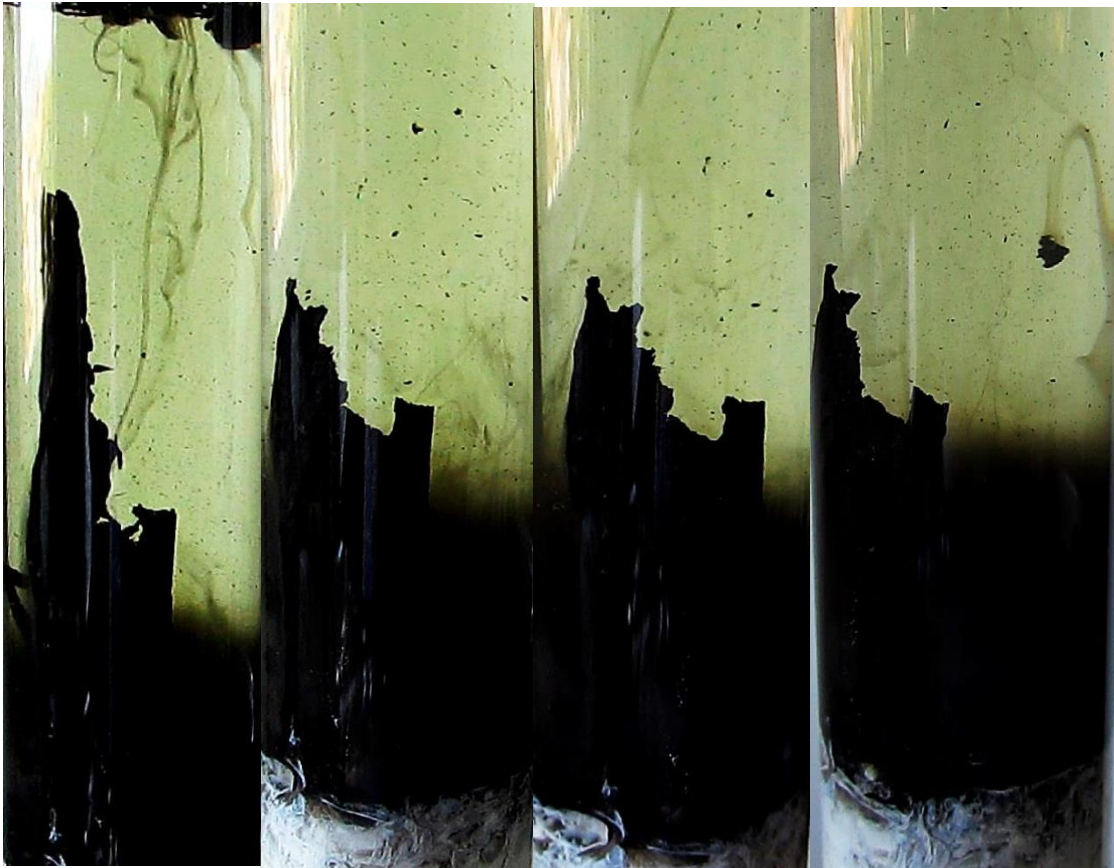


De esta primera fase, antes de que yo introduzca una varilla para agitar, merece la pena ver algunas imágenes en mayor tamaño.



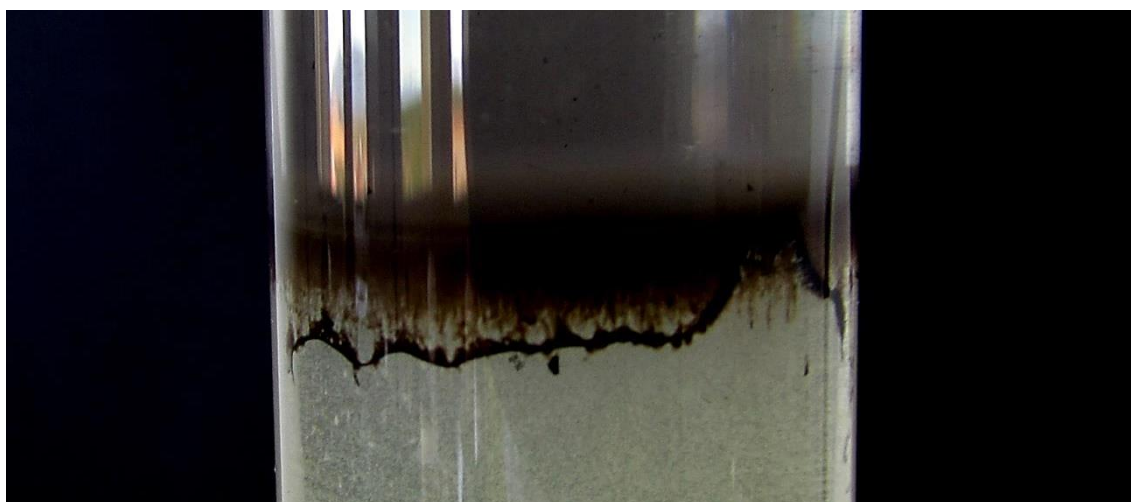
En esta imagen se pueden ver todos los compuestos que se forman en la precipitación del  $\text{Hg}^{+2}$  con el  $\text{S}^{-2}$ . En principio, cada vez que cae la cantidad de  $\text{Hg}^{+2}$  sobre la disolución de sulfuro de sodio se forma un precipitado marrón claro-rojizo que se corresponde con la variante  $\alpha\text{-HgS}$ . Sin embargo se desestabiliza rápidamente y desaparece, surgiendo en su lugar la variante  $\beta\text{-HgS}$  de color negro, que es la que permanece estable más tiempo en disolución de las dos, hasta que cae definitivamente al fondo, transformándose en ese lugar en el compuesto de precipitación doble, el  $2\text{HgS}\cdot\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  que es de color blanco intenso pero que al estar entremezclado con el  $\beta\text{-HgS}$  se ve con tonos grisáceos que llegan a apreciarse azulados, como se ve en la imagen de más abajo. Si se mueve la disolución, entonces todos los precipitados se acaban transformado en una sustancia blanca y de aspecto purulento que parece ser de gran estabilidad y que por mucho que se agite, no se hace más blanca todavía.

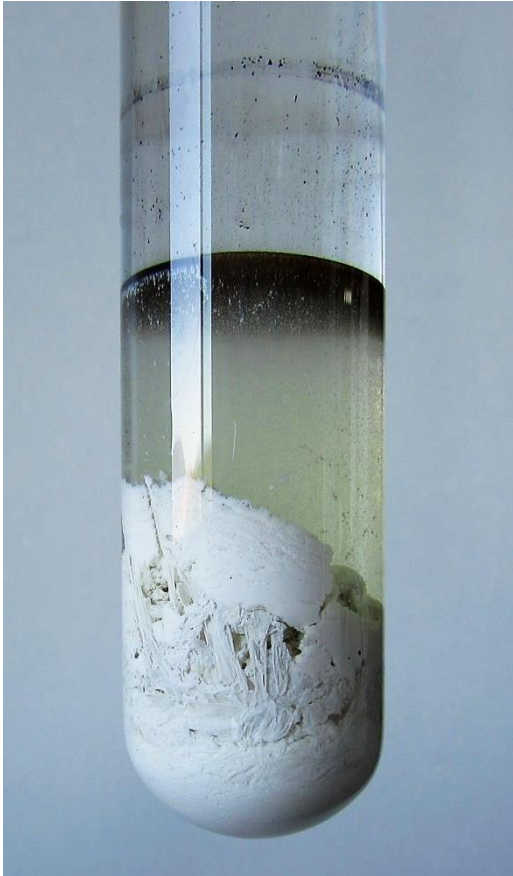






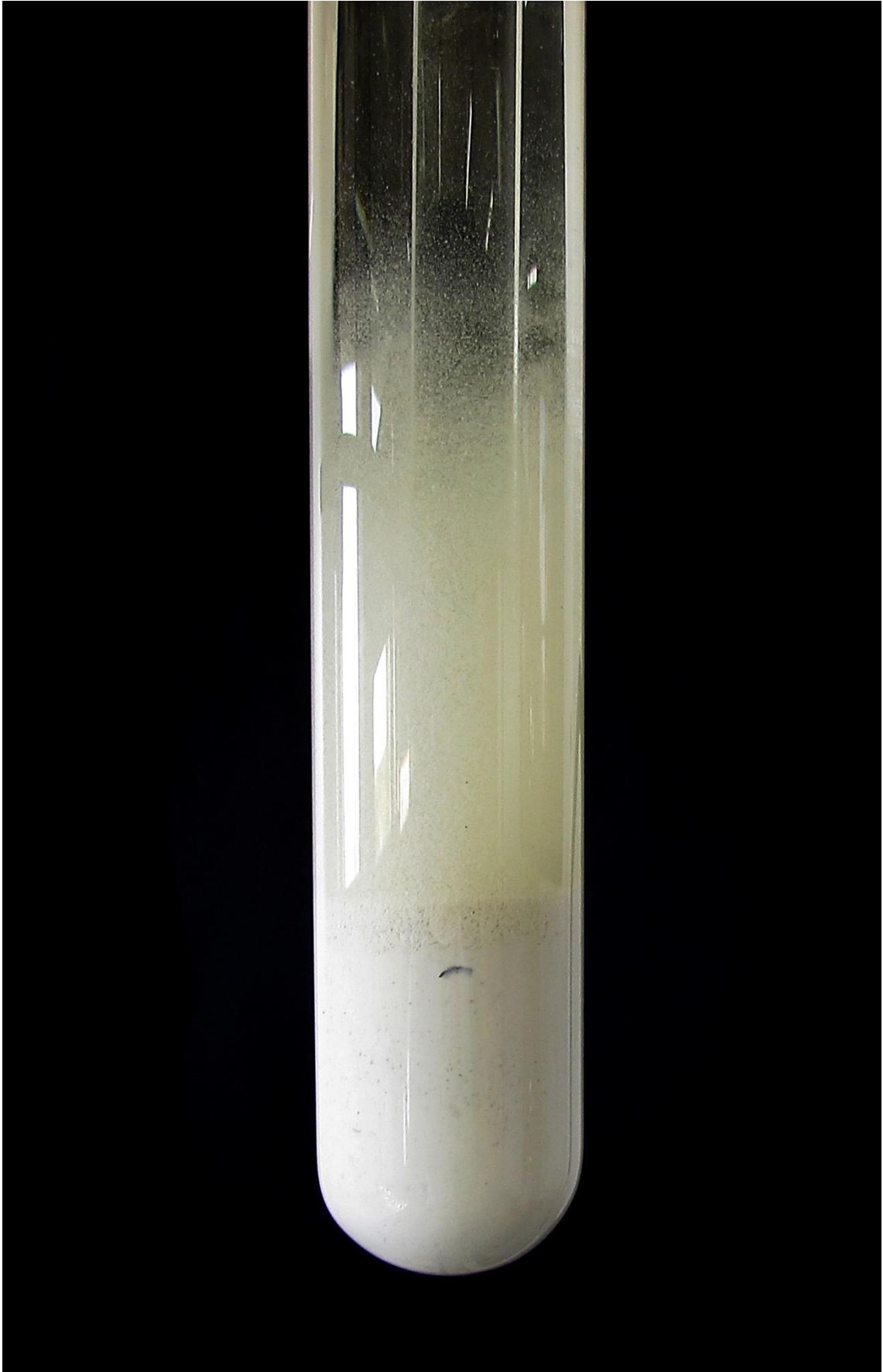
La curiosa forma adoptada por el  $\beta$ -HgS se mantiene durante unas horas, pero como veremos se va convirtiendo en un precipitado gris, que finalmente se torna completamente blanco convirtiéndose en  $2\text{HgS}\cdot\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , todo un contraste visual que merece la pena ver. Así al día siguiente de las imágenes anteriores, en el tubo de ensayo aparecieron diferentes franjas de color cuyas interfaces se trazaban con nitidez. A la derecha se puede ver el sólido blanco correspondiente al compuesto doble, y más arriba un cinturón negro muy nítido de HgS negro, que permanece en equilibrio con otras que deben de contener altas concentraciones de nitrato, de sulfuro y de polisulfuros de color amarillo, que pudieran haberse generado en el medio por la alta concentración de  $\text{S}^{2-}$ . Sin embargo, a pesar de la aparente estabilidad, no era sino un equilibrio metaestable, y bastó tocar el tubo para que un precipitado denso surgiese de la nada, al principio de un color marrón-rojizo, que se tornó negro, para finalmente acabar teniendo un color blanco intenso. Tras introducir la varilla de vidrio, y agitar un poco, la mezcla de colores pardos, grises, negros y blancos cambia de manera instantánea, dejando un único precipitado blanco de  $2\text{HgS}\cdot\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  que es el único que se puede apreciar en el tubo de ensayo. En las imágenes siguientes se puede ver con detalle el proceso.





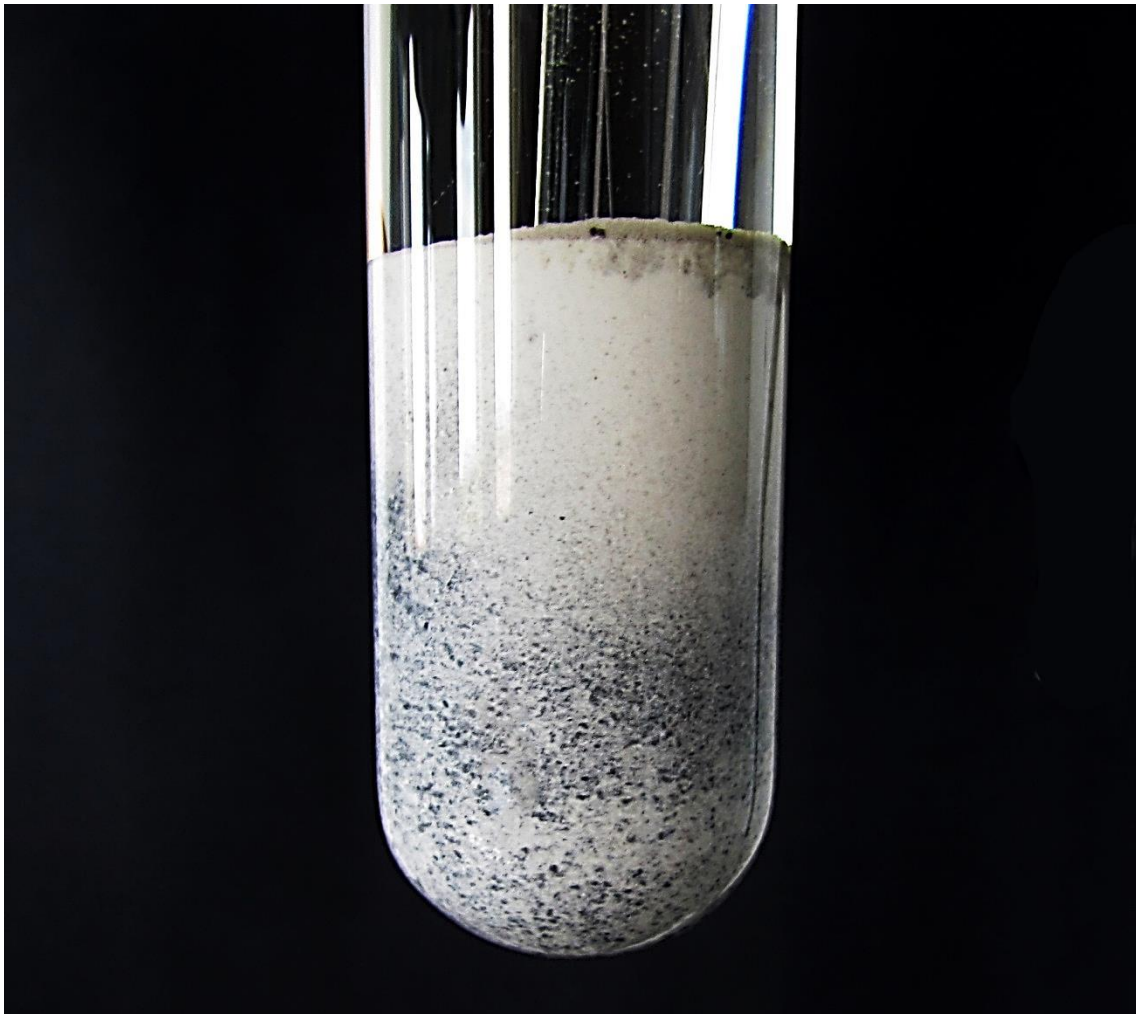






Como el compuesto que se forma es  $2\text{HgS}\cdot\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , basta añadir más sulfuro  $\text{S}^{2-}$  para que el precipitado se vaya transformando poco a poco en  $\text{HgS}$  de color negro. No se trata de  $\text{Hg}^{+2}$  que esté todavía en disolución y que precipite ahora por primera vez, sino de la transformación del precipitado blanco, que se descompone para formar más  $\text{HgS}$ , liberando  $\text{Hg}$ , cuya presencia se aprecia en el interior de la masa nívea, a modo de pequeños puntos oscuros que aumentan a medida que se agita con la varilla el conjunto y que se adiciona más cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$  en forma de escamas. No he añadido sulfuro hasta convertir el precipitado en  $\text{HgS}$  por completo, pero tras varios días de maduración, el color negro del  $\text{HgS}$  permanece invariable, y el precipitado sigue moteado de manera estable.





### Formación de $\alpha$ -HgS por calentamiento de Hg y S en un crisol

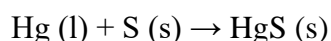
Esta reacción es la clásica elaboración del bermellón por la vía seca, y aunque se conservan muchas recetas alternativas, el proceso es básicamente el mismo que aquí voy a describir. A pesar de que el protocolo de reacción es muy simple, controlar la temperatura a la que se va a producir el HgS rojo es singularmente complicado. Según la receta de Teófilo Presbítero, un autor del siglo XII, que tomo del artículo de Renata García<sup>617</sup>, hay que tomar azufre y añadir la mitad de su peso en mercurio, mezclándolos por completo, para echarlos después en una vasija de vidrio que se encuentre completamente cubierta de arcilla y cerrada para impedir que se escapen los vapores. Entonces se coloca entre carbones ardientes y se formará el HgS de color rojo.

Son muchos los pequeños problemas que pueden dar al traste con nuestro experimento, como veremos a continuación. De hecho, no puedo considerar que la prueba haya sido ningún éxito, ni mucho menos, aunque se hallen las huellas de lo que

---

<sup>617</sup> García-Moreno, R., Thomas, N., *Cinnabar or vermilion?*, in Kroustallis S., Townsend J. H., Cenalmor Bruquetas E., Stijnman A., San Andres Moya M., ed., *Art Technology: Source and methods, [Proceedings of the Second Symposium of the Art Technological Source Research study group]*, Londres, Archetype publications, 2008, p. 141-143.

debió ser bermellón. En todo momento he tratado de seguir el procedimiento del protocolo, aunque utilizando dos crisoles de cerámica del laboratorio, en vez de un recipiente de vidrio incluido en arcilla o en arena. Para ello encajé uno en el otro, de manera que la superficie convexa del de arriba se ajustase al hueco cóncavo del de abajo, en cuyo interior se encontraba la mezcla de mercurio y azufre, y recubrí la junta entre ambos con escayola, con la idea de sellar la estructura e impedir que el mercurio gaseoso o el azufre, salieran en forma de gases, rodeando incluso la unión con un cinturón de papel de aluminio. Es un dispositivo análogo al que se puede ver en el artículo citado anteriormente, aunque en ese caso el recipiente que hacía de crisol superior cerrase al otro formando una bóveda, sobre cuyas paredes cristalizaría el HgS rojo. El problema principal de mi montaje fue que la sutura de la escayola se resquebrajó con la temperatura, y en el interior del crisol no quedó absolutamente nada. Sin embargo, en las paredes interiores del crisol inferior se pueden apreciar claramente los restos de un pigmento rojo recubriendo el esmalte, aunque de una forma bastante desvaída, por la descomposición térmica del HgS, que lo hace pasar a mercurio gaseoso y a óxidos de azufre. No repetí la experiencia, al menos no de esa manera, pero me quedó claro que si hubiera sellado de una forma eficiente la cámara de reacción, la conversión hubiera sido exhaustiva y el producto hubiera quedado allí en forma de pigmento de color rojo intenso.



Vemos con más detalle el proceso a través de una serie de fotografías comentadas de una experiencia que, a pesar de todos mis cuidados, resultó decepcionante, pero objetivamente fácil de mejorar en el caso de que hubiese querido repetirla siguiendo el mismo u otros protocolos.

En un pequeño hogar que preparé con ladrillos, quemé carbón hasta que quedó un rescoldo vivo en cuyo seno iba a introducir el montaje de los dos crisoles, tapando el conjunto con losas de cerámica, como si aquello se tratase de un pequeño horno. Una vez quedó dentro el montaje de reacción esperé a que se enfriase por completo, a lo largo de toda una noche, para destapar el hogar y ver si se había formado el pigmento bermellón. Desgraciadamente en el interior del crisol solo quedó un poco de polvo blanco que probablemente fuera bien yeso seco, procedente del sello fallido, bien cenizas del carbón, que se hubieran colado a través del ajuste roto de escayola.



La cantidad que he utilizado para la mezcla no es estequiométrica. Al seguir la receta dada por Teófilo, la proporción de azufre sobre la de mercurio queda en aproximadamente 10:1, en vez de 1:1, que sería la esperada para una reacción de este tipo. De hecho, una vez obtenido el HgS, habría que eliminar el azufre remanente, que queda en exceso, debido a que favorece el ennegrecimiento del bermellón elaborado. No obstante el exceso de azufre es un rasgo típico de las recetas que nos han llegado de la antigüedad.



Aquí vemos algunas imágenes del pseudohorno en el que he hecho la prueba. A pesar de su precariedad, se ha mostrado más eficiente de lo que yo hubiera deseado y ha descompuesto el sulfuro de mercurio deseado hasta el punto de no dejar nada en el interior del crisol. En la siguiente imagen se ve cómo el recipiente de reacción queda semienterrado, bajo el rescoldo de carbón, cuyos tonos rojizos se aprecian en las imágenes. Con toda probabilidad hubiera sido conveniente introducir el crisol entre los carbones protegido dentro de una lata que estuviera llena de arena, para suavizar el calentamiento y minimizar así la exposición de la escayola. Incluso es posible que el sello de escayola no se hubiera secado por completo cuando introduce el montaje, a pesar de que pasó bastante tiempo, y que eso provocase su rotura.





A la mañana siguiente levanté las losas de cerámica que hacían de tapadera y extraje el crisol de entre las cenizas. Como ya he indicado antes, en su interior no había nada más que residuos blancos. En las imágenes se puede examinar el color rojizo de la huella del bermellón formado, adherido a las paredes del recipiente, dentro de la retícula que forma el esmalte, cuarteado por el uso del viejo crisol. El pigmento es conspicuo en las paredes internas, pero también en las externas, como si se hubiera depositado tras salirse el mercurio y el azufre vapor y hubieran reaccionado fuera.





En las imágenes se ve bien los restos del HgS rojo que se hubo formado, aunque después, tanto por el exceso de temperatura como por un fallo en el aislamiento, la totalidad del pigmento buscado se descompuso sin dejar más rastro que el que muestran las imágenes. En el fascinante artículo de de Maria João Melo y Catarina Miguel acerca de las reconstrucciones históricas de los procedimientos de obtención del bermellón<sup>618</sup> se describen con precisión diferentes alternativas pertenecientes al *manuscrito O libro de komo se fazen as kores das tintas*, escrito en portugués usando el alfabeto hebreo. Hubiera podido repetir alguna de ellas, pero me conformo con lo que he obtenido, para no utilizar más mercurio en otro intento del mismo tipo.

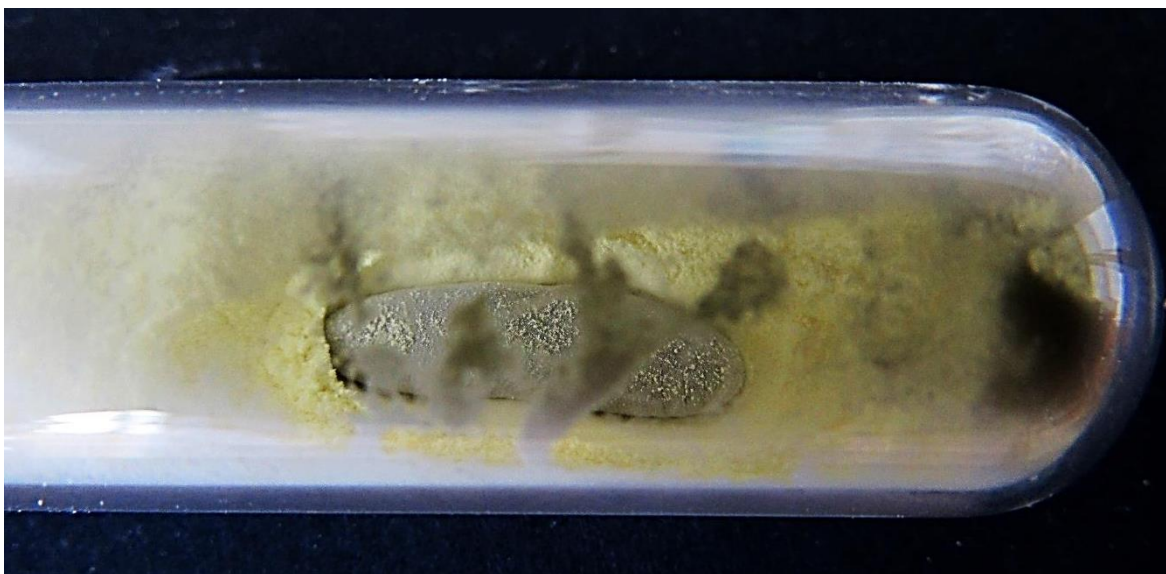
---

<sup>618</sup> Melo, M.J., Miguel, C., *The making of vermilion in medieval Europe: historically accurate reconstructions from The book on how to make colours, Fatto D'Archimia, History and Identification of artificial pigments*, 2018, pp. 181-195.



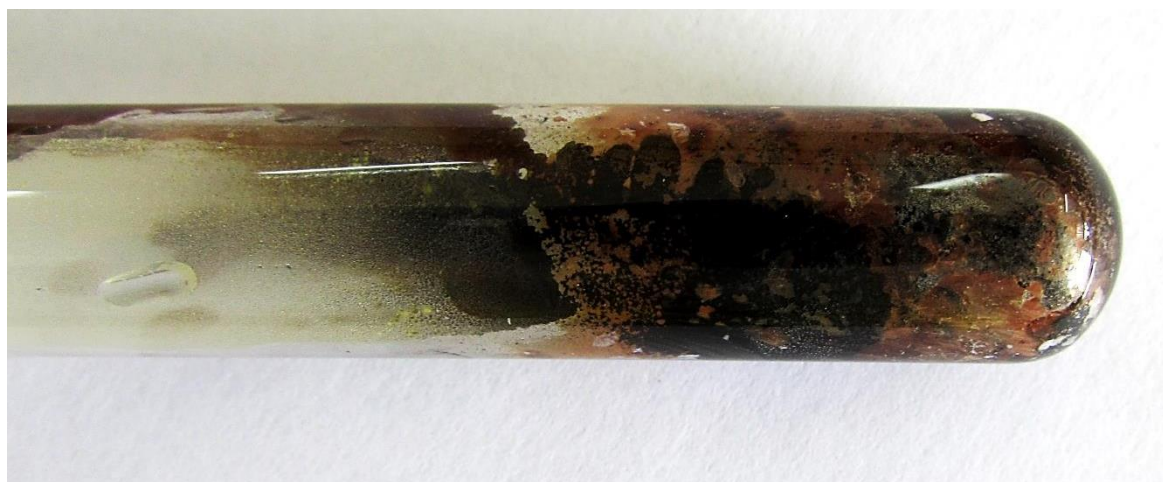
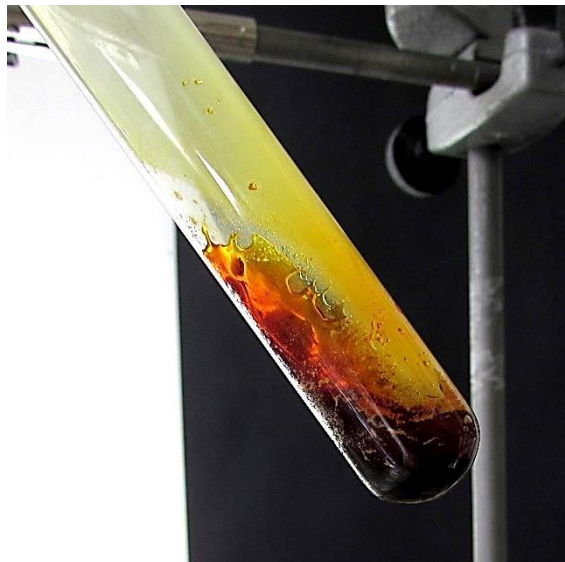
Para complementar este experimento decidí repetirlo en el laboratorio, en un tubo de ensayo, calentándolo lentamente para que la reacción se repitiese, empleando para ello las mismas proporciones, con un exceso de azufre semejante. La idea en este caso no es tanto obtener exclusivamente la variante  $\alpha$ -HgS sino observar las diferentes fases por la que pasa la mezcla y el propio compuesto antes de descomponerse finalmente por la alta temperatura. Así primero calentaré con suavidad empleando un mechero de alcohol y la rejilla de amianto, dentro de la campana extractora, para después exponer el tubo directamente sobre la llama.

Vemos las fotografías del proceso completo, comenzando con el mercurio y el azufre en el interior del tubo de ensayo, antes de ser mezclados con cuidado:





En estas imágenes se ve cómo el azufre se funde y va reaccionando lentamente con el mercurio, formando compuestos de un color rojizo más o menos oscuro, según el  $\alpha$ -HgS se va transformando en  $\beta$ -HgS, de color negro a medida que aumenta la temperatura.

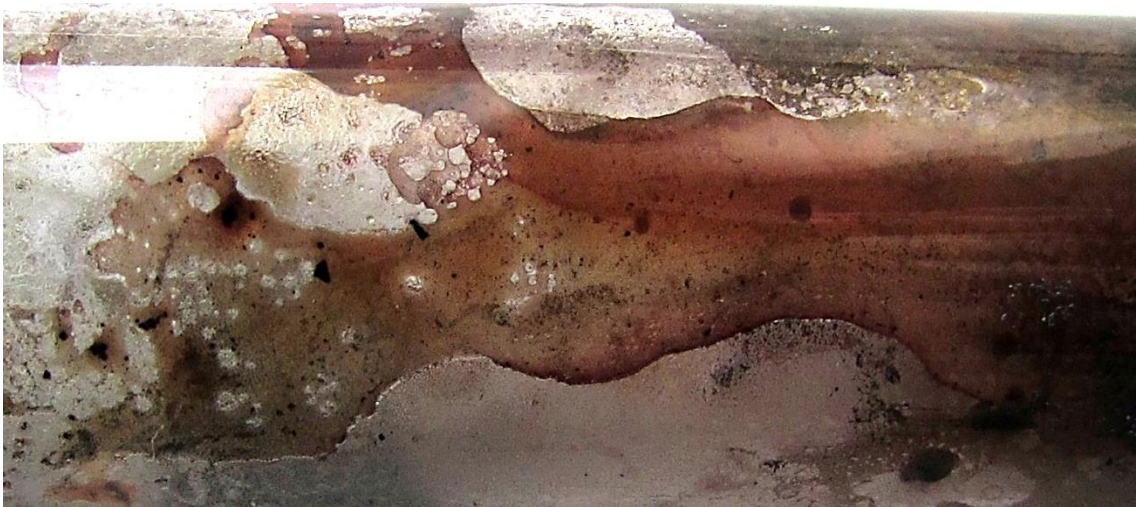








Algunas imágenes particularmente llamativas del proceso las añado a continuación, en ellas el color rojo del HgS adquiere tonalidades muy hermosas, probablemente en combinación con azufre plástico, que ha quedado al estar en exceso.



## Formación de $\beta$ -HgS por burbujeo de $\text{H}_2\text{S}$ en una disolución de $\text{Hg}^{+2}$

Esta alternativa de síntesis del sulfuro de mercurio (II) de color negro se considera ya de vía húmeda y es un buen ejemplo de lo eficiente que es la reacción de precipitación, sobre todo si se compara con el procedimiento que describiré después, mucho más lento y que deja bastante mercurio sin reaccionar, salvo que se disponga de un molinillo eléctrico adecuado para estos menesteres (que no es nuestro caso). El sulfuro de mercurio (II) negro es la segunda variedad alotrópica del cinabrio, que tiene importancia por ser la más habitual en las reacciones de laboratorio, de la misma manera que en la naturaleza la roja es la más usual. No obstante la forma roja es más estable que la negra, por ello la forma negra revierte a la roja nada más se calienta en determinadas circunstancias, o cuando madura en presencia de polisulfuros alcalinos<sup>619</sup>, siempre y cuando no estén en medio básico y en exceso, porque entonces se disuelve el HgS. La reacción química de formación del compuesto es una reacción de precipitación dado que el HgS es muy insoluble, con un  $K_{ps}$ <sup>620</sup> de  $10^{-51}$ , tan alto que prácticamente se puede utilizar como un método muy eficiente para limpiar las aguas de mercurio<sup>621</sup>:



El verdadero agente de la reacción, como ya he señalado en el apartado correspondiente a la vía húmeda del  $\alpha$ -HgS, es el anión sulfuro  $\text{S}^{-2}$  por lo que en medio ácido no se produce la precipitación, de hecho se puede burbujear durante un buen rato el sulfuro de hidrógeno sin que se produzca ningún precipitado. Eso fue lo que me ocurrió al principio, así que para solventar el problema añadí poco a poco bolitas de NaOH, agitando convenientemente para que el pH subiese. A poco de subir por encima de 2,4 comenzó a precipitar HgO de color amarillo, que se va ir oscureciendo como consecuencia de la presencia, cada vez más importante, de HgS negro, que es mayoritario cuando el pH asciende por encima ligeramente de 7. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente de unos 28°C, sin agitación, dejando que el burbujeo, que se producía desde el mismo fondo del tubo de ensayo, fuese el que moviese toda la disolución desde dentro. La reacción entonces, nada más subir levemente el pH se hizo cada vez más evidente y un color negro muy intenso se formó de forma rápida, hasta que nada se podía ver del interior del tubo, por el  $\beta$ -HgS en suspensión. Una vez que dejé caer por gravedad el HgS, la disolución quedó limpia, y el precipitado negro permaneció abajo. Aquí no se produce la formación del  $\text{Na}_2\text{HgS}_2$ , probablemente porque el pH es más bajo y la concentración de sulfuros menor que en el caso anterior. De cualquier manera, en estas reacciones de formación del HgS hay que considerar muchos factores para comprender el resultado final del proceso.

---

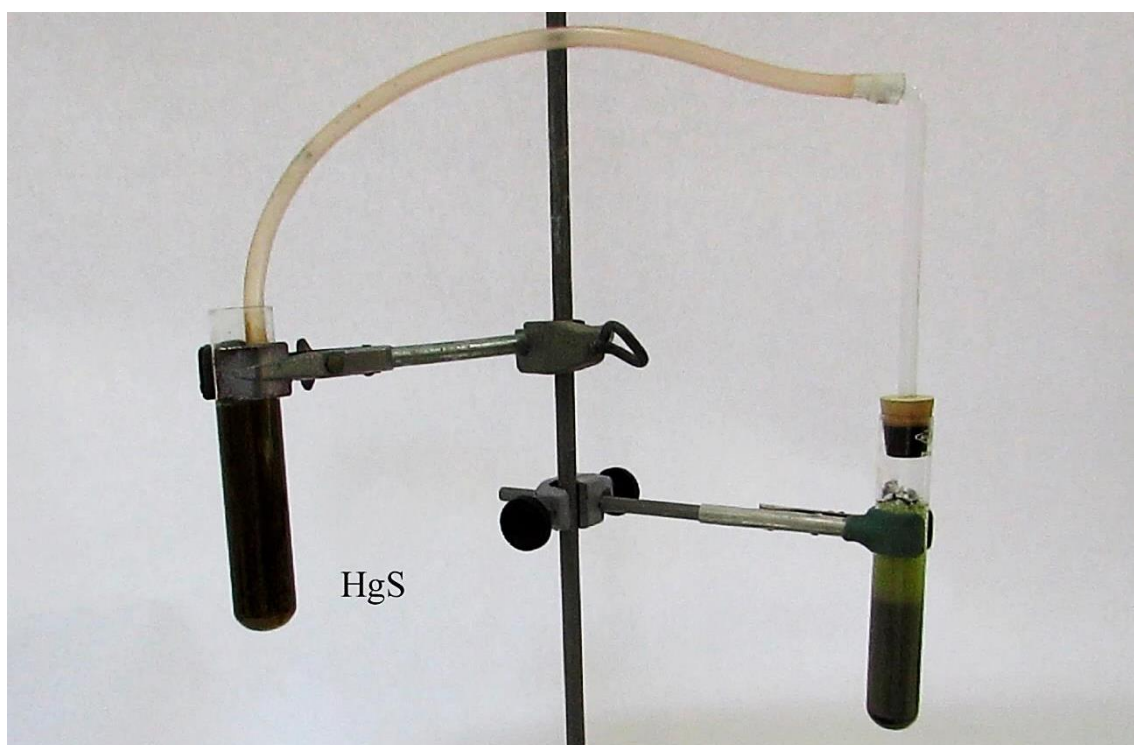
<sup>619</sup> Cotton, F.A., Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa, México, 1990, p. 731.

<sup>620</sup> Burriel, F. et al., Química Analítica Cualitativa, Editorial Paraninfo, 14ª Edición, Madrid, 1992, p. 1023.

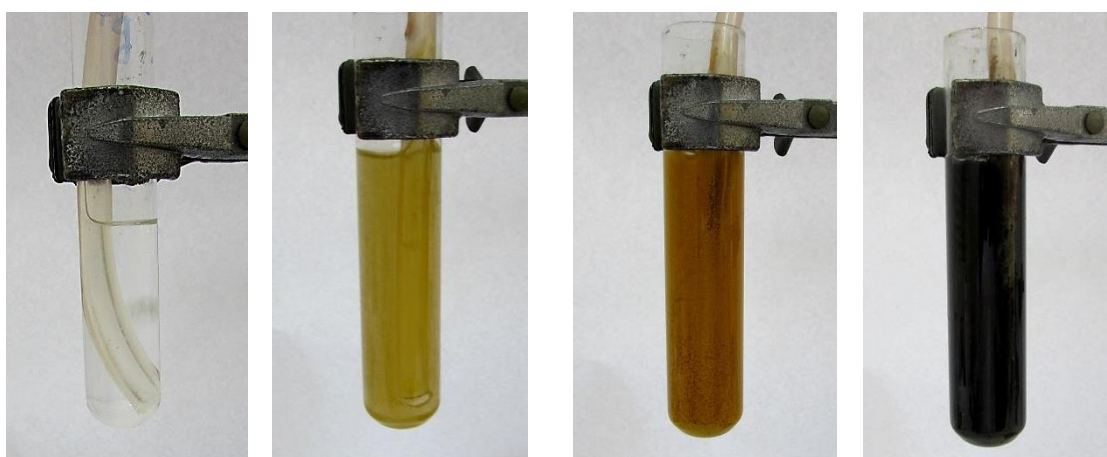
<sup>621</sup> Cayetano Terrel, P., Tecnologías para la recuperación de agua contaminada con metales pesados: plomo, cadmio, mercurio y arsénico, Boletín Tecnológico, 3, Lima, 2019, p. 32.

<https://web.ins.gob.pe/sites/default/files/Archivos/ogitt/cati/3%20BOLET%3%8DN%20T%3%89CNOL%3%89OGICAS%20N-3%202019.pdf>

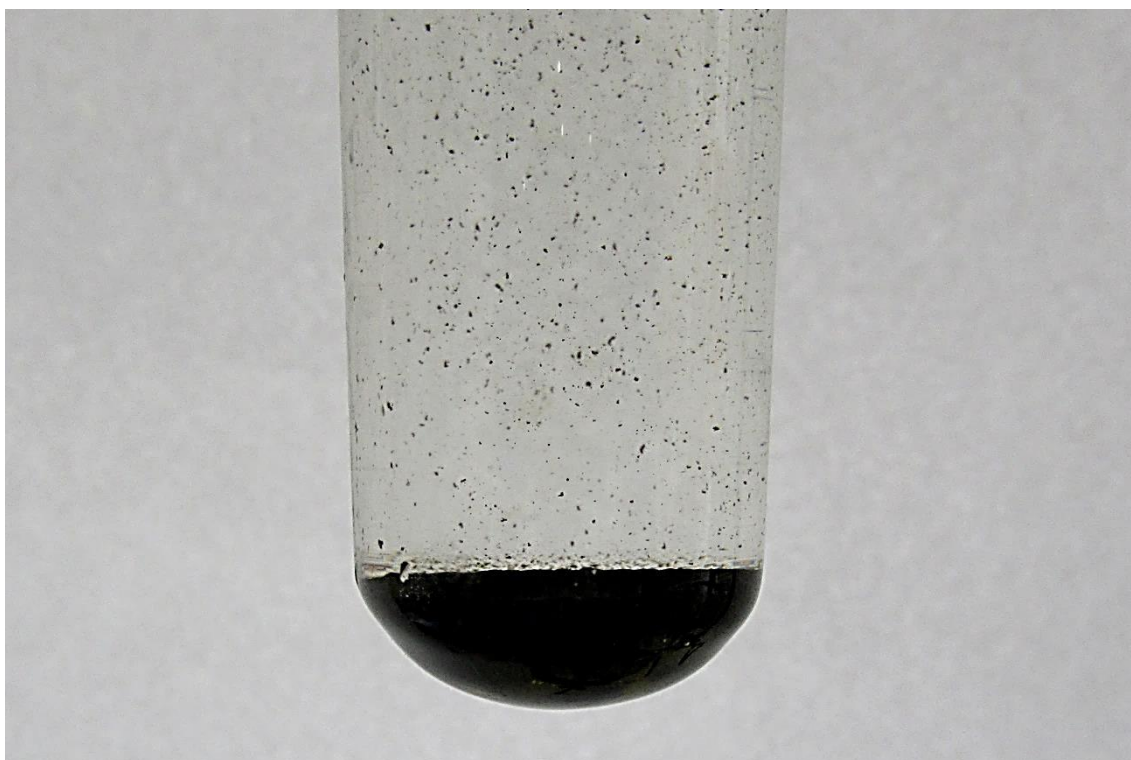
Vemos algunas de las imágenes de la reacción de precipitación del  $\beta$ -HgS:



La disolución va cambiando ostensiblemente de color, formándose el HgS negro de una forma bastante rápida, tras competir durante unos breves instantes con la formación del HgO amarillo, que junto con la formación fugaz de  $\alpha$ -HgS de color rojo, hace que se vean los intermedios amarillo-verdoso y marrón, combinándose con la concentración creciente del  $\beta$ -HgS negro, algo que se ve mejor en el siguiente apartado.



El resultado final, tras apenas media hora de concluir la reacción y dejar el tubo de ensayo inmóvil en la pinza, es perfectamente definido y nítido.

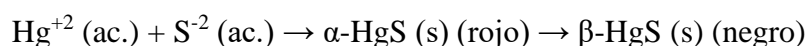


### **Obtención de $\beta$ -HgS por adición de $\text{Na}_2\text{S}$ en disolución**

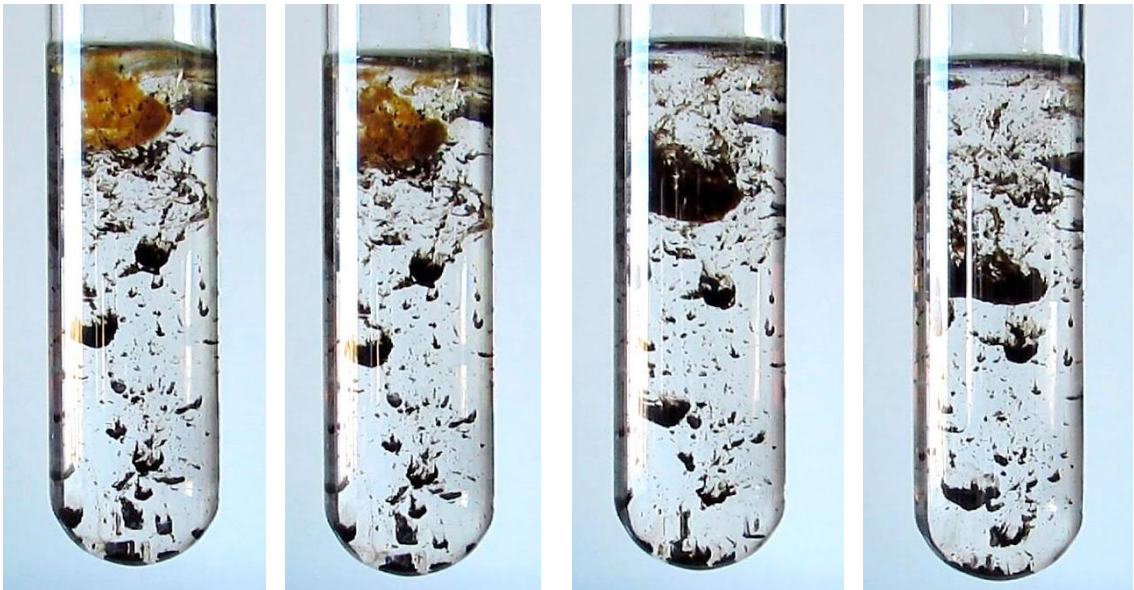
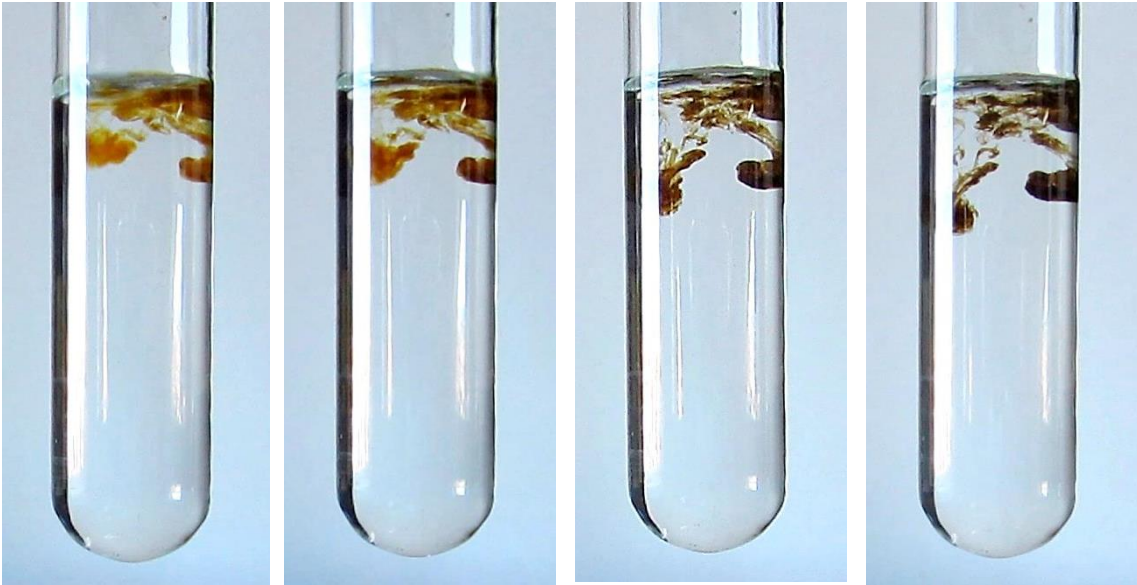
El  $\beta$ -HgS se puede obtener, como hemos visto, burbujando  $\text{H}_2\text{S}$  a través de una disolución de carácter alcalino, pero también añadiendo a la disolución de  $\text{Hg}^{+2}$  una disolución de  $\text{Na}_2\text{S}$  en medio neutro, lo que facilita la formación inmediata de HgS. Una de las diferencias existentes entre ambas reacciones, en lo que a la formación del HgS se refiere, es la rapidez con la que se forma la variante negra, que viene precedida por la formación transitoria de  $\alpha$ -HgS de un color pardo anaranjado, pero que se ennegrece en cuestión de unos pocos segundos, precipitándose hasta el fondo con ese color negro tan característico del compuesto en el laboratorio.

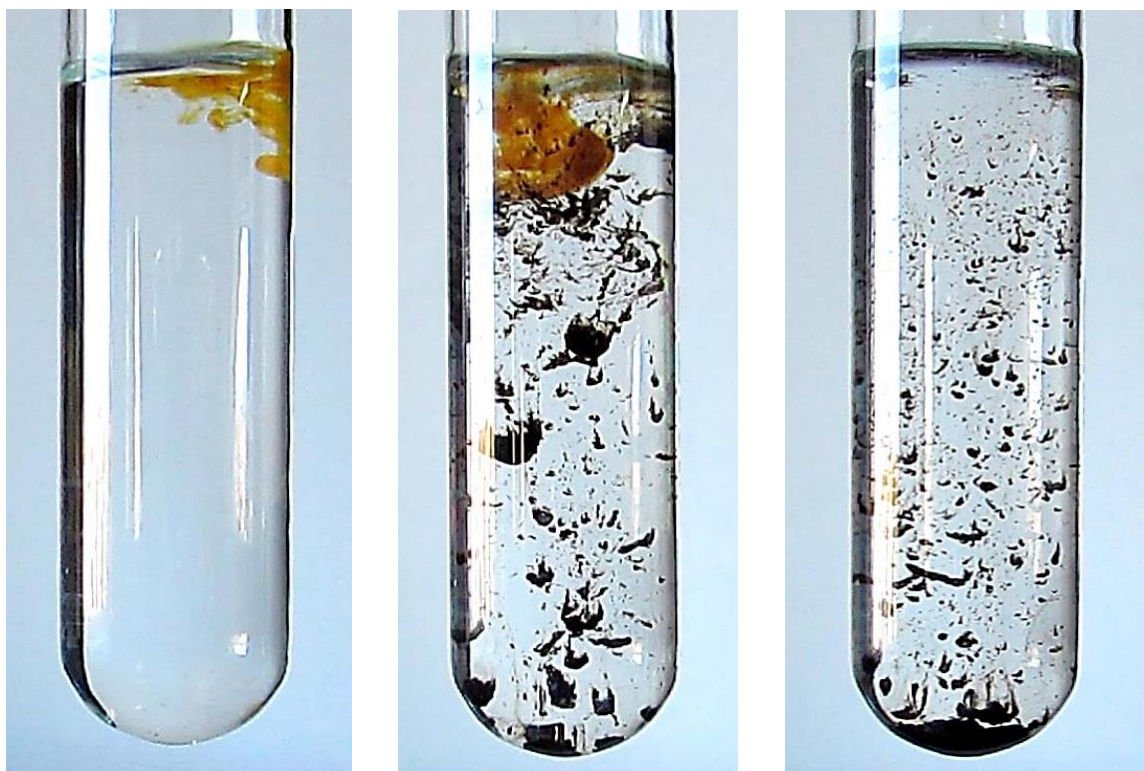
La experiencia cuyas fotografías se pueden ver a continuación la llevé a cabo añadiendo una disolución diluida de  $\text{Hg}^{+2}$ , en medio ácido nítrico, sobre una disolución hecha disolviendo dos puntas de espátula en un tubo de ensayo lleno de agua destilada. La disolución de  $\text{Hg}^{+2}$  estaba muy diluida con respecto a la de partida, es un resto mínimo que me había quedado de otra experiencia, y sobre el que decidí llevar a cabo la prueba. Al caer la gota de la disolución del  $\text{Hg}^{+2}$  sobre la disolución de sulfuro se ve muy bien el color rojizo del primer compuesto que se forma, que no puede ser otra cosa que  $\alpha$ -HgS y que apenas dura un segundo. Es singular que la formación del  $\alpha$ -HgS de paso al  $\beta$ -HgS de forma estable y a baja temperatura.

La reacción por tanto se puede escribir como:







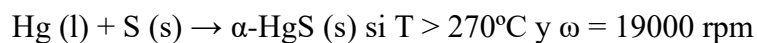
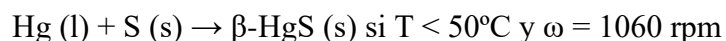


### Formación de $\beta$ -HgS por mezcla mecánica de mercurio y azufre

Este experimento se puede considerar una variedad de vía seca para preparar el  $\beta$ -HgS, frente a otras que implican calentamiento moderado, muy parecidas a las correspondientes recetas de vía seca para el  $\alpha$ -HgS rojo, y que no voy a hacer precisamente por la similitud que le guardan. Para llevar a cabo este experimento trabajaré, como es habitual con cualquier reacción en la que esté implicado el mercurio, en vitrina y protegido con los guantes, mascarilla adecuada y bata. El molturado de mercurio y azufre lo llevaré a cabo con exceso de azufre, para favorecer la formación del sulfuro y que quede la menor cantidad de mercurio posible sin reaccionar, es un proceso bastante eficiente si el amasado se robotiza, puesto que manualmente requiere tiempos mayores para que todo el mercurio pase a integrarse con el azufre en el sulfuro de mercurio (II). Debido a que he usado azufre en un ligero exceso, el color del HgS final es algo más gris de lo esperado. El mecanismo de formación del sulfuro de mercurio por molturado se basa en la ruptura del mercurio líquido en microesferas, lo que permite aumentar mucho la superficie expuesta del mercurio, algo esencial para que se produzca la reacción completa entre el azufre y el mercurio<sup>622</sup>. El sulfuro obtenido es  $\beta$ -HgS cuando el molturado es manual (escasa revoluciones por minuto) y se lleva a cabo a una temperatura baja. Según el artículo de la cita anterior se obtiene  $\beta$ -HgS con temperaturas inferiores a 50°C y unas 1060 rpm, mientras que es  $\alpha$ -HgS si la temperatura es superior a 270°C y la velocidad de molturado es de 19000 rpm. No

<sup>622</sup> López, F.A., Alguacil, F.J., Roman, C.P., Tayibi, H., López-Delgado, A., *Disposal of elemental mercury via sulphur reaction by milling*, 1<sup>st</sup> International Conference on Hazardous Waste Management, China, 2008, p.5. <https://digital.csic.es/bitstream/10261/7692/1/DISPOSAL%20ELEMENTALHg.pdf>

obstante hay muchas alternativas al respecto, incluso algunas muy interesantes y competitivas<sup>623</sup>.

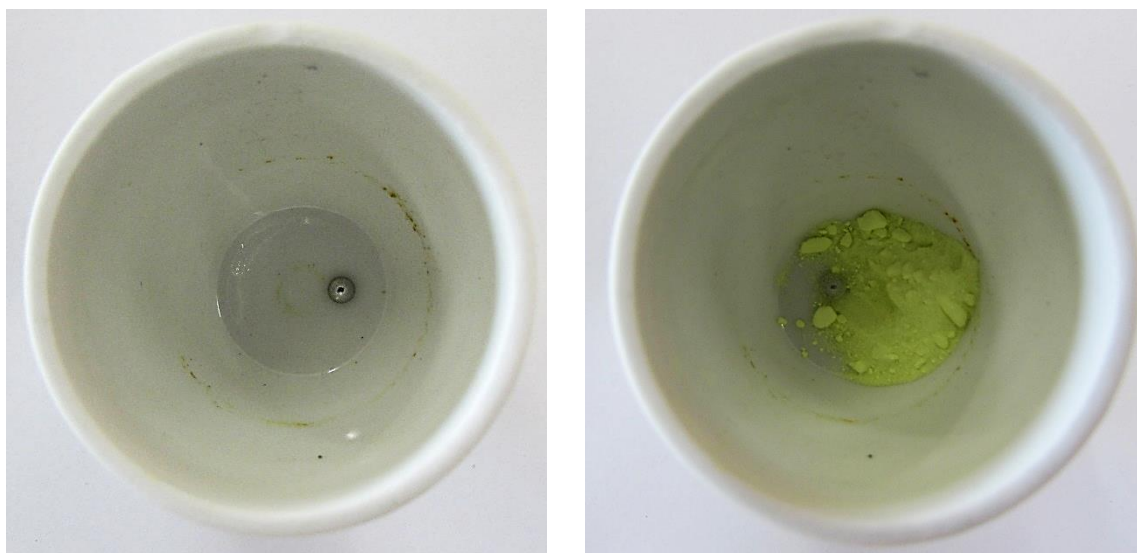


La relación efectiva entre el tiempo de molturado, con el mazo del mortero, y la cantidad de mercurio que queda sin reaccionar, es inversa, así a más tiempo se moltura menos mercurio libre queda. No obstante hay procesos de oxidación con el oxígeno del aire, de manera que molturados largos de más de 2 horas pueden provocar pérdidas de mercurio como HgO. Pero teniendo en cuenta que yo voy a usar el primitivo método de molturarlo con la mano, usando un pequeño crisol en vez de un sistema mecánico con motor, que hubiera sido lo adecuado, entiendo que no voy a poder lograr una reacción completa y que parte del mercurio quedará en forma de microesferas en el interior del HgS obtenido.

Para lograr un mejor efecto, he utilizado la parte inferior de un tubo de ensayo, a modo de maja para forzar la reacción, dado que se acomoda perfectamente al interior del crisol.

Aunque por la imagen final dé la sensación de que no queda mercurio líquido en el sulfuro de mercurio (II) que he obtenido, la realidad es que sí, y eso se puede comprobar comparando el color con el de las imágenes del artículo de referencia, en el que también se usó un exceso de azufre para preparar las muestras de reacción<sup>624</sup>.

Vemos ahora la reacción en imágenes tomadas durante más de una hora de molturado, descansando 5 minutos cada cuarto de hora:



<sup>623</sup> Fukuda, N., Takaoka, M., *Mercury sulfide formation process under mechanochemical reaction using a planetary ball mill*, *Journal of Hazardous Materials*, 276C, 2014.

[doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.063](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.063). [http://www.spring8.or.jp/pdf/en/res\\_fro/15/102\\_103.pdf](http://www.spring8.or.jp/pdf/en/res_fro/15/102_103.pdf)

<sup>624</sup> López, F.A., Alguacil, F.J., Roman, C.P., Tayibi, H., López-Delgado, A., op.cit. p. 4.



## CONVERSIONES ENTRE LAS FASES DEL SULFURO DE MERCURIO (II)

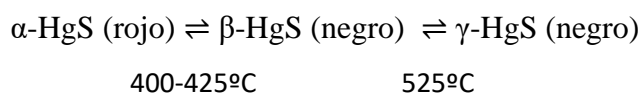
### De $\alpha$ -HgS rojo a $\beta$ -HgS negro

La posibilidad de pasar del  $\alpha$ -HgS al  $\beta$ -HgS y al revés es una de las particularidades más interesantes y estudiadas de las reacciones de este bonito compuesto. La temperatura de equilibrio en la transición entre ambas formas, a la presión de una atmósfera, comienza a los 400°C y termina a los 425°C<sup>625</sup>, aunque según otros estudios el cambio se produce antes, sobre los 344°C<sup>626</sup>, probablemente por la presencia de otros metales que catalizan el cambio, como el propio artículo de F. Dickson dice. Curiosamente, una vez se retira del foco de calor, el polvo de  $\alpha$ -HgS que se ha convertido en  $\beta$ -HgS, pasando su color de rojo a negro, invierte el proceso, retornando a su color rojo inicial, aunque según el artículo de P. Ballirano, el producto resultante, si bien es rojo, consta de una mezcla de las variedades  $\alpha$  y  $\beta$ .

Si se continúa calentando, por encima de los 425°C, la fase  $\beta$ -HgS se acabará transformando en  $\gamma$ -HgS, de color también negro, por lo que visualmente no hay cambios apreciables, pero sí los hay desde el punto de vista de la cristalización, pasando del sistema cúbico al hexagonal. La temperatura a la que se produce la transición de la forma  $\beta$ -HgS a la  $\gamma$ -HgS es de 525°C<sup>627</sup>. Esa nueva fase  $\gamma$ -HgS se corresponde con el mineral hipercinabrio, cuya existencia comenté al principio del tema.

Al margen de estas transiciones, hay que tener en cuenta que es interesante explicar cómo es posible que el metacinabrio sea estable en la naturaleza, tras formarse y enfriarse, si en el laboratorio tras formarse por calentamiento de la fase  $\alpha$ -HgS, revierte en cuestión de minutos a esa misma forma  $\alpha$ -HgS roja. Al parecer, la presencia de hierro, zinc, selenio o sulfuros extra, ralentizan el proceso<sup>628</sup> permitiendo al metacinabrio que se forma, por calentamiento del cinabrio, mantenerse estable tras enfriarse. Y a pesar de esta estabilidad temporal, el metacinabrio es en todo momento inestable respecto a su conversión en cinabrio, y en los lugares en los que aparece, su presencia es más antigua que la del cinabrio, lo que permite intuir que el cinabrio que se encuentra en la naturaleza pudo ser metacinabrio en un principio<sup>629</sup>.

La línea de temperaturas con sus respectivas fases se puede ver en la siguiente cadena donde las conversiones son parcialmente reversibles:



---

<sup>625</sup> Ballirano, P., Botticelli, M., Maras, A., *Thermal behaviour of cinnabar,  $\alpha$ -HgS, and the kinetics of the  $\beta$ -HgS (metacinnabar)  $\rightarrow$   $\alpha$ -HgS conversión at room temperatura*, *Eur. J. Mineral*, 25, 2013, pp. 957-965.  
DOI: 10.1127/0935-1221/2013/0025-2341

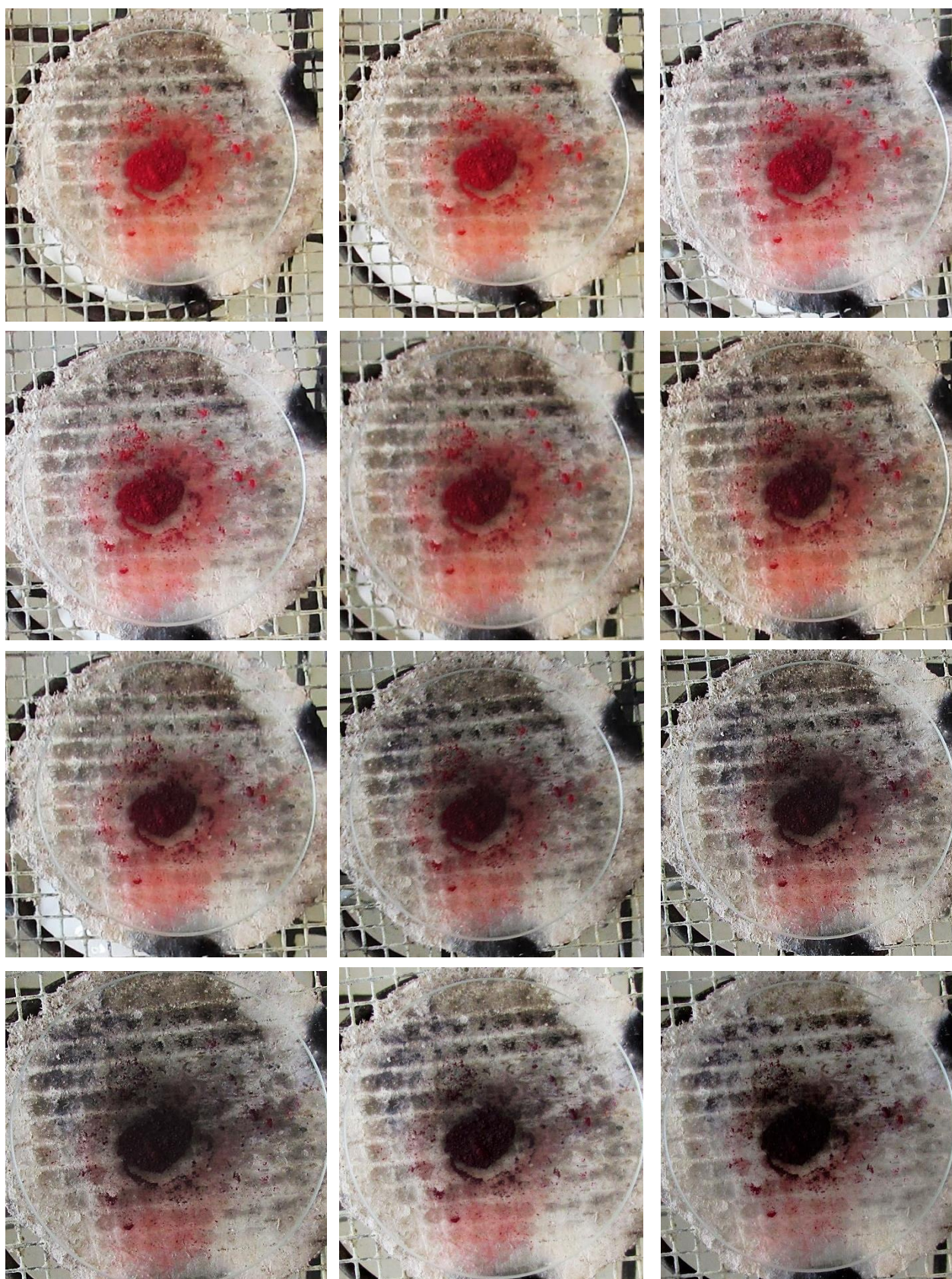
<sup>626</sup> Dickson, F.W., Tunell, G., *The stability relations of cinnabar and metacinnabar*, *Journal of the mineralogical society of America*, 44, 5, 1959, pp. 471-487, p. 471.

<sup>627</sup> Ballirano, P., Botticelli, M., Maras, A., op.cit. p. 959.

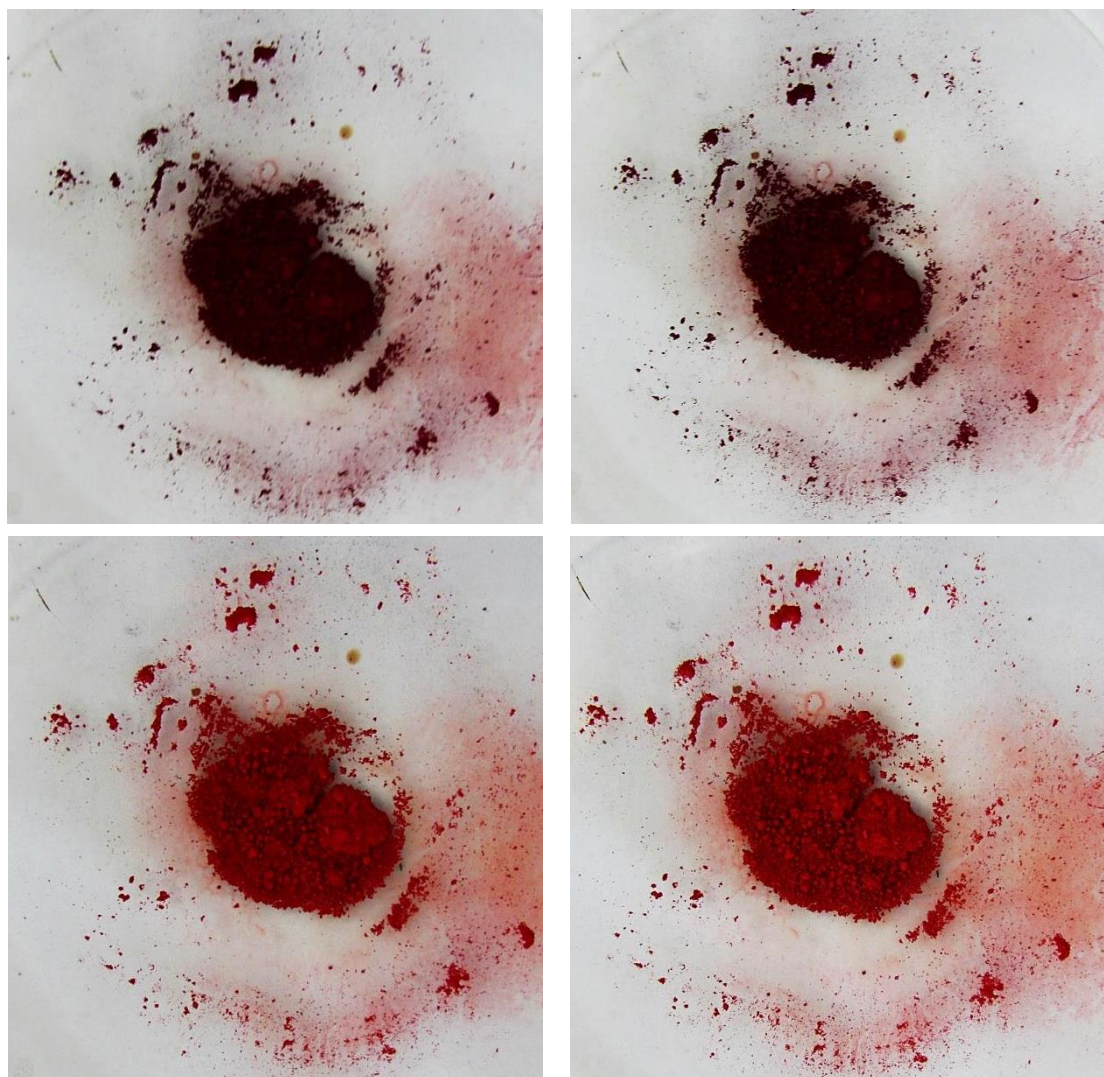
<sup>628</sup> Dickson, F.W., Tunell, G., op.cit. p. 478.

<sup>629</sup> Ibidem, p. 485.

Para pasar de la  $\alpha$  a la  $\beta$  uso bermellón adquirido a través de Internet procedente de China. Su color es rojo sangre y tras ennegrecerse a la forma  $\beta$ -HgS revierte con rapidez al enfriarse, como podemos ver en las imágenes.



Vemos las imágenes del enfriamiento donde pasa de la forma  $\beta$ -HgS a la  $\alpha$ -HgS:



Al final volvemos a tener la forma cinabrio  $\alpha$ -HgS, aunque según el artículo de P. Ballirano, como ya comenté, ahí queda también parte del metacinabrio  $\beta$ -HgS.

### De $\beta$ -HgS negro a $\alpha$ -HgS rojo

#### *Vía seca*

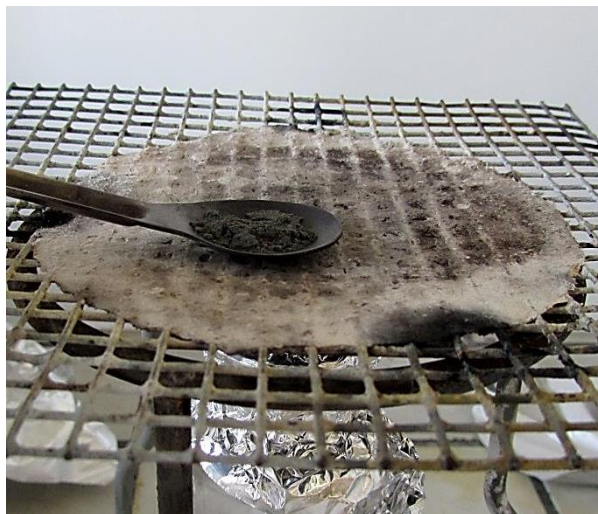
La conversión de metacinabrio a cinabrio partiendo desde una temperatura baja, no es tan fácil como su inversa que se logra simplemente calentando, a pesar de que la forma  $\alpha$ -HgS sea la más estable termodinámicamente hablando. El cambio de fase es muy lento cuando se parte de la forma  $\beta$ -HgS, de manera que una muestra de metacinabrio calentada durante 30 horas a una temperatura de entre 250° y 300° solo se transformó parcialmente en cinabrio<sup>630</sup>. Otro caso aportado por la misma referencia nos

---

<sup>630</sup> Dickson, F.W., Tunell, G., op.cit. p. 473.

informa de que una muestra de la fase  $\beta$ -HgS calentada a 330°C durante 3 semanas apenas rindió un 5% en la forma  $\alpha$ -HgS.

Para comprobar que sucede así voy a calentar a la llama del mechero de alcohol el  $\beta$ -HgS obtenido a través del molturado, evitando el contacto directo entre la llama y el producto, sabiendo que tiene azufre y mercurio sin reaccionar, como vamos a ver en las imágenes donde se ve cómo se funde el azufre. El color que va apareciendo solo de forma superficial es un rojo ladrillo tan leve que no es significativo y que incluso dudo que esté ahí y sea un efecto de mi mente que espera reconocerlo.







En la imagen se ven gran cantidad de agujeros que parecen haberse producido por la evaporación, o reacción del azufre restante con el oxígeno del aire, además se aprecia una pigmentación blanca que posteriormente veremos con mayor cantidad y que podría tratarse de impurezas que viniesen con el azufre, cuya pureza dejaba que desear. Repetí de nuevo este mismo experimento empleando todo el  $\beta$ -HgS que había obtenido por compresión, de ahí que haya más cantidad en las nuevas imágenes.

En esta otra se aprecian las burbujas del azufre hirviendo, que pueden estar reaccionando con el mercurio que permanece todavía en la mezcla, o con el oxígeno del aire, aunque en ningún momento salió ardiendo, con la característica llama violeta y el picante olor a óxido de azufre. Alrededor se ve muy bien el compuesto completamente negro del  $\beta$ -HgS y posiblemente del  $\gamma$ -HgS dado que es difícil controlar la temperatura sin un programa de calentamiento adecuado.



Al final, tras calentar durante cerca de una hora, sin dejar que el sulfuro se descompusiera térmicamente, o al menos sin constatar pérdidas objetivas, la imagen es la que sigue.

¿Hay un tono marrón correspondiente a trazas de  $\alpha$ -HgS en la superficie?



A pesar de que el resultado deja mucho que desear, lo cierto es que el control de la temperatura es clave para que este proceso rinda  $\alpha$ -HgS de manera adecuada<sup>631</sup>. Antiguamente fue muy empleado y en el artículo de referencia se denomina «proceso judeo-portugués», que arranca con la formación de  $\beta$ -HgS mediante la molienda manual de mercurio y azufre, y continúa con su transformación en  $\alpha$ -HgS por calentamiento. Lo más complicado de este proceso es ceñirse a la temperatura a la que se produce la reacción de formación del compuesto rojo, según proponen Catarina Miguel y el resto de autores del artículo, el control del equilibrio de interconversión rojo-negro es de tipo cinético, (cito de forma casi textual) «de manera que las temperaturas más altas favorecen al metacinnabrio y las más bajas al cinabrio, requiriendo la barrera cinética que hay que vencer para que el  $\beta$ -HgS pase a  $\alpha$ -HgS una temperatura similar a la que provoca la reacción contraria». Se da a entender en la propuesta de estos investigadores que hay que optimizar el calentamiento para que la cinética de la reacción de formación del bermellón tenga la velocidad máxima, y de esta manera, con el paso del tiempo, la proporción del  $\alpha$ -HgS sea mucho mayor que la del  $\beta$ -HgS. El problema parece ser trabajar de forma eficiente a esa temperatura en concreto, una temperatura por otra parte para la que diferentes investigadores dan valores distintos, que se encuentran en la horquilla que va de los 335°C a los 385°C, además de controlar otros factores externos que también parecen influir en la transformación de la variante negra a la roja, que es mucho más difícil de lograr que el proceso inverso, como se indica en el artículo de

---

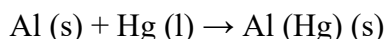
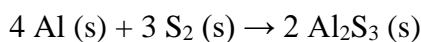
<sup>631</sup> Miguel, C., Pinto, J.V., Clarke, M., Melo, M.J., *The alchemy of red mercury sulphide: The production of vermilion for medieval art*, *Dyes and Pigments*, 102, 2014, pp. 210-217, p. 211.

Catarina Miguel, citando a su vez las palabras de Munir «*the transformation of the red to black takes place with relative ease and is reproducible at temperature above the transformation temperature, but that the black to red transformation is exceedingly sluggish at temperatures below the transformation temperature, i.e., in the region where the red modification is stable*».

Este protocolo judeo-portugués es el que yo he querido seguir para tratar de transformar el HgS negro en rojo, solo que en vez de afinar con la temperatura a la que la velocidad de formación del  $\alpha$ -HgS es máxima, es obvio que me encuentro dentro de la franja en la que la velocidad de la reacción inversa sigue siendo muy alta, y aunque una pequeña parte del compuesto negro puede haberse transformado en rojo, dando cierta tonalidad marrón oscura a la superficie, lo cierto es que prepondera el compuesto negro. Es curioso que los intentos por delimitar la franja de temperaturas útiles para esa conversión que se han llevado a cabo haciendo un barrido entre los 300°C y los 400°C, han marcado valores bastante diferentes, lo que hace pensar que otras condiciones externas tienen bastante que decir a la hora de estandarizar el proceso. De cualquier forma, como dice el artículo de Catarina Miguel, el proceso judeo-portugués representa una de las formas más habituales de elaborar el bermellón en la Edad Media, y el valor monetario de la receta justifica el oscurantismo de las que se conservan.

#### *Descomposición térmica del HgS*

Para complementar este apartado quise calentar a una temperatura aún más alta el sulfuro obtenido, para que se descompusiera el HgS en mercurio y diazofre o en el óxido correspondiente, tal y como veremos de una forma más adecuada en el apartado siguiente. Se me ocurrió que si calentaba el HgS obtenido arriba, aunque molturado de nuevo, sobre un papel de aluminio con un doble pliegue, directamente sobre la llama del mechero, se descompondría el sulfuro, el azufre desaparecería y el mercurio podría penetrar en el aluminio aprovechando la ruptura térmica del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  del pasivado que recubre el papel. Sin embargo no había caído con que el azufre reacciona a alta temperatura con el papel de aluminio, así que se forma  $\text{Al}_2\text{S}_3$  de color blanco en grandes cantidades y posiblemente el mercurio podría aprovechar esos poros que se abrirían en la superficie para formar la amalgama. Aunque la tendencia del mercurio sería a evaporarse, tarda bastante en hacerlo, no es tan fácil que bulla (su temperatura de ebullición es de 357°C<sup>632</sup>) y puede tener tiempo de hacerlo. Las reacciones serían<sup>633</sup>:



---

<sup>632</sup> <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/hg.htm>

<sup>633</sup> Para el sulfuro de aluminio ver: McPherson, W., *Laboratory manual, Ginn and Company, Boston, 1913, p. 445.*

Para la amalgama: Martínez-Troya, D., Cuatro prácticas de Química recreativa del mercurio: La serpiente de Faraón, El fulminato de mercurio, El corazón de mercurio y la Amalgama de mercurio-aluminio, *Revista Bórax*, 4 (1), 2021.

Analicemos las imágenes del antes y el después de una reacción que se produce de manera muy rápida, tal que en apenas diez o quince minutos el HgS inicial queda reducido a una masa blanca y un remanente de HgS negro que no dejó que se completara.



En esta imagen se puede ver que el  $\text{Al}_2\text{S}_3$  se ha formado en gran cantidad y también se aprecia que la superficie del metal aluminio está manchada, empañada por una especie de pátina de un gris blancuzco que me gustaría pensar es resultado de la amalgama de mercurio, que cambia el color del Al de esta manera. Se ven incluso gránulos del  $\text{Al}_2\text{S}_3$  blanco rodeados por un cerco de la pátina, lo que corroboraría la idea de que el mercurio hubiera aprovechado la formación del sulfuro de aluminio para entrar en el aluminio desprotegido. El efecto se puede apreciar aún mejor en las imágenes ampliadas, aunque debido a mis medios no puedo comprobar que haya ocurrido así verdaderamente.





### *Vía húmeda*

Y volviendo a la reacción con la que comenzamos este apartado, y a la dificultad para que se produzca el paso de  $\beta$ -HgS negro al  $\alpha$ -HgS simplemente calentando, es por lo que el método que voy a seguir será diferente. El metacianuro pasa con mayor facilidad a cianuro en un medio fuertemente alcalino, calentando a media temperatura durante un tiempo<sup>634</sup>. El artículo de D. Chiriu nos habla de imponer un medio básico de 4M de NaOH a una temperatura de 60°C, para lograr el cambio del compuesto negro al rojo. Por ello tomé el  $\beta$ -HgS, que había obtenido por precipitación a través del burbujeo de H<sub>2</sub>S gaseoso, y le añadí la cantidad de NaOH correspondiente para tener una disolución a 4M en la base. Después lo introduje en un vaso de precipitados de mayor tamaño, tal y como puede verse en la imagen de más abajo, y lo calenté al baño María mediante una resistencia. No obstante, tras calentar durante varias horas a una temperatura que oscilaba entre los 50° y los 70°, y que yo mismo regulaba conectando y desconectando la resistencia, no observé ningún cambio de coloración significativo. Aunque agitaba el precipitado cada cierto tiempo, nunca aprecié ningún cambio de color en él, por lo que decidí dejar reposar la disolución en el laboratorio, añadiéndole más base, durante todo el mes de agosto, sin que obtuviese ningún resultado. El sulfuro de mercurio (II) seguía siendo en el mes de septiembre tan negro como antes.

---

<sup>634</sup> Chiriu, D., Pala, M., Pisu, F.A., Cappellini, G., Ricci, P.C., Carbonaro, C.M., *Time through colors: A kinetic model of red vermilion darkening from Raman spectra*, *Dyes and Pigments*, 184, 2021, p. 2. doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108866 <https://iris.unica.it/retrieve/handle/11584/297397/415266/1-s2.0-S0143720820315631-main-2.pdf>

Aquí a la derecha vemos el sencillo montaje donde se calienta el HgS a través de una resistencia. En el tubo de ensayo se distinguen las partículas negras del metacinnabrio tras agitar el precipitado con una varilla de vidrio. Lo ideal hubiera sido utilizar un baño térmico con un programa de calentamiento y agitación continua, pero nuestro laboratorio tiene grandes limitaciones. A pesar de ello y de repetir el ensayo a lo largo de varios días, no hubo ningún cambio y un mes más tarde, como ya he indicado, el precipitado seguía siendo  $\beta$ -HgS. En septiembre, las aguas madres se habían evaporado, quedando el mismo precipitado negro pero con restos de sosa cáustica en el fondo y en las paredes. Raspé el sulfuro de las paredes del tubo y decidí aplicar un nuevo método



El precipitado anterior lo pasé a un nuevo tubo de ensayo y le añadí agua destilada, en la que se disolví NaOH junto con una punta de espátula de  $\text{Na}_2\text{S}$ <sup>635</sup>. No puse mucha más base porque sabía que buena parte del precipitado negro sería en realidad sosa cáustica, que habría quedado en el fondo tras la evaporación de las aguas madres, por lo que el medio era ya muy básico. En la imagen de la derecha se ve ese precipitado extraído del tubo de ensayo sobre la superficie de un vidrio de reloj. Se puede apreciar que posee un tono grisáceo debido al NaOH que contiene.

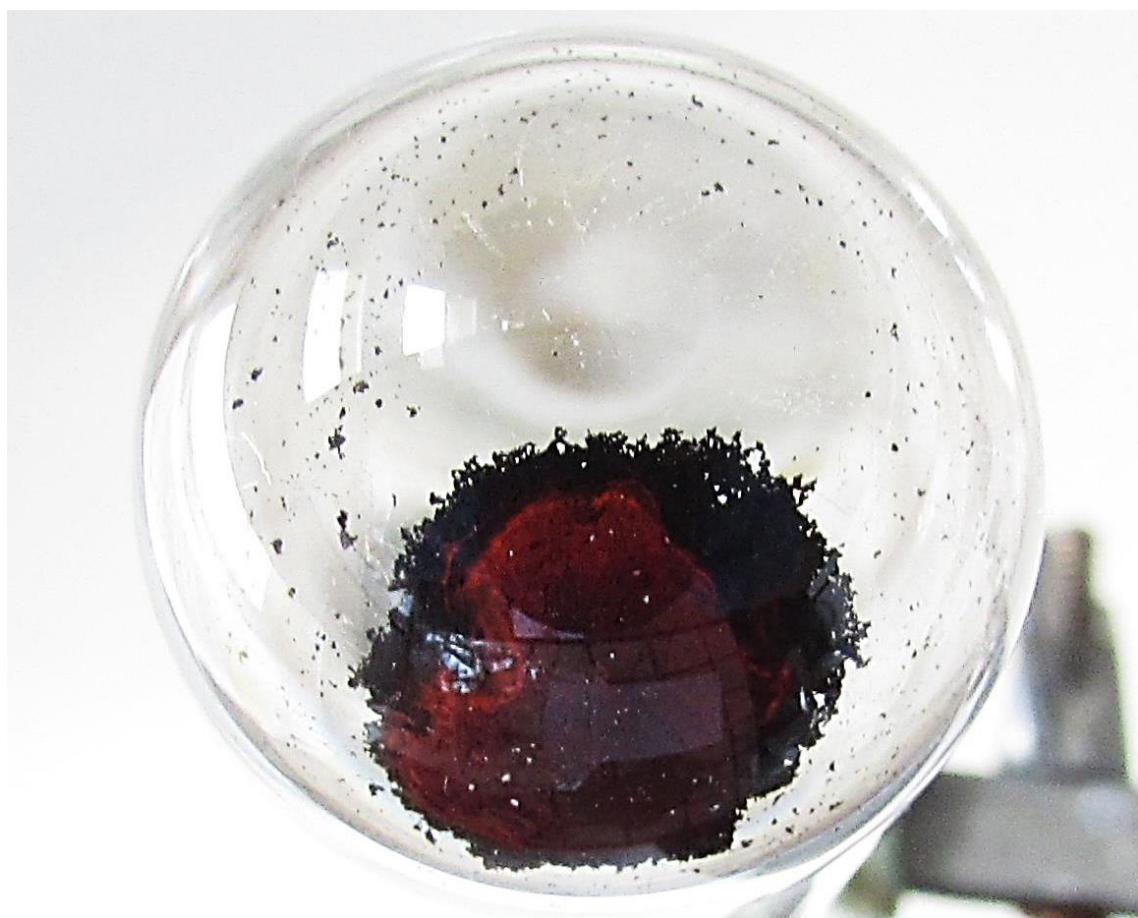


Después calenté a la llama del mechero de alcohol, pero sin que burbujeara, procediendo con paciencia a lo largo de varias horas sin que apreciara cambio alguno. El precipitado se había vuelto completamente negro desde el primer momento, perdiendo esa tonalidad grisácea que tenía momentos antes. Sin embargo, al día siguiente, una gran parte del  $\beta\text{-HgS}$  de color negro se había transformado en  $\alpha\text{-HgS}$ , de un intenso color rojo, que se puede apreciar en las imágenes, a pesar del reflejo de la ventana cercana a la campana de extracción que, al igual que las del resto del laboratorio, mantengo abierta. Es poco más o menos el mismo procedimiento empleado, según la referencia, por Gottfried Schultz para convertir la forma  $\beta\text{-HgS}$ , por primera vez en la historia conocida, en  $\alpha\text{-HgS}$  a través de una vía húmeda.



<sup>635</sup> Miguel, C., Pinto, J.V., Clarke, M., Melo, M.J., op.cit. p. 211.





## REACCIONES DEL SULFURO DE MERCURIO (II)

### Descomposición térmica del HgS y obtención de Hg metálico

Esta es una reacción primordial que justifica uno de los dos usos principales del sulfuro de mercurio (II) natural, el cinabrio, como mena principal de mercurio líquido. La temperatura de descomposición accesible pero la reacción no es tan simple como parece dado que compite con otras reacciones paralelas, teniendo en cuenta el rango de temperaturas en el que se produce.

La temperatura de descomposición es de 585°C para la reacción<sup>636</sup>:



Pero si retiramos el mercurio gaseoso formado así como el diazufre, simplemente considerando que llevamos a cabo la reacción en un crisol abierto, entonces las presiones de mercurio y de diazufre caen al ser absorbidos por la campana de extracción y eso provoca que la temperatura de descomposición arranque mucho antes, sobre los 220°C en atmósfera inerte de nitrógeno<sup>637</sup>. En la franja de temperatura que va desde los 220°C a los 585°C se producen al aire cambios de fase desde  $\alpha$ -HgS a  $\beta$ -HgS y a  $\gamma$ -HgS, formación de HgO y síntesis de HgS por recombinación de Hg y S<sub>2</sub> recién formados<sup>638</sup>. En este sentido, para extraer por completo todo el mercurio, lo mejor es hacerlo al aire, imponiendo una temperatura constante de más de 500°C y un sistema de refrigeración que permita condensar todo el mercurio vapor que se está generando, algo relativamente fácil y que lleva haciendo desde la antigüedad. De cualquier forma, el mercurio tiende a adherirse a las superficies del vidrio, formando una pátina muy evidente pero que no llega a ser un «espejo de plata». Es ahí donde reconocemos la presencia del mercurio líquido, en forma de microgotas.

A continuación vemos cómo se desarrolla la reacción a través de fotografías. En ellas se describe el proceso de reducción del Hg<sup>+2</sup> en el que el bermellón, de color rojo intenso, no tarda prácticamente nada, apenas unos pocos segundos, en ennegrecerse y formar, en la pared de vidrio opuesta a aquella que se calienta directamente con la llama, una pátina de color gris metálico, que solo llega a brillar cuando aumenta su grosor a medida que transcurre la reacción. Sin embargo, debido a la facilidad con la que el mercurio se evapora a estas temperaturas, no mantiene el grosor mucho tiempo y queda como una especie de espejo translúcido a través del cual puede verse el interior del tubo o incluso, mirando desde el otro lado, se presenta como si fuera una superficie de arena gris finísima, creando la ilusión de desierto o paisajes volcánicos en curiosas imágenes que semejan paisajes, frutos de la perspectiva y del macro de la fotografía. Me parece que merecen la pena y por eso las añado.

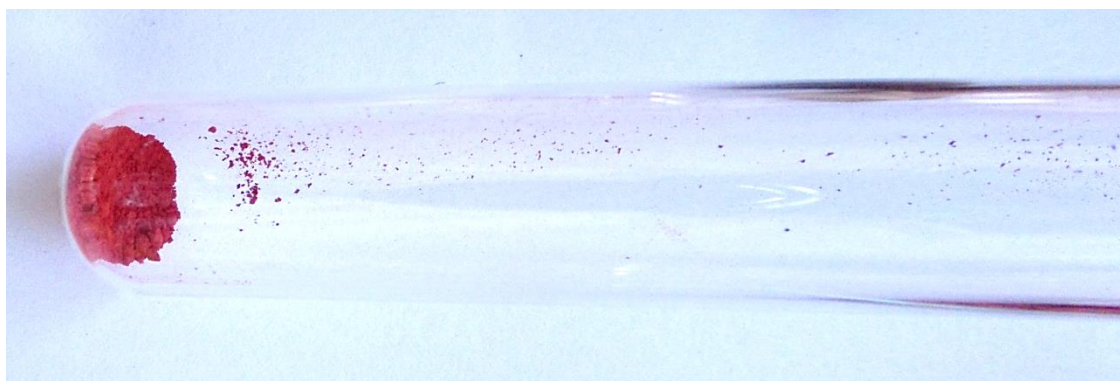
---

<sup>636</sup> Leckey, J.H., Nulf, L.E., *Thermal decomposition of mercuric sulfide*, report, Tennessee, October 28, 1994, p. 3.

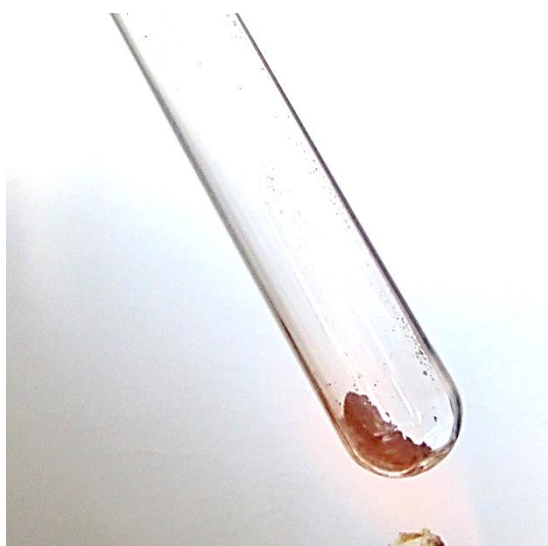
<https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc688573/m1/10/>: accessed August 4, 2021

<sup>637</sup> *Ibidem*. p.8.

<sup>638</sup> *Ibidem*, p. 12.

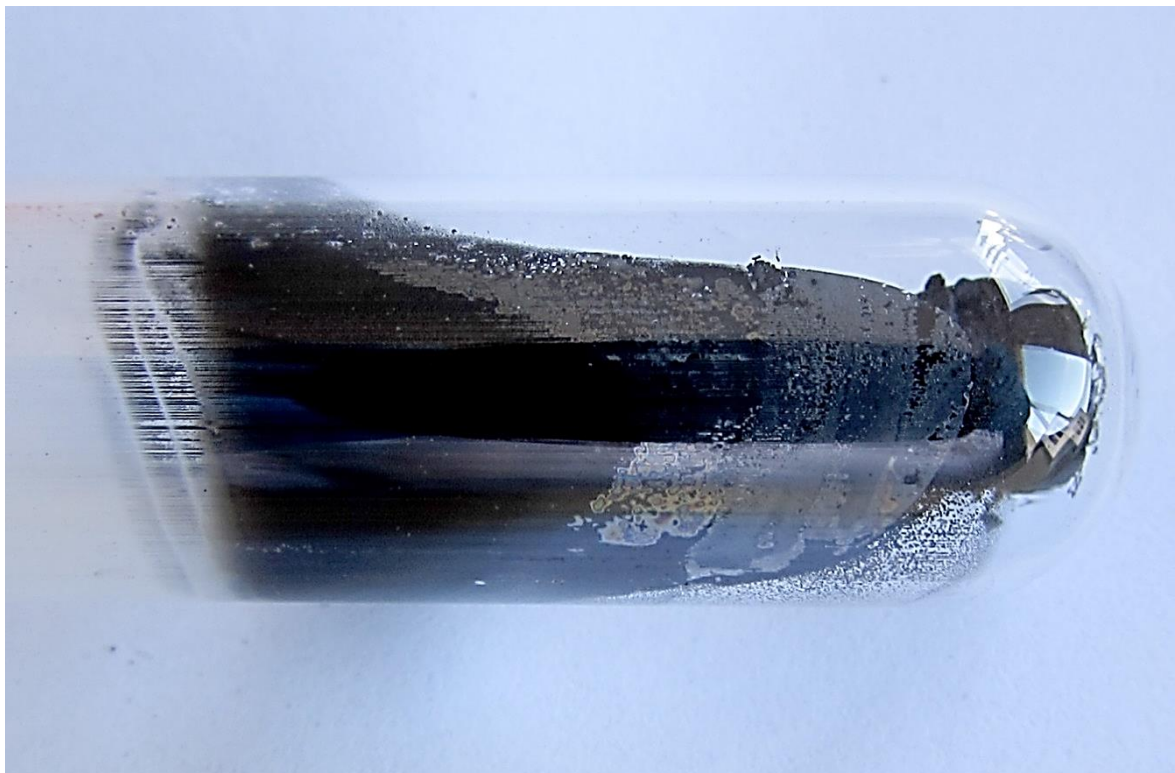
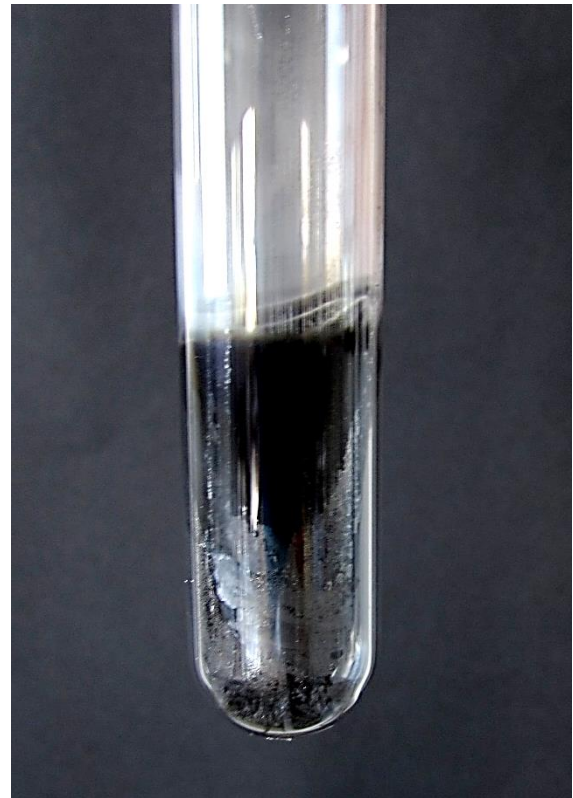
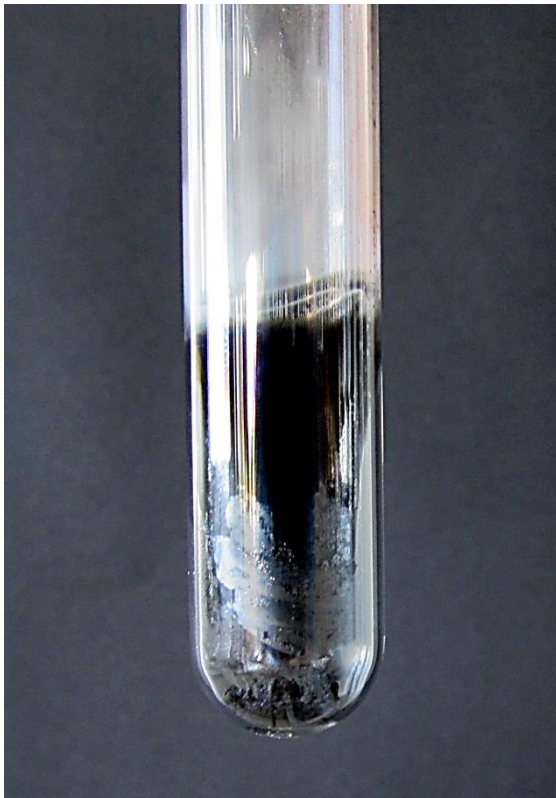


En la imanen de arriba se ve el color de inicio del bermellón que voy a utilizar para obtener el mercurio. Es una pequeña cantidad del mismo producto que compré a través de Internet en China y que me ha servido a lo largo de algunos de los experimentos de este libro.

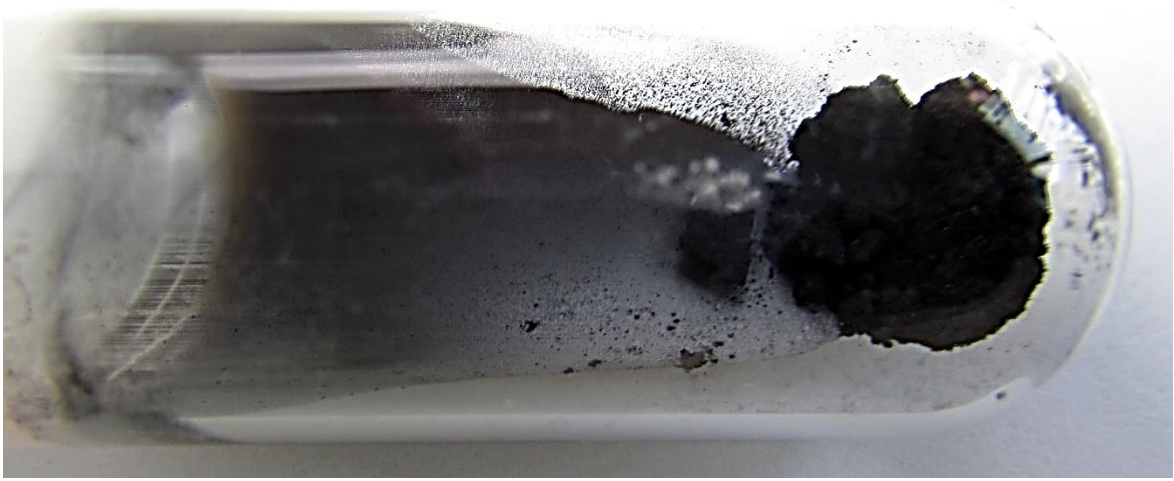


La formación de la pátina de mercurio se aprecia en la superficie opuesta del tubo ya desde los primeros instantes de calentamiento y el característico brillo metálico se puede ver en el recubrimiento según el ángulo con el que miremos. Con el transcurso del tiempo, en realidad apenas unos minutos, la superficie patinada se extiende y la cantidad de HgS negro, que queda en el fondo, disminuye hasta no ser más que unos cuantos restos agrupados con forma de piedra, a pesar de que el producto inicial era purulento.



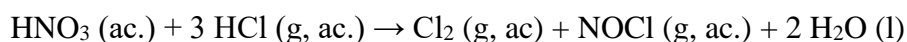


En estas imágenes se ven muy bien las pátinas que forma el mercurio sobre el vidrio al condensarse sobre su superficie, algo más fría que aquella sobre la que incide la llama del mechero de alcohol.



## Disolución del cinabrio en agua regia

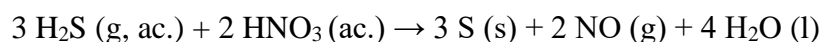
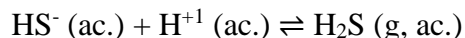
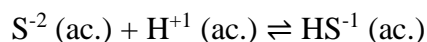
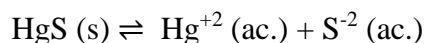
El agua regia está formada por 1 volumen de ácido nítrico concentrado disuelto en 3 volúmenes de ácido clorhídrico. Es una disolución muy oxidante en la que el propio ácido nítrico, de por sí oxidante, se ve acompañado por el dicloro Cl<sub>2</sub> gaseoso y por el cloruro de nitrosilo NOCl también gaseoso, ambos con poder oxidante. Además los aniones cloruro que se generan complejan bien, facilitando la disolución por formación de complejos solubles, como ocurre con el oro o con el propio HgS<sup>639</sup>.



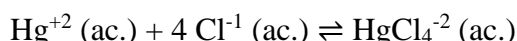
El ácido clorhídrico, el cloro y el cloruro de nitrosilo son gases disueltos en agua, de ahí la notación usada (g, ac.). Es el NOCl el que le da el color amarillento a la disolución de agua regia.

El proceso de disolución del cinabrio en agua regia es complejo e implica toda una serie de reacciones en las que se oxida el sulfuro a azufre elemental y el Hg<sup>+2</sup> se compleja con el cloruro. Las reacciones serían<sup>640</sup>:

Reacciones de oxidación del sulfuro y reducción del nitrato:



Reacción de formación de complejo con el mercurio:



El burbujeo de NO se observa muy bien a lo largo del proceso de disolución, que es bastante rápido a pesar de la inercia del HgS, pero no lo suficiente como para que no tarde, al menos unos veinte minutos, en disolver unas dos puntas de espátula de bermellón, sin agitar ni calentar. Tras la disolución completa del sulfuro de mercurio, en la parte superior del tubo de ensayo, flotando sobre la superficie, queda lo que parece ser el azufre elemental. Debido al color de la disolución, que se ha vuelto naranja intenso, da la sensación de que el azufre es más oscuro de lo que verdaderamente se ve al cambiar el ángulo con el que incide la luz sobre él.

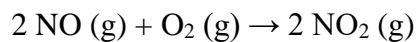
El color naranja que va adoptando la disolución se debe a la oxidación del NO que se genera a NO<sub>2</sub> que es un gas de color marrón, debido a que el medio es muy

---

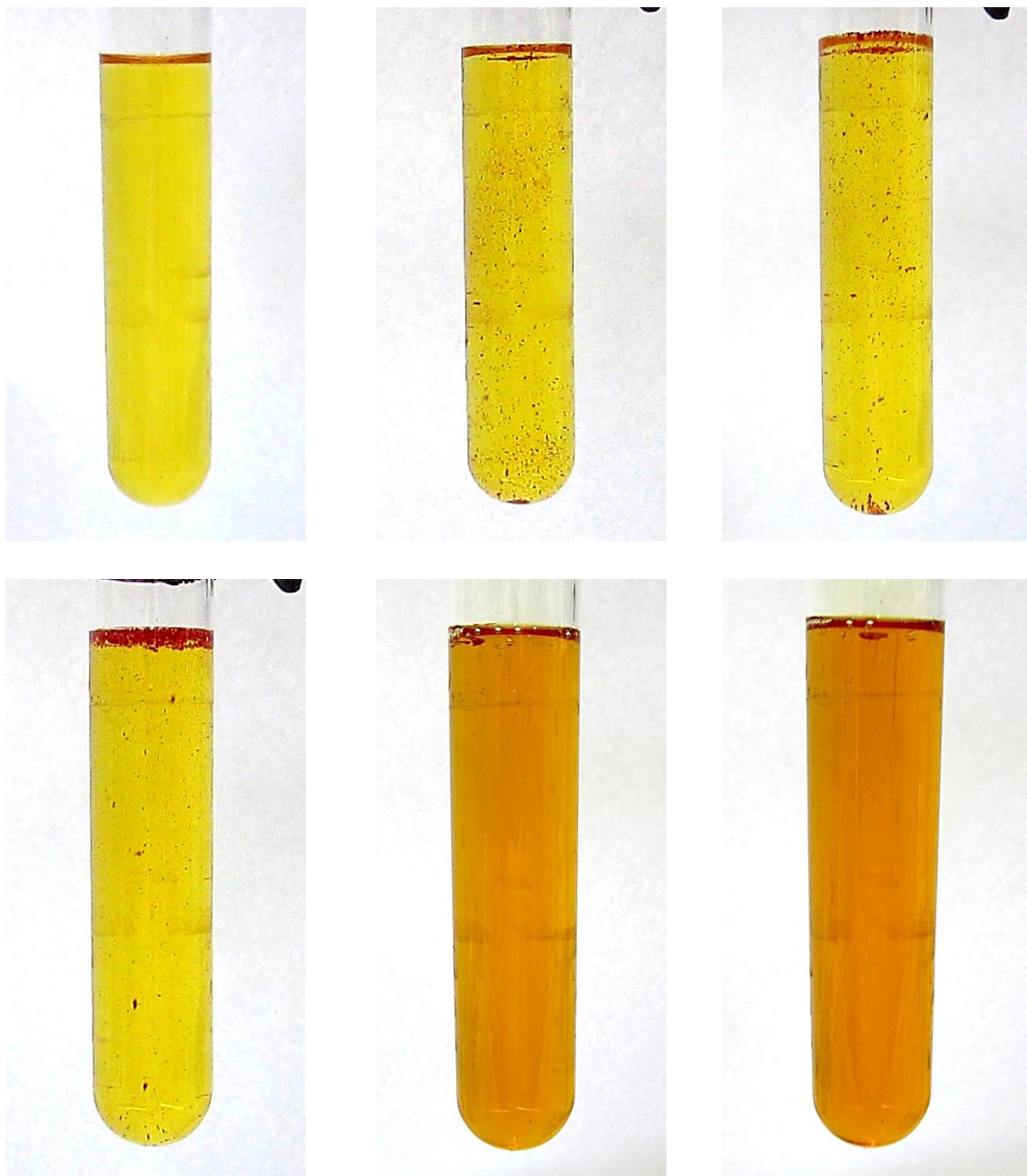
<sup>639</sup> Burriel, F., op.cit. p. 232.

<sup>640</sup> Mousavi, A., *How aqua regia overcomes the chemical inertness of cinnabar: a thermodynamic analysis in light of long-term knowledge about a reaction that has been of interest for centuries*, *Reviews in Inorganic Chemistry*, 39, 4, 2019, pp. 223-231. doi.org/10.1515/revic-2019-0014

oxidante. La oxidación el NO<sub>2</sub> ocurre igualmente en medio acuoso, tal y como se describe para el medio gaseoso<sup>641</sup>:



Vemos la disolución en imágenes comenzando por el agua regia sin HgS:



<sup>641</sup> Tsukahara, H., Ishida, T., Mayumi, M., *Gas-Phase Oxidation of Nitric Oxide: Chemical Kinetics and Rate Constant*, *Nitric Oxide*, 3, 3, 1999, Pages 191-198. doi.org/10.1006/niox.1999.0232.

Cf. Ignarro, L. J., Fukuto, J. M., Griscavage, J. M., Rogers, N. E., Byrns, R. E., *Oxidation of nitric oxide in aqueous solution to nitrite but not nitrate: comparison with enzymatically formed nitric oxide from L-arginine*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 90, 17, 1993, pp. 8103–8107. doi.org/10.1073/pnas.90.17.8103

En las dos últimas de las fotografías anteriores se aprecia el azufre flotando. He buscado una imagen donde se vea mejor y la he ampliado. A pesar de la calidad, se puede ver el color amarillo del azufre que flota.



El proceso de disolución con el burbujeo de NO deja imágenes bonitas que permiten interpretar cómo se produce desde el punto de vista mecánico, con un sube y baja continuo de grumos de HgS, que caen por gravedad y suben cuando quedan recubiertos por burbujas de gas.

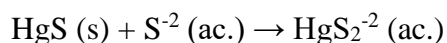






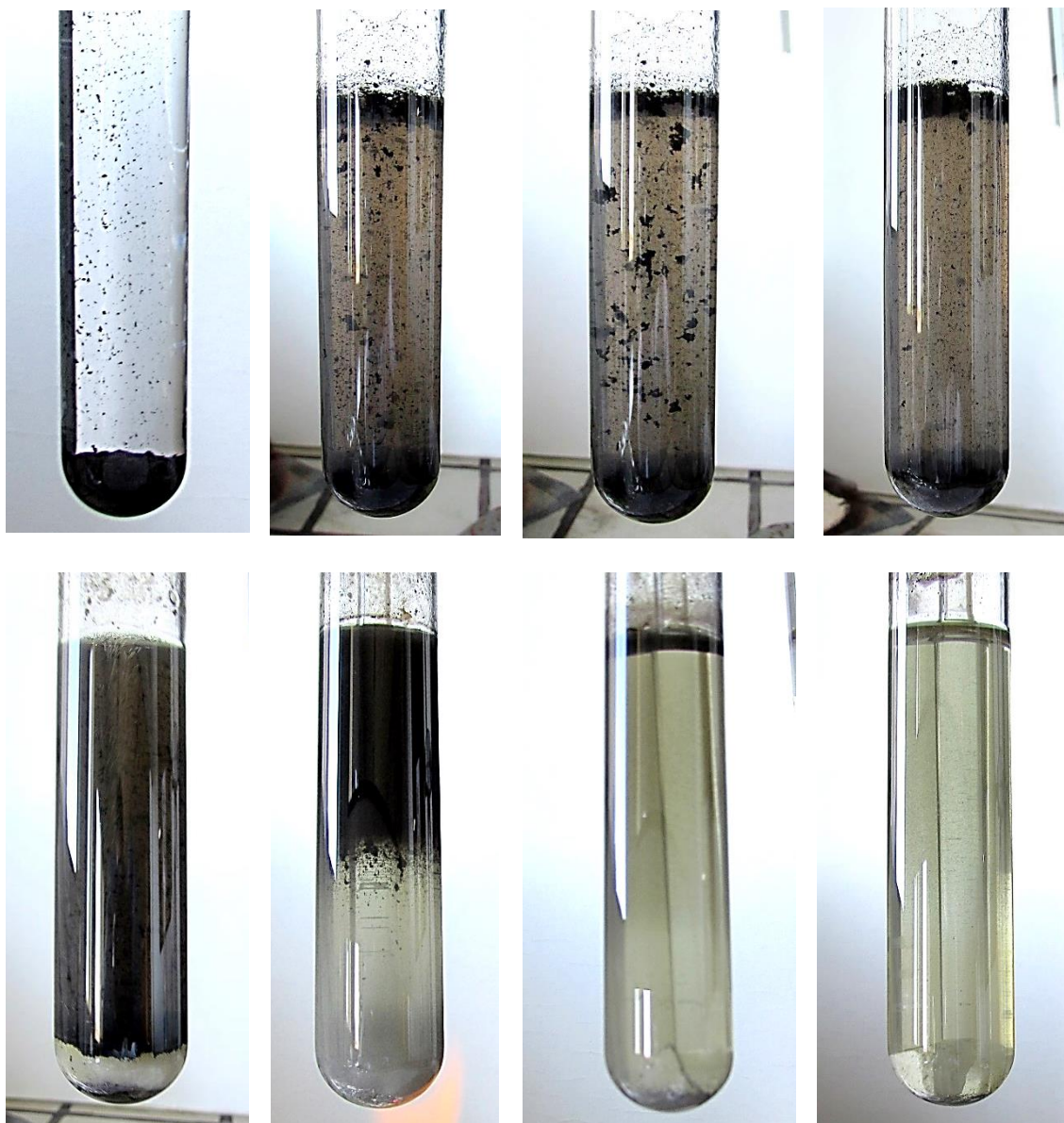
### **Disolución de metacinnabrio en una disolución alcalina con sulfuros**

La otra opción para solubilizar el HgS es atacarlo en medio alcalino en una disolución concentrada de sulfuros. Es una reacción que se produce con bastante rapidez, calentando directamente a la llama del mechero de alcohol y se forma la especie soluble de tiomercuriato  $\text{HgS}_2^{-2}$  que puede cristalizar en forma de cristales blancos bastante definidos, como veremos en el punto siguiente. Para llevar a cabo la reacción de disolución con mayor suavidad y sin eyecciones he colocado un trozo de plato poroso en el fondo, para facilitar un borboteo regular.



Al principio la disolución se colorea de un tono grisáceo que debe de corresponder a las partículas de  $\beta\text{-HgS}$  que se han vuelto más finas a medida que se han ido disolviendo, hasta que finalmente la disolución queda completamente clarificada, sin que en el fondo permanezca ya sulfuro de mercurio de color negro. Al final de la reacción queda un residuo gris claro alrededor del plato poroso que tal vez sean impurezas, o solutos que han aparecido al reducirse el volumen del disolvente, aunque por el aspecto podría incluso ser mercurio que se hubiera reducido a partir del  $\text{Hg}^{+2}$ ,

teniendo en cuenta sobre todo la facilidad con la que lo hace debido a su alto potencial redox positivo, como ya hemos visto en secciones anteriores. De entre todos los equilibrios posibles en los que participa el sulfuro, teniendo en cuenta que tiene un carácter ácido-base importante, al ser la base conjugada de un ácido débil, la especie más abundante sería el sulfuro,  $S^{2-}$ , por lo que el mercurio se encontrará como  $HgS_2^{2-}$ , si bien otras alternativas son viables a pH más bajos<sup>642</sup>.

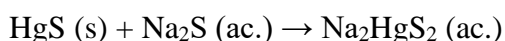


Al líquido con el precipitado le he ido añadiendo escamas de  $Na_2S$  y es entonces cuando se forma la franja negra, muy marcada, que se ve en la mitad del tubo y que se forma con la ascensión de las burbujas, que arrastran copos de  $HgS$  que suben y bajan continuamente, pero que finalmente desaparecen por completo, disueltos por el exceso de sulfuros.

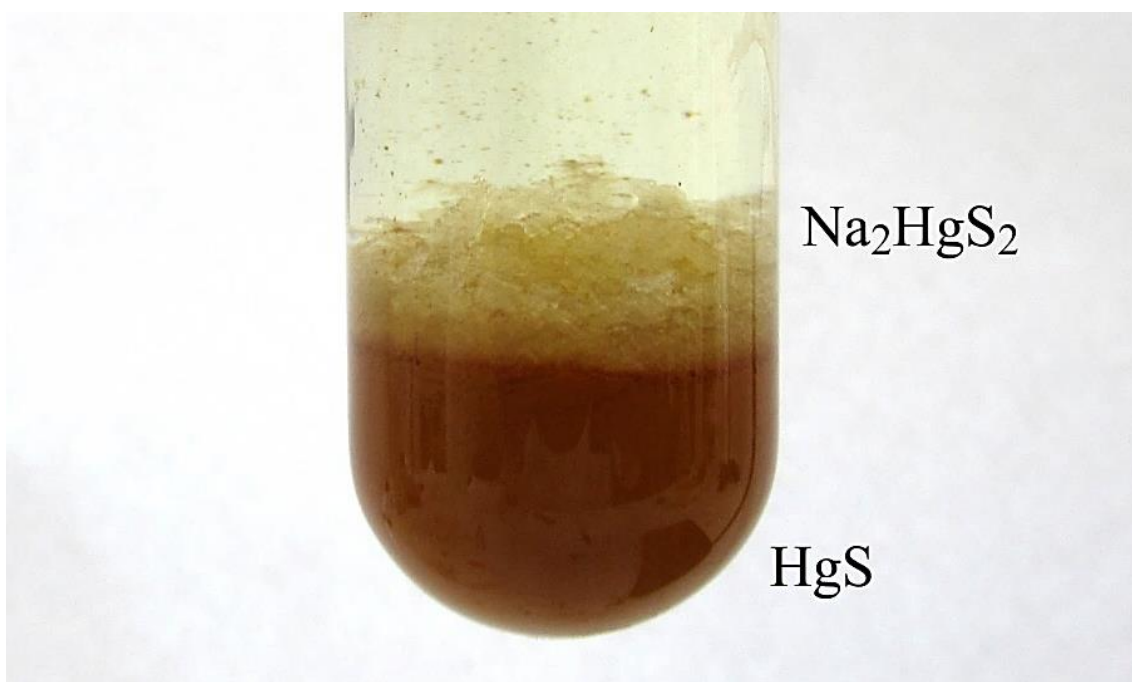
<sup>642</sup> Barnes, H.L., Romberger, S.B., Stemprok, M., *Ore solution chemistry II. Solubility of  $HgS$  in sulfide solutions*, *Economic Geology*, 62, 1967, pp. 957-982.

## Formación del tiomercuriato de sodio

La formación del  $\text{Na}_2\text{HgS}_2$  la comenté cuando, de manera accidental, se cumplieron las condiciones de su formación, una vez que dejé el precipitado de  $\text{HgS}$  en el tubo de ensayo, con las aguas madres saturadas de sulfuro. Es una de las pocas reacciones en las que participa el  $\text{HgS}$  por lo que resulta bastante interesante. El  $\text{HgS}$  se redisuelve para formar en medio básico la sal de tiomercuriato, que es un compuesto soluble que solo precipita, como ocurrió en mi caso, por evaporación del líquido de la disolución. Entonces la disolución llega a saturarse y comienza a cristalizar  $\text{Na}_2\text{HgS}_2$  que es un compuesto blanco, cuyos cristales se ven grandes y con aspecto robusto. La disolución de aguas madres contiene  $\text{Na}^{+1}$  procedente de la sosa y  $\text{S}^{-2}$  del  $\text{H}_2\text{S}$  que ha burbujeado hasta saturar la disolución de sulfuro y ha quedado en disolución como excedente. Tras evaporarse parte del líquido, como indiqué en el punto correspondiente a la formación por vía húmeda del  $\alpha\text{-HgS}$ , precipita parte del compuesto que sí es soluble. Hay que tener en cuenta que la reacción no se produce con  $\text{Hg}^{+2}$  que haya quedado en disolución, pues esta cantidad es cero, dado el valor del producto de solubilidad del sulfuro de mercurio (II), sino con el  $\text{HgS}$  sólido que está en el fondo del tubo y que se va solubilizando a medida que reacciona con el  $\text{S}^{-2}$  en disolución. La reacción, como ya vimos, es:



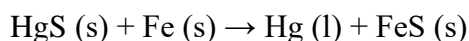
Es recomendable por tanto, si no se quiere perder el bermellón sintetizado, separar el  $\text{HgS}$  precipitado e insoluble, de sus aguas madres donde siempre quedará sulfuro en medio básico. También se puede acidificar y forzar al sulfuro a salir como  $\text{H}_2\text{S}$  gaseoso, pero hay que recordar que es tóxico y que conviene hacerlo en vitrina.



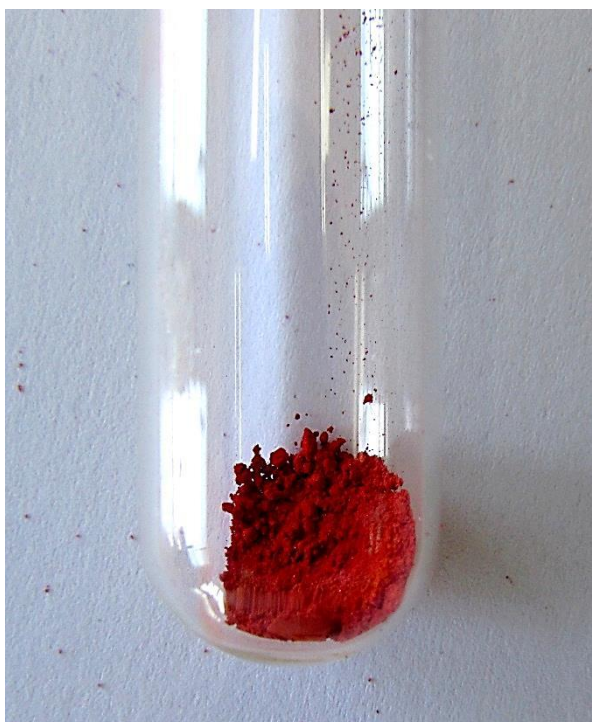
## Reacción entre HgS y Fe

La reacción de reducción del  $\text{Hg}^{+2}$  con el hierro elemental es de las más características del cinabrio, convirtiéndose en uno de los métodos más utilizados para obtener el mercurio líquido a través de la mena natural más abundante. Desde el punto de vista químico es una reacción simple de óxido reducción, que tiene la ventaja de poder llevarse a cabo a baja temperatura y tras la que el mercurio, al ser líquido y no formar amalgama alguna con el hierro, se puede separar con gran facilidad. Basta molturar el cinabrio y mezclarlo íntimamente con limaduras de hierro y calentarlo en el tubo de ensayo para ver como las paredes de vidrio se van cubriendo de una gran cantidad de gotitas de mercurio que brillan con gran intensidad.

La reacción correspondiente es una reacción del mismo estilo que la que se produce con otros compuestos, como el  $\text{O}_2$  a unos  $600^\circ\text{C}$  y el  $\text{CaO}$  <sup>643</sup>:

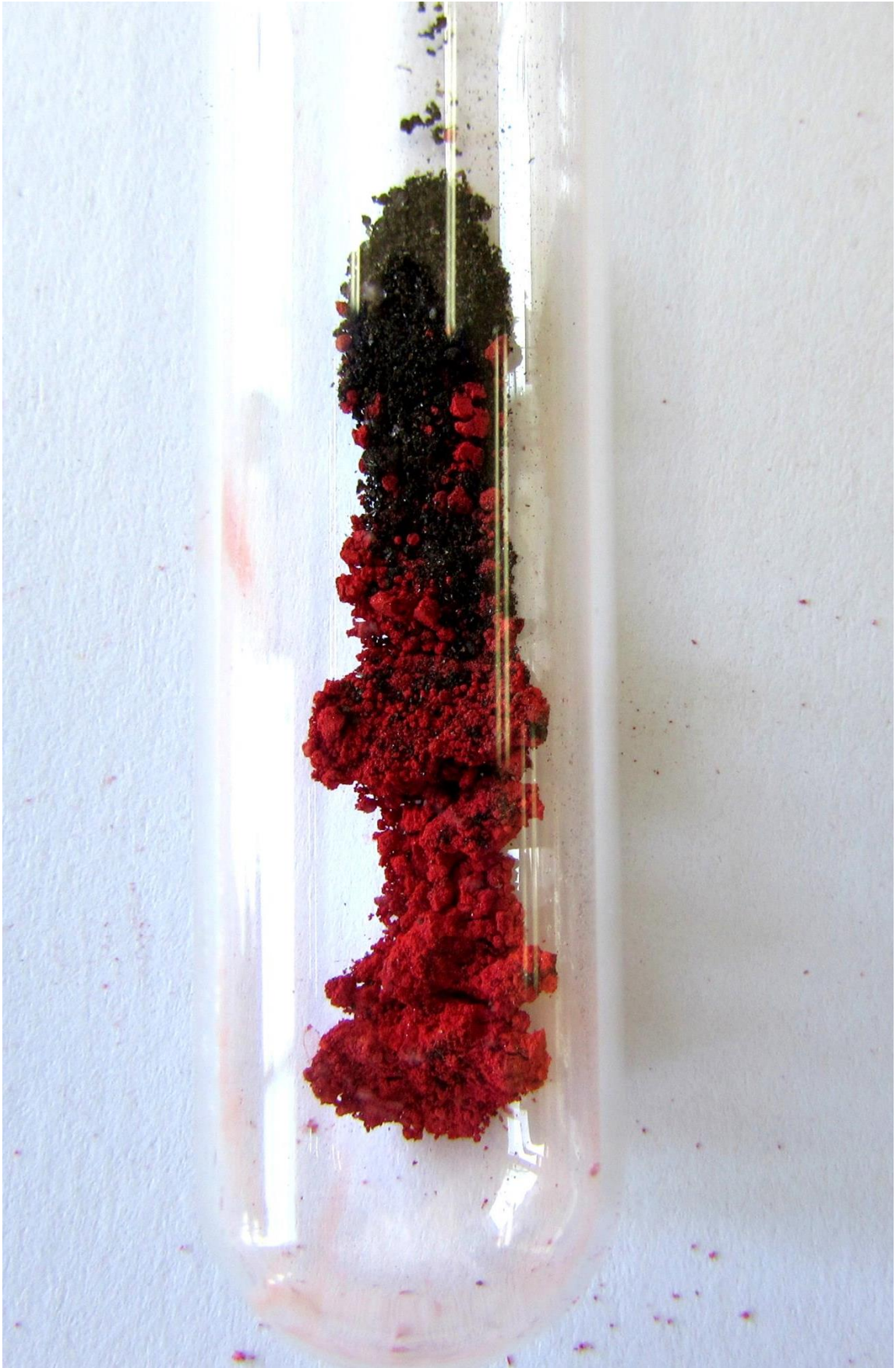


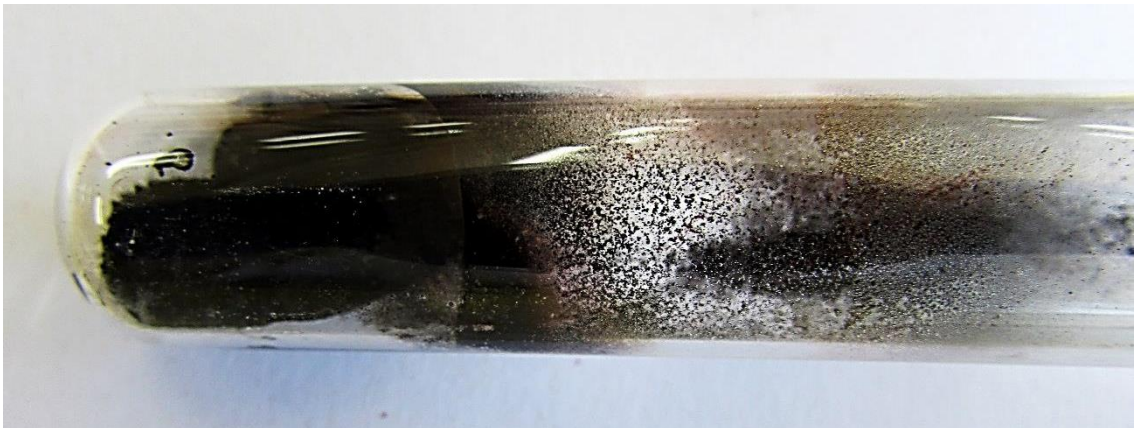
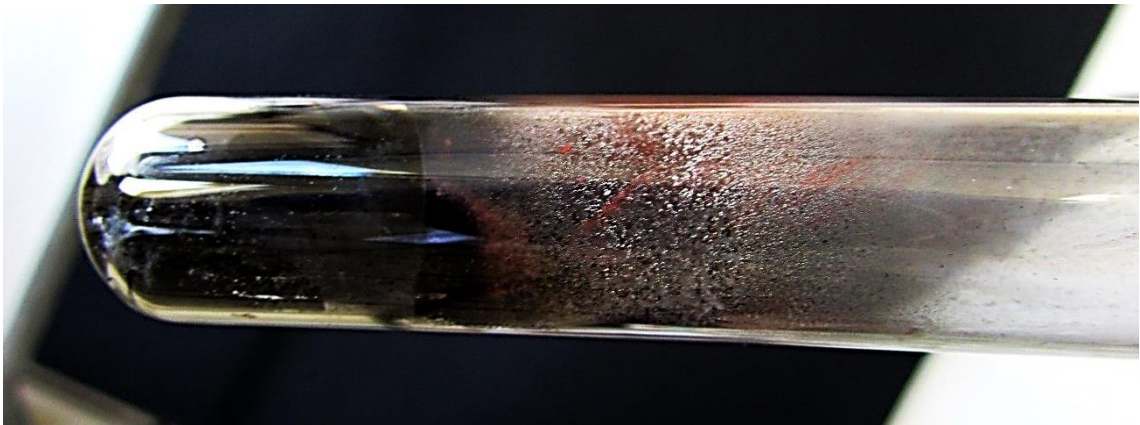
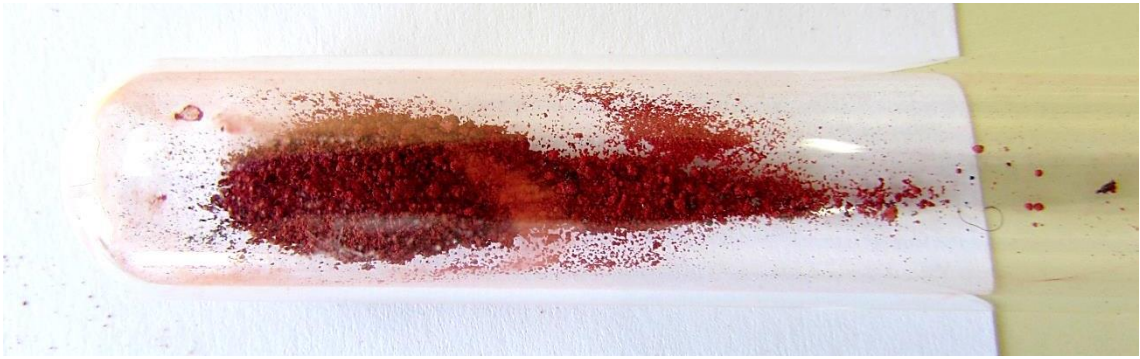
Para llevar a cabo esta reacción voy a emplear HgS adquirido en una página china. El compuesto viene ya muy bien molturado, por lo que me limito a colocarlo en el tubo de ensayo, donde lo mezclaré muy bien con limaduras de hierro lo bastante finas como para que la reacción se produzca sin problemas. Los cambios se ven desde los primeros instantes del calentamiento. La mezcla se oscurece y sobre las paredes de vidrio aparecen muchos puntos brillantes del mercurio recién formado, que incluso deja una pátina muy visible en el mismo fondo del tubo de ensayo, precisamente en el lugar donde se acomoda la mezcla.



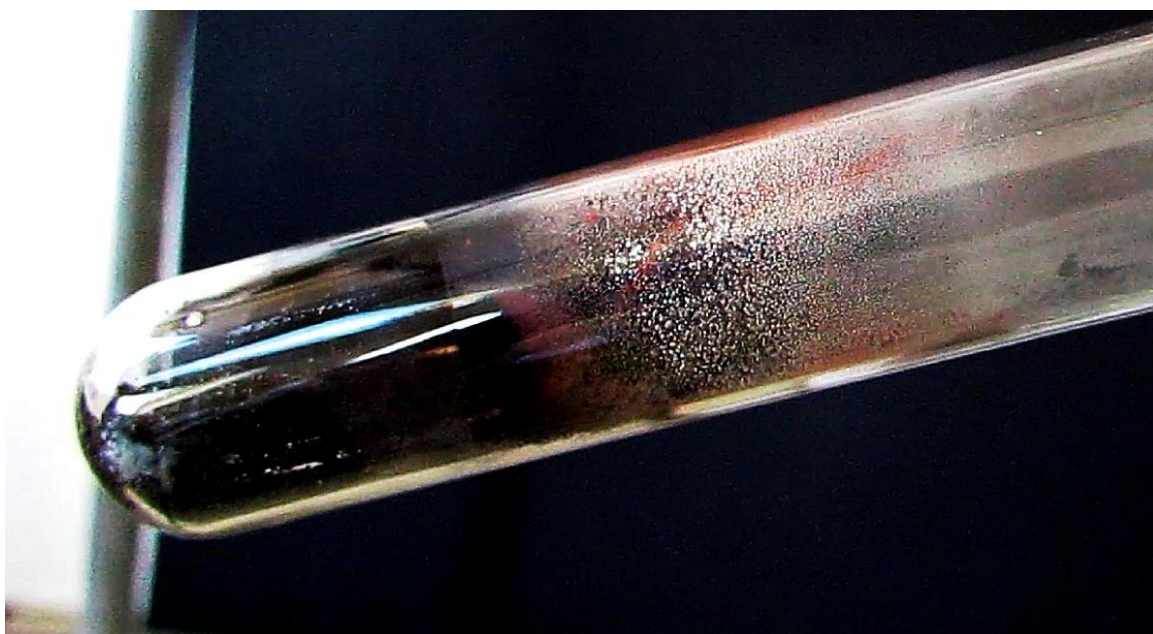
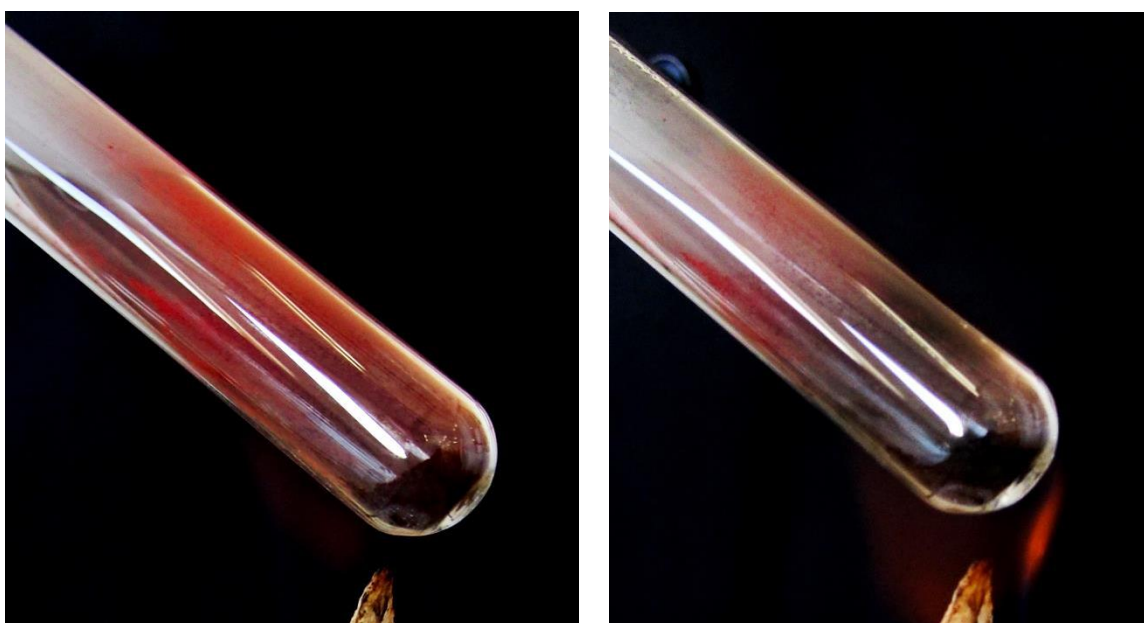
La mezcla acaba tornándose completamente negra, tal y como se espera que ocurra por la presencia del sulfuro de hierro (II). En la página siguiente es interesante remarcar el contraste tan llamativo que se produce entre el HgS rojo y las limaduras de hierro que, debido a una pátina oscura de óxido, presentan un tono prácticamente negro. A pesar de ello cuando agito la mezcla para que sea lo más homogénea posible, el resultado es prácticamente rojo, por el hecho de que el HgS es purulento y recubre perfectamente los gránulos del hierro, haciéndolos prácticamente desaparecer de la vista. Vemos imágenes de los estadios del tubo antes de ver las del proceso.

<sup>643</sup> Greenwood, N.N., Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, 1990, p. 1399.





Como se deduce de la última fotografía de la serie de la página anterior, si se calienta demasiado el tubo, el mercurio acaba evaporándose y desapareciendo, algo que se ve particularmente bien en la pátina especular que en la tercera imagen cubre el interior del tubo. Esa pátina se forma a medida que se reduce el  $\text{Hg}^{+2}$ , a modo de «espejo de plata», donde el mercurio metálico se queda adherido al vidrio de forma bastante estable, algo semejante a lo que se da con muchos otros metales, cuando se reducen en un medio acuoso. El calor hace que el mercurio se evapore y se adhiera en la parte superior del tubo, donde la temperatura es mucho más baja. Vemos ahora las fotos del proceso prestando particular atención a las gotitas de mercurio que se van distribuyendo alrededor del primer tercio del tubo. He usado un tubo de ensayo particularmente largo con la idea de que el mercurio se licue en la parte superior, y no se escape así de su interior.





## ELABORACIÓN DE PINTURA ROJA SEGÚN UNA RECETA MEDIEVAL

### Introducción

Para concluir este tema correspondiente al cinabrio y su química, voy a elaborar una receta de pintura roja realizada a partir de polvo de cinabrio, siguiendo la receta de un manuscrito medieval que reproduce de forma más o menos típica lo que indican la mayoría de las recetas para ese mismo fin. En este caso el protocolo lo he tomado de la receta 224 del llamado *Manuscrito Boloñés*, un compendio de gran interés en el que se narran métodos para la preparación de un sinfín de productos de droguería<sup>644</sup>.

En este caso, la receta indica que se molture en seco la piedra de cinabrio o el bermellón artificial sobre un mortero de pórfido o de mármol, y que posteriormente se repita el proceso con agua limpia, o con lo que parece ser una disolución fuertemente alcalina que el texto describe por medio de la palabra *ley*, que a partir de los textos de *The London Medical Dictionary* podemos identificar inequívocamente como tal<sup>645</sup>, relacionado con el *potash* de las disoluciones acuosas hechas con cenizas de plantas o de madera. En este último caso se habrá de lavar después con agua pura hasta que se elimine la basicidad del pigmento, para dejarlo secar y volver a lavarlo, esta vez con agua caliente, para posteriormente dejarlo secar tras eliminar el agua con las posibles impurezas disueltas. Solo entonces, una vez que el polvo de cinabrio se haya lavado y purificado de ese modo, se añade a clara de huevo que habrá sido preparada con azafrán

---

<sup>644</sup> Merrifield, M. P., *Original Treatises, dated from the XII<sup>th</sup> to XVIII<sup>th</sup> centuries, on the Arts of Painting*, Volumen 2, J. Murray, Londres, 1849, p. 500.

[https://books.google.es/books?id=44RAAAAAYAAJ&hl=es&source=gbs\\_navlinks\\_s](https://books.google.es/books?id=44RAAAAAYAAJ&hl=es&source=gbs_navlinks_s)

<sup>645</sup> Parr, B., *The London Medical Dictionary*, Volumen 1, Editores J. Johnson et al., Londres, 1809, p. 447.



y con una ramita arrancada de una higuera crecida. Para cumplir esta instrucción lo que he hecho es añadir el azafrán a la clara de un solo huevo y mezclarlo bien usando para ello una rama pequeña de higuera a la que he machacado el extremo de manera que la savia entre en contacto con la mezcla del pigmento y la clara. A partir de ahí solo hay que agitar la mezcla hasta que la consistencia sea la adecuada para poder ser aplicada mediante un pincel, aunque yo lo voy a hacer mediante una pequeña espátula.

### **Preparación del polvo de cinabrio**

Para llevar a cabo esta experiencia voy a utilizar no solo cinabrio que yo mismo voy a machacar en el mortero, sino también su variante sintética, el bermellón comprado en China y adicionalmente haré lo mismo con la sangre de dragón y el óxido de hierro. La idea es ver las diferencias entre estos pigmentos, particularmente entre los diferentes colores resultantes.

El apéndice inferior de este ejemplar de cinabrio es el trozo que voy a moler en el mortero de cerámica, como si fuera de mármol o de pórfido, dado que no va a contaminar al pigmento con ningún color ajeno. Al moler el mineral se aprecia su escasa dureza y su fragilidad, ya que cede fácilmente bajo la maja de vidrio que he empleado. Me ha llamado la atención por su color brillante, lleno de pequeños puntos que en su interior brillan como espejuelos de mica, cuya naturaleza que no tengo clara, aunque podría tratarse de cristales diminutos de cinabrio. No obstante dudo que sea eso ya que el brillo dista mucho del esperado.

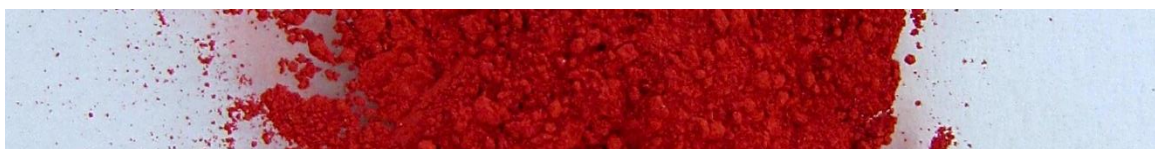


Aunque el color obtenido en seco es más oscuro que el del bermellón comprado, cuando he elaborado la pintura con la yema de huevo, el color correspondiente a la ténpera de cinabrio natural es mucho más intenso y saturado en rojo sangre que el de la ténpera elaborada con el bermellón. Además, tras aplicarla al papel y secarse, el color de la pintura hecha con el bermellón, se apaga, y adquiere una tonalidad oscura, alcanzando un tono corinto que está muy lejos del color rojo que sí mantiene el pigmento hecho con el polvo de cinabrio natural. No sé si es algo habitual o simplemente es consecuencia de haber comprado un bermellón que quizás no estuviese completamente puro y llevase algún aditivo orgánico que sirviese para adulterar su color. No obstante, el color en húmedo de la ténpera del bermellón es también rojo

intenso, como veremos, y tiene una gran saturación, buena textura y aplicabilidad. La mayor diferencia entre ambas témperas se dará en las tonalidades finales, una vez aplicadas sobre papel de acuarela, tras el secado.



En esta imagen de la derecha se muestra el polvo de cinabrio que acabo de molturar. Es solo una pequeña cantidad procedente del mineral pero se ve que el color es algo más apagado que el del bermellón comprado. No hay que olvidar que el tamaño de partícula influye mucho a la hora de reflejar el color que finalmente registramos con nuestros ojos y que eso influye cuando, como en nuestro caso, uno de los pigmentos es finísimo polvo industrial.



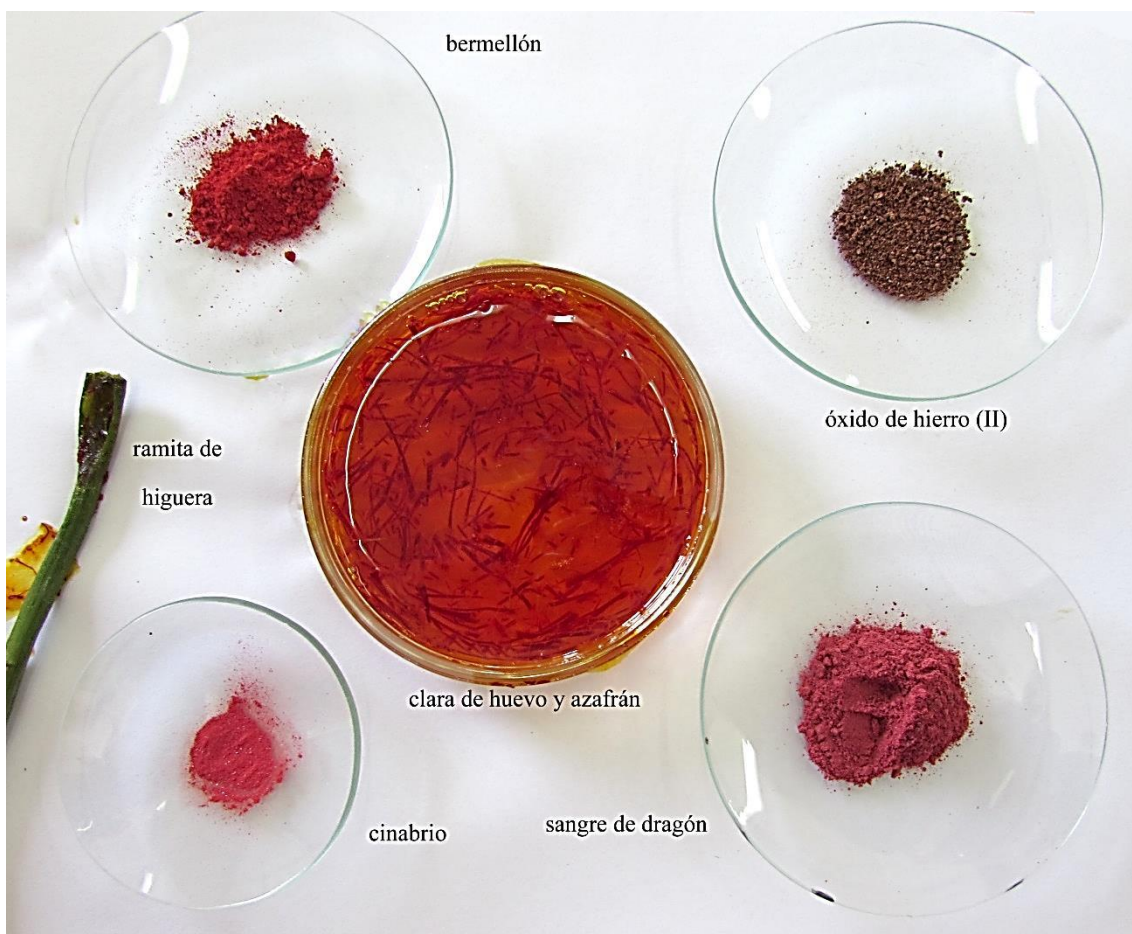
Para elaborar la témpera se utilizaba la clara de huevo como aglutinante, que además de dispersar el compuesto químico en su interior, lo fijaba fuertemente al papel, impidiendo que posteriormente se desprendiese, suministrando a su vez transparencia y brillo a la pintura<sup>646</sup>. En el temple se ha usado históricamente tanto la clara del huevo, como es el caso que nos ocupa, como principalmente su yema. Al añadir azafrán a la clara se forma un medio de color amarillo anaranjado que resulta ideal para realizar pintura de la paleta del rojo. La ramita de higuera aporta su savia al preparado, una savia cuya función ha sido tradicionalmente discutida, sin que se haya considerado esencial, por lo que la mayoría de los que fabrican esta pintura la obvian sin que ello repercuta negativamente en el pigmento. Según algunos sirve para preservar la pintura, a causa de su actividad enzimática, además de hacer que la pintura sea más flexible y resistente<sup>647</sup>.



<sup>646</sup> <http://tesauros.mecd.es/tesauros/tecnicas/1038720.html>.

<sup>647</sup> Mayer, R., *Materiales y técnicas del arte*, Blume, Madrid, 1993, p. 288.

Tras mezclar el clara del huevo con el azafrán se debe filtrar, aunque yo he preferido preparar las pinturas recogiendo con una cucharilla el líquido sin los estambres de azafrán.



La mezcla de clara de huevo y azafrán se colorea de un tono naranja intenso y tiene una textura untuosa, densa, que se coge con dificultad para realizar la mezcla con los diferentes pigmentos. Con una espátula de cazoleta fui tomando pequeñas cantidades, cuidando de que no hubiese ningún estambre, y fui mezclándolas con los diferentes pigmentos, que reaccionaron de manera muy diversa en lo que a textura y color se refiere.

De entre todos los pigmentos elaborados, los del sulfuro de mercurio son los que ligan mejor con la clara del huevo, generando pinturas suaves, muy homogéneas y sin grumos, como se puede ver en las imágenes. En cambio la sangre de dragón adquiere una estructura arenosa, que mezcla con dificultad, cambiando de color de forma casi abrupta, al principio de un tono rojo vino hasta permanecer, una vez seco, con una coloración pardo rojiza. Su textura es muy atractiva para la pintura, aunque es más difícil de aplicar y de controlar con la espátula. En lo que se refiere al óxido de hierro, los granos son demasiado gruesos, y eso se nota en el deficiente resultado final. En las siguientes imágenes, podemos ver la elaboración de la pintura de bermellón.

El color del pigmento es extraordinariamente brillante y vivo, pero se apaga nada más secarse, adquiriendo una tonalidad corinta.



En cambio el color rosáceo del cinabrio en polvo se convierte en un color rojo sangre que se mantiene también en el papel, tras aplicarlo con la espátula y secarse. Al igual que el bermellón, liga perfectamente con la clara del huevo, sin formar grumos ni granularse. La pintura que forma se puede aplicar perfectamente y merece la pena comprobar el contraste que tiene, una vez seca, con la anterior. Por el contrario, la sangre de dragón se transforma, poco apta para usarse como pintura, aunque la textura es atractiva según lo que se quiera hacer.

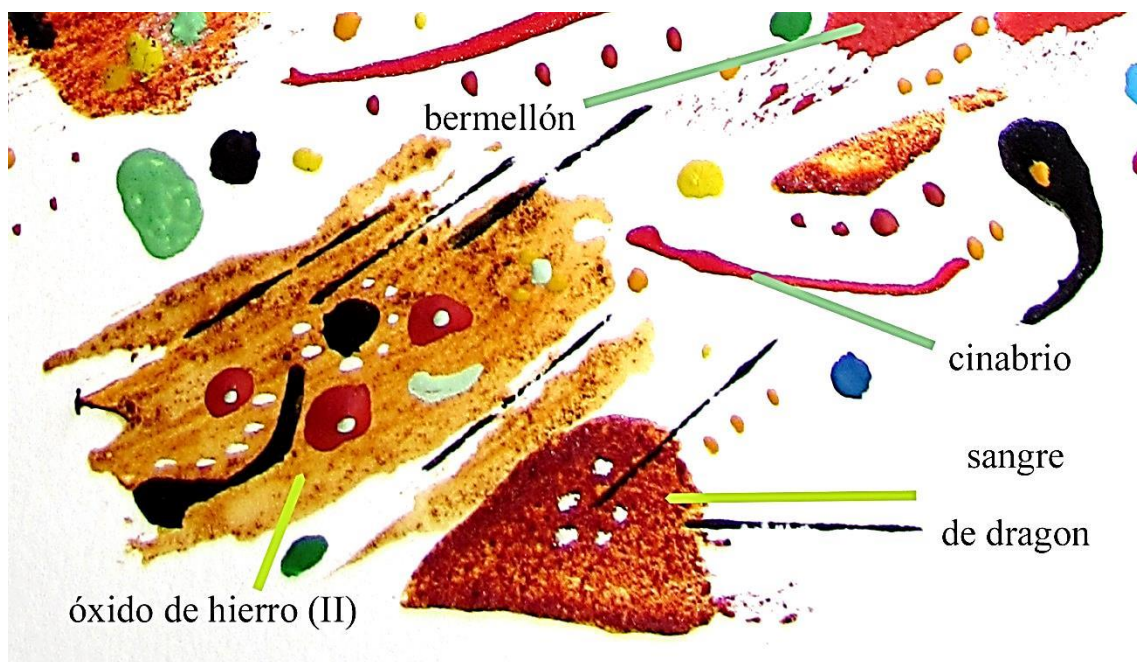


Aquí coloco algunos ejemplos de la sangre de dragón:





En las siguientes imágenes he tratado de ilustrar cómo quedan los pigmentos tras secarse. En algunos casos el cambio es verdaderamente sorprendente, siendo la pintura de cinabrio la que menos ha variado tras el secado. La pintura que he realizado no va más allá de ser parte de una diversión a la que le dedico menos tiempo del que me gustaría.

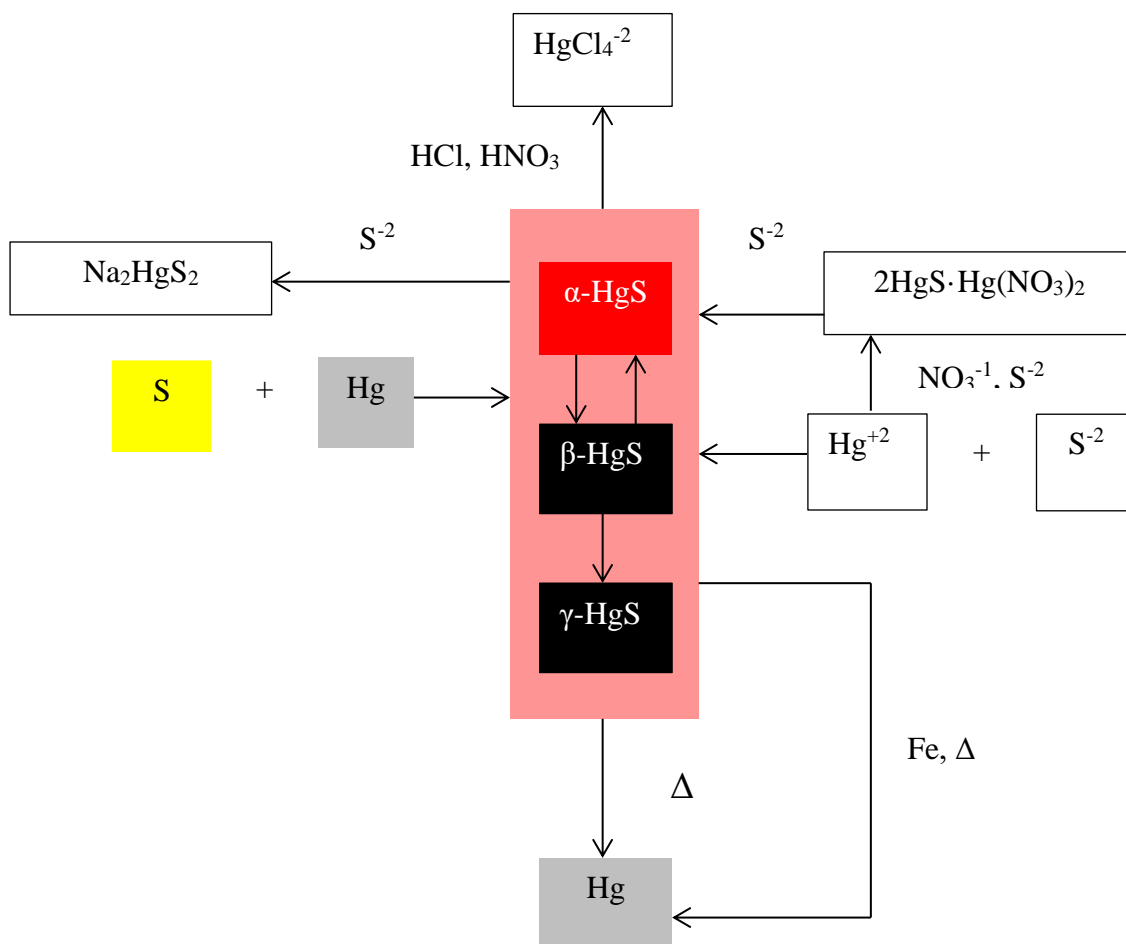






## CONCLUSIONES

Como hemos visto a lo largo de todo este largo capítulo, el cinabrio es un mineral que ha formado parte de la evolución cultural humana en prácticamente todas sus dimensiones. Al margen de ser la principal, e incluso podría decirse que la única, mena explotable de un metal tan conocido por todos como es el mercurio, el cinabrio participa a su vez de parte de la simbología del metal líquido, tan llena de hermetismo, y tan vinculada a esa búsqueda tan humana que es el logro de la inmortalidad, o al menos, la demora en lo posible de la muerte. Y además de ello, el cinabrio mantiene su propio mundo de alegorías, basadas en el color que le caracteriza y que es tan parecido al de la sangre recién manada, a veces ennegreciéndose como ella, con el transcurso del tiempo, un fenómeno que refuerza los vínculos del pigmento con la esencia de la vida que habría de ir escondida en la rojez de la sangre, el fluido vital por excelencia. Su color inigualable lo ha convertido en uno de esos pocos pigmentos que ha acompañado al hombre desde los albores de su existencia, en el arte, desde los tiempos prehistóricos en los que ya servía para realzar el carácter suntuoso de un enterramiento, hasta prácticamente hoy día, cuando todavía se puede cubrir un lienzo con su pigmento, dispersado en óleo. No debe sorprender que yo le haya querido dedicar una buena parte de este libro al mineral, porque sin el concurso del cinabrio, difícilmente podemos tener una visión general y completa de la química básica del mercurio.



## BIBLIOGRAFÍA

- Alcalde, M.T., La tradición ayurvédica, *Offarm*, 25,9, 2006.
- Alzate-Echeverri, A.M., La chicha: entre bálsamo y veneno, *Revista Historia y Sociedad*, 12, Medellín, 2006.
- Argote, D.L., et al., *Cinnabar, hematite and gypsum presence in mural paintings in Teotihuacan, Mexico*, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 32, 2020.
- Bailar, J.C., Moeller, T., Kleinberg, J., *Química Básica*, Editorial Alhambra, Madrid, 1968.
- Ballirano, P., Botticelli, M., Maras, A., *Thermal behaviour of cinnabar,  $\alpha$ -HgS, and the kinetics of the  $\beta$ -HgS (metacinnabar)  $\rightarrow$   $\alpha$ -HgS conversión at room temperatura*, *Eur. J. Mineral*, 25, 2013.
- Barnes, H.L., Romberger, S.B., Stempok, M., *Ore solution chemistry II. Solubility of HgS in sulfide solutions*, *Economic Geology*, 62, 1967.
- Billinge, R., et al., *The Materials and Technique of Five Paintings by Rogier van der Weyden and his Workshop*, *National Gallery Technical Bulletin*, 18, 1997.
- Blanco Cesteros, M., Los Hermeneumata de PGM/PDM XII (=GEMF 15): la Drekapotheke mágica a examen, *Estudios griegos e indoeuropeos*, 30, 2020.
- Brittenham, C., "Three reds. *Cochineal, Hematite, and Cinnabar in the Pre-Hispanic Mesoamerican World*" in *A Red Like No Other: How Cochineal Colored the World*, *Museum of International Folk Art and Scala Publishers*, 2015.
- Bueno-Ramírez, P., Barroso-Bermejo, R., de Balbín-Behrmann, R., *Funerary red (cinnabar versus ochre) and megalithic rituals in the central Iberian peninsula*, *Bulletin de la Société préhistorique française*, 116, 1, 2019.
- Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J., *Química Analítica Cualitativa*, Paraninfo, 1992.
- Caperton Morton, M., *The long legacy of Peru's "Mines of Death"*, *Earth. The Science Behind the Headlines*, 2012.
- Carter, T., *Cinnabar and the Cyclades: Body Modification and Political Structure in the Late EB I Southern Aegean*, *International Symposium The Aegean in the Neolithic, Chalcolithic and the Early Bronze Age*, Urla-İzmir (Turquía), 1997.
- Cayetano Terrel, P., *Tecnologías para la recuperación de agua contaminada con metales pesados: plomo, cadmio, mercurio y arsénico*, *Boletín Tecnológico*, 3, Lima, 2019.
- Chiriu, D., Pala, M., Pisu, F.A., Cappellini, G., Ricci, P.C., Carbonaro, C.M., *Time through colors: A kinetic model of red vermilion darkening from Raman spectra*, *Dyes and Pigments*, 184, 2021.
- Chowdry, A., *More than the color red: the unspoken symbolism of Cinnabar pigment in Indian painting*, *International conference on Visions of enchantment: Occultism, Spirituality & Visual Culture*, University of Cambridge, March 2014.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Química Inorgánica Avanzada*, Editorial Limusa, México, 1990.
- Denney, J., "Longevity in Chinese Art.", *Heilbrunn Timeline of Art History*, New York: *The Metropolitan Museum of Art*, 2000.

- Dickson, F.W., Tunell, G., *The stability relations of cinnabar and metacinnabar*, *Journal of the mineralogical society of America*, 44, 5, 1959.
- Echard, J. et al., *The Nature of the Extraordinary Finish of Stradivari's Instruments*, *Angewandte Chemie*, 49, 1, 2009.
- Foroulis, Z.A., *Kinetics and mechanism of the reaction of iron with sulfur vapor in the temperature range of 250 to 500°C*, *Materials and Corrosion*, 29, 6, 1978.
- Fukuda, N., Takaoka, M., *Mercury sulfide formation process under mechanochemical reaction using a planetary ball mill*, *Journal of Hazardous Materials*, 276C, 2014.
- Garcia-Moreno, R., Thomas, N., «Cinnabar or Vermilion?», in Kroustallis S., Townsend J. H., Cenalmor Bruquetas E., Stijnman A., San Andres Moya M., ed., *Art Technology: Source and methods, Proceedings of the Second Symposium of the Art Technological Source Research study group*, Londres, Archetype publications, 2008.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, 1990.
- Guanghua Liu, *Chinese cinnabar*, *The Mineralogical Record*, 36,1, 2005.
- Habashi, F., "Mercury Production" en *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Segunda Edición, Elsevier, 2001.
- Ignarro, L. J., Fukuto, J. M., Griscavage, J. M., Rogers, N. E., Byrns, R. E., *Oxidation of nitric oxide in aqueous solution to nitrite but not nitrate: comparison with enzymatically formed nitric oxide from L-arginine*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 90, 17, 1993.
- Khedekar SB, Bedarkar P, Prajapati P., *Physicochemical characterization of Shadguna Balijarita Makaradhwaaja: A preliminary study*, *Ayu*, 37, 3-4, 2016.
- Kirby, J. Spring, M., Higgitt, C., *The Technology of Red Lake Pigment Manufacture: Study of the Dyestuff Substrate*, *National Gallery Technical Bulletin*, 26, 2005.
- Knipe, P., Eremin, K., Walton, M. et al., *Materials and techniques of Islamic manuscripts*, *Herit Sci*, 6, 55, 2018.
- Klepp, K., Prager, K., *Na<sub>2</sub>HgS<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>HgS<sub>2</sub>, zwei Thiomercurate mit isolierten Anionen/Na<sub>2</sub>HgS<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>HgS<sub>2</sub>, Two Thiomercurates with Discrete Anions*, *Zeitschrift für Naturforschung B*. 47, 4, 1992.
- Leckey, J. H., Nulf, L .E., *Thermal decomposition of mercuric sulfide*, U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information, 1994.
- Leonida, M.D., *The Materials and Craft of Early Iconographers*, Springer, 2014.
- Liu, J., Dongfang, S., *Early Buddhism and Taoism in China (A.D. 65-420)*, *Buddhist-Christian Studies*, 12, 1992.
- 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)*, 233(7), 2008.
- López, F.A., Alguacil, F.J., Roman, C.P., Tayibi, H., López-Delgado, A., *Disposal of elemental mercury via sulphur reaction by milling*, *1<sup>st</sup> International Conference on Hazardous Waste Management*, Chaina, 2008.
- López-Padilla, J.A., de Miguel Ibáñez., M<sup>a</sup>.P., Arnay de la Rosa, M., *Ocre y cinabrio en el registro funerario de El Argar*, *Trabajos de Prehistoria*, 69, 2, 2012.
- Lothrop, S.K., *Peruvian Pacchas and keros*, *American Antiquity*, 21,3, 1956.

- Magkanas, G., Bagán, H., García, J.F., Estudio de las miniaturas y del texto del *Liber Feudorum Maior*, Universidad de Barcelona, 2018.
- Mahdihassan, S., *History of cinnabar as drug, the natural substance and the synthetic product*, *Indian Journal of History of Sciences*, 22, 1, 1987.
- Mahdihassan, S., *A critical appreciation of the exposition of Alchemy by Ibn Khaldun*, *Bulletin of the Indian Institute of History of Medicine*, XV, 1985.
- Martín Porrás, B., El segundo estilo pompeyano. Aproximación a sus sistemas de perspectiva, *Potestas Revista del Grupo Europeo de Investigación histórica Religión poder y monarquía* 9, 9, 2016.
- Martínez-Troya, D., Cuatro prácticas de Química recreativa del mercurio: La serpiente de Faraón, El fulminato de mercurio, El corazón de mercurio y la Amalgama de mercurio-aluminio, *Revista Bórax*, 4 (1), 2021.
- Martínez-Troya, D., Los óxidos del mercurio como una curiosidad inadecuada para las enseñanzas medias, *Revista Bórax*, 4 (1), 2021.
- Mayer, R., *Materiales y técnicas del arte*, Blume, Madrid, 1993.
- McCormack, J., *The darkening of cinnabar in sunlight*, *Miner. Deposita*, 35, 2000.
- McPherson, W., *Laboratory manual*, Ginn and Company, Boston, 1913.
- Melo, M.J., Miguel, C., *The making of vermilion in medieval Europe: historically accurate reconstructions from The book on how to make colours*, *Fatto D'Archimia, History and Identification of artificial pigments*, 2018.
- Merrifield, M. P., *Original Treatises, dated from the XII<sup>th</sup> to XVIII<sup>th</sup> centuries, on the Arts of Painting*, Volumen 2, J. Murray, Londres, 1849.
- Mielke, D.P., La policromía de la escultura ibérica, *Madrider Mitteilungen*, 52, 2011.
- Miguel, C., Pinto, J.V., Clarke, M., Melo, M.J., *The alchemy of red mercury sulphide: The production of vermilion for medieval art*, *Dyes and Pigments*, 102, 2014.
- Miksic, J.N., *Singapore & the Silk Road of the sea 1300-1800*, NUS Press, Singapore, 2013.
- Mora, P., Mora, L., Philippot, P., *La conservazione delle pitture murali*, Editrice Compositori, Milán, 1999.
- Moroianu, C., *Considerații etimologice la numele de culori. Alb și negru*, Anales de la universidad „Dunărea de Jos” de Galați, Fascicula XXIV. Lexic comun / lexic specializat, III (1), 2010.
- Mousavi, A., *How aqua regia overcomes the chemical inertness of cinnabar: a thermodynamic analysis in light of long-term knowledge about a reaction that has been of interest for centuries*, *Reviews in Inorganic Chemistry*, 39, 4, 2019.
- Nastova, I. et al., *Spectroscopic analysis of pigments and inks in manuscripts. III. Old-Slavonic manuscripts with multicolored rubication*, *Vibrational Spectroscopy*, 78, 2015.
- Needhan, J., *Science and Civilisation in China (vol. 5), Chemistry and Chemical Technology*, Cambridge University Press, Cambridge, 1976.
- Neiman, M.K., Balonis, M., Kakoulli, I., *Cinnabar alteration in archaeological Wall paintings: an experimental and theoretical approach*, *Applied Physics A*, 121, 3, 2015.
- Nicholls Holmes, H., *Qualitative Analysis, a Brief Outline*, Macmillan, 1945.

- Nöller, R., *Cinnabar reviewed: characterization of the red pigment and its reactions*, *Studies in Conservation*, 0, 0, 2013.
- Parr, B., *The London Medical Dictionary*, Volumen 1, Editores J. Johnson et al., Londres, 1809.
- Patnaik, P., *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, edición pdf, 2003.
- Pérez-Pariente, J., *La alquimia*, CSIC, Madrid, 2016.
- Phillips, H. O., Kraus, K. A., *Reaction of cadmium sulfide with copper (II), mercury (II) and silver (I)*, *Journal of the American Chemical Society*, 85, 486, 1963.
- Pinkus, K., *Alquímica mercury: A theory of ambivalence*, *Stanford University Press*, Stanford, 2010.
- Pradell, T. et al, *Role of Cinnabar in Luster Production*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 6, 2004.
- Priesner, C., Figala, K., *Alquimia*, Herder, 2ª edición, Barcelona, 2021.
- Priyadarajan, R., *Origin and tradition of Alchemy*, *Indian National Science Academy*, 2, 1, 1967.
- Sechi Mestica, G., *Diccionario Akal de Mitología Universal*, Akal, 2007.
- Spangenberg, J., Lavrič, J.V., Meisser, N., Serneels, V., *Sulfur isotope analysis of cinnabar from Roman wall paintings by elemental analysis/isotope ratio mass spectrometry – tracking the origin of archaeological red pigments and their authenticity*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24, 16, 2010.
- Spindler, E., *The Story of Cinnabar and Vermilion (HgS) at The Met*, Metropolitan Museum of New York, online paper, 2018.
- Strahan, D., Tsukada, M., *Measuring mercury emissions from cinnabar lacquer objects*, *Studies in Conservation*, 61, 2016.
- Terrapon, V., Béarat, H., *A study of cinnabar blackening: new approach and treatment perspective*, Séptima Conferencia sobre Ciencia y Tecnología en Arqueología y Conservación, Petra, 2010.
- Trinquier, J., *Cinnabaris et «sang-dragon» entre mineral, végétal et animal*, *Cahier des Thèmes transversaux ArScAn*, XI, 2011-2012.
- Tsukahara, H., Ishida, T., Mayumi, M., *Gas-Phase Oxidation of Nitric Oxide: Chemical Kinetics and Rate Constant*, *Nitric Oxide*, 3, 3, 1999.
- Turkevich, J., Garton, G., Stevenson, P.C., *The color of colloidal gold*, *Journal of Colloid Science*, 9, 1, 1954.
- Úbeda de los Cobos, A., *Luca Giordano en el Museo Nacional del Prado: catálogo razonado*, Madrid, Museo Nacional del Prado, 2017.
- Vázquez de Ágredos Pascual, Mª L., *Los colores y las técnicas de la pintura mural maya*, *Anales del Museo de América*, 15, 2007.
- Velebil, D., Zachariáš, J., *Fluid inclusion study of the Horní Luby cinnabar deposit, Saxothuringian Zone, Bohemian Massif: clues for the metamorphic remobilization of mercury*, *Journal of Geosciences*, 58, 2013.
- Villars, P., Cenzual, K., Glayshevskii, R., *Handbook of Inorganic Substances*, De Gruyter, 2014.
- Vornicu, N., Melniciuc-Puica, N., Ardelean, E., *Red Pigments Used for Writing and Illuminating Manuscripts*, *Scientific Annals of the Alexandru Ioan Cuza University*, 1, 2013.

- Xinzhong Yao, *El confucianismo*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.

#### OTROS DOCUMENTOS DE INTERÉS

- Department of Asian Art. "*Lacquerware of East Asia.*" In *Heilbrunn Timeline of Art History*, New York: *The Metropolitan Museum of Art*, 2000.
- Sobre pigmentos: <https://colourlex.com/project/vermilion/>
- Para Qin: [https://www.metmuseum.org/toah/hd/qind/hd\\_qind.htm](https://www.metmuseum.org/toah/hd/qind/hd_qind.htm)
- Para Han: [https://www.metmuseum.org/toah/hd/hand/hd\\_hand.htm](https://www.metmuseum.org/toah/hd/hand/hd_hand.htm)
- <http://tesauros.mecd.es/tesauros/tecnicas/1038720.html>.

## 14. RECUPERACIÓN Y LIMPIEZA DEL MERCURIO

### INTRODUCCIÓN<sup>648</sup>

A pesar de los esfuerzos por parte de las autoridades para eliminar el mercurio y los instrumentos de mercurio de nuestro entorno, hay lugares donde el mercurio sigue presente. Un ejemplo cercano es el de nuestros laboratorios de enseñanzas medias donde suelen encontrarse viejos barómetros de mercurio cuyos ajustes de goma o de resina se han deteriorado con el paso del tiempo, dejando que el metal se vaya liberando a la atmósfera lentamente, con la peligrosidad a medio y largo plazo derivada de ello. En este sentido, aquí propongo un protocolo adecuado para recuperar el mercurio de tales aparatos, limpiarlo y, llegado el caso, destilarlo para posteriormente encerrarlo herméticamente y poder usarlo más adelante en algunas experiencias inocuas, como la curiosa sensación de pesantez que causa en cualquier persona que sostenga un pequeño recipiente lleno de este metal líquido. Todo el mercurio que he empleado a lo largo de los experimentos de este libro, procede de mercurio que estaba almacenado en barómetros viejos, cuyas juntas de goma había que cambiar al estar muy deterioradas.

Además de la precaución anterior, la seguridad en cualquier laboratorio debe constituir una prioridad para cualquier químico y docente, por lo que eliminar posibles riesgos y focos de toxicidad es una obligación, particularmente cuando se ha estado trabajando con mercurio. Incluso poniendo todo el cuidado posible, es fácil que un termómetro se rompa en el laboratorio, accidentalmente, o por un mal uso por parte de nuestro alumnado, por lo que es importante disponer de un protocolo de actuación para el caso de que ocurra. Por otra parte, es un hecho habitual la existencia de esos viejos barómetros a los que he aludido anteriormente, que permanecen colgados en las paredes de los laboratorios sin que nadie los mire, y cuyas juntas de goma se han resquebrajado o deteriorado por el paso de los años. Muchos de ellos están atascados por la suciedad, o simplemente contienen burbujas de aire, circunstancias que los hace inservibles, y que habría que retirar para que puedan emplearse de nuevo, algo no obstante poco práctico, en una época donde podemos adquirir barómetros y termómetros de calidad que ya no emplean el mercurio, precisamente por su peligrosidad.

Por todo ello, es indispensable un plan de eliminación progresiva de todos aquellos aparatos de mercurio, deteriorados o defectuosos que permanecen aún olvidados en edificios estatales, así como la recuperación cuidadosa del mercurio que contienen. Sería una práctica muy adecuada, destinada a proteger los ambientes de trabajo donde pasamos tantas horas, e igualmente, constituiría una aportación valiosa a la tendencia actual que busca restringir al máximo el uso de este metal. En el caso del instituto donde habitualmente trabajo estimo que habrá unos 200 g de mercurio en todos

---

<sup>648</sup> Todo este tema se corresponde por completo al artículo que publiqué hace algunos años en la revista de química de nuestro departamento: Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J., Recuperación del mercurio procedente de barómetros y de termómetros dañados, Revista Bórax, 2, 1, 2017, pp. 25-36.



los laboratorios de Física, Química, Biología y Geología, algo que multiplicado por todos los institutos que hay en Andalucía, España, o la unidad estatal que se prefiera, nos dará una idea de la enorme cantidad del metal que permanece ignorada todavía.

El objetivo último de este tema es básicamente el de dar un protocolo adecuado para la extracción y recuperación del mercurio de los barómetros, así como de los termómetros que se puedan romper de manera fortuita en el transcurso de una práctica. De la misma manera se trata de establecer una serie de actuaciones que permitan eliminar el mercurio metálico, y en menor medida el que se encuentra en estado iónico, para que no supongan un peligro ni para la naturaleza ni para las personas que habitualmente se encuentran en el lugar.

Retiraremos por tanto el mercurio de los tubos del barómetro cuidando que se derrame la menor cantidad posible para posteriormente presentar una secuencia de pasos en el caso probable de que se hubiera producido un derrame imprevisto. A continuación se presentan los pasos para lavar el mercurio y hacerlo de nuevo útil para otras experiencias de laboratorio, empleando para ello disolventes tradicionales como el agua, la acetona o el éter, así como un filtrado a través de papel y una destilación final, para el improbable caso de que se necesite mercurio altamente puro. Por último se establecen los tratamientos más habituales para fijar el mercurio catiónico procedente de disoluciones de  $\text{Hg}_2^{+2}$  y  $\text{Hg}^{+2}$ .

## RECUPERACIÓN DEL MERCURIO

### Retiramos el mercurio de los barómetros

Para realizar esta acción vamos a emplear necesariamente guantes de látex y la campana de extracción, que debe ser lo suficientemente grande como para que quepa el barómetro. Es importante fabricar una especie de cubeta de papel o de aluminio de una sola pieza, y colocar encima una bandeja de plástico para evitar que los más que posibles derrames se pierdan en las irregularidades de la mesa de la campana.

El sistema de sellado del barómetro consiste en un tornillo de rosca que puede ser de diversos materiales, bien plásticos o metálicos. Este eje roscado debiera de poder abrirse o cerrarse con facilidad, gracias al giro de su cabeza, pero el desgaste del tiempo habrá endurecido los ajustes al tiempo que habrá deteriorado los tapones y gomas de ajuste. Eso es algo que sí ha ocurrido en los dos barómetros que voy a emplear para mostrar este procedimiento. Aquí en la imagen de la derecha puede observarse perfectamente el color oscuro del mercurio, que presenta contaminación de polvo, residuos procedentes del metal del tornillo o directamente del exterior, a causa de un mal cierre. Al menos en este caso no hay obturación del tubo de vidrio.





En este otro caso, la cubeta de mercurio está sellada por un material plástico, y el punto de cierre que hay entre la espiga de goma y el cuello del tubo de vidrio del barómetro, se encuentra obturado por una resina o una grasa negra, que prácticamente tapona el paso del mercurio desde la cubeta al tubo y viceversa. El mercurio de este barómetro está bastante más limpio que el anterior, aunque puede apreciarse su suciedad en la falta de brillo metálico, tan llamativo en el mercurio limpio y que se aprecia sin problemas en el fino tubo de vidrio lateral. Aquí hay en cambio un gran número de burbujas de aire en el interior, algunas de las cuales se aprecian en el codo inferior del instrumento. El desgaste del taco superior de madera es evidente, y aunque la espiga de plástico es la responsable principal del ajuste, el deterioro de su asiento de madera, donde enrosca, disminuye la seguridad del instrumento, que por otra parte no funciona.

Para poder extraer el mercurio no basta con derramar el contenido de las ampollas, sino que mediante movimientos rápidos y cortos, hay que forzar al resto del mercurio que queda en la varilla de vidrio a descender hasta la ampolla que ya hemos vaciado, y repetir el proceso tantas veces como haga falta.



Antes de desenroscar el tapón de la ampolla, hay que colocar la bandeja de plástico o de vidrio en el interior de otra hecha de papel, de una sola pieza, dentro de la campana extractora. De ese modo si hubiera algún derrame, quedaría en la bandeja y podría recuperarse inmediatamente sin correr el peligro de que se derramase posteriormente por el interior de la campana. Aunque parezca un exceso inútil debemos tener en cuenta que hay que sacudir el barómetro para que salga todo el mercurio lo que puede provocar un accidente.

### **Recogemos las gotitas dispersas**

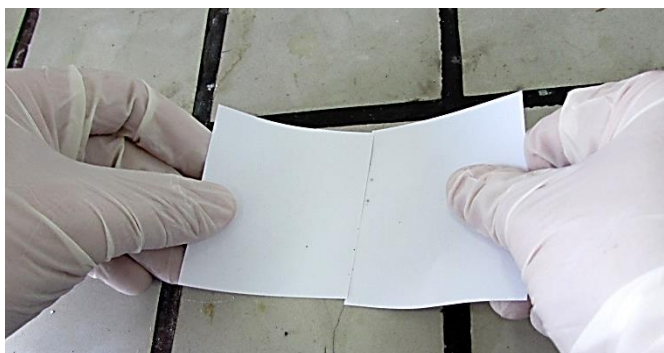
Las gotitas de mercurio que se hayan caído accidentalmente por la superficie de la campana, o que se hubieran dispersado por el suelo como ocurre tantas veces, cada vez que se rompe un termómetro, ya sea en casa o en el propio laboratorio (ambas situaciones he tenido a lo largo de mi vida), deben ser recogidas con sumo cuidado,

siguiendo una serie de procedimientos exhaustivos que dependen del tamaño de la gotita<sup>649</sup>.

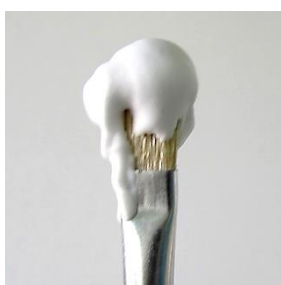
a) Nosotros en su lugar hemos empleado una pipeta Pasteur de plástico, que funciona perfectamente si la gota de mercurio es lo suficientemente grande. Así podemos recoger las gotitas de mercurio y devolverlas a un vial del tamaño adecuado. Para que no se nos quede atrás ninguna, podemos emplear una linterna pequeña y detectar la presencia del mercurio por su brillo.



b) Las de un tamaño menor pueden ser recogidas mediante un par de papeles suficientemente rígidos, aunque realmente hace falta un pulso adecuado para que no se deslicen fuera de la pinza formada con ambos.



c) Las de menor tamaño aún se recogen con un pincel y un poco de espuma de afeitar. El método consiste en recogerlas, bien dando pequeños toques con la espuma, o básicamente barriendo con ella. Así eliminaremos todas las bolitas de mercurio visibles, podemos ayudarnos con una linterna para ello, como ya hemos indicado anteriormente.



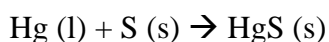
En el caso de un termómetro roto o de un derrame, nunca debemos usar para recoger las gotas ni un escobón ni una aspiradora, porque se dispersarían todavía más

<sup>649</sup> En todo este apartado seguimos el protocolo propuesto por la Agencia Protectora del Medio Ambiente de los Estados Unidos:  
<https://www.epa.gov/mercury/what-do-if-mercury-thermometer-breaks>

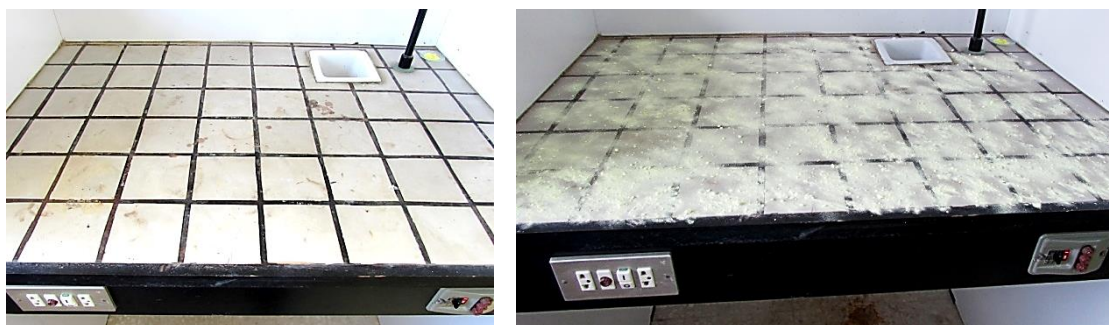
las bolitas del metal hacia los laterales del laboratorio. De la misma manera, hay que intentar no pisar por donde intuimos que hayan caído las gotas, ya que pueden quedar atrapadas en las muescas del dibujo de las suelas y podemos llevarlas a cualquier otro lugar. Igualmente si pensamos que el derrame ha podido caer en la ropa, lo mejor es retirarla e introducirla en una bolsa de seguridad, con cierre adhesivo. Durante todos estos procesos se recomienda abrir las ventanas y airear al máximo la estancia, de manera que los vapores del mercurio derramado no se acumulen en la habitación.

### **Empleamos azufre para retirar las bolitas de menor tamaño**

A pesar de nuestros esfuerzos, habrán quedado muchas gotitas minúsculas casi imperceptibles en el área de trabajo, por lo que conviene emplear un método que permita recogerlas todas o al menos fijarlas, minimizando su evaporación. Para ello emplearemos polvo de azufre, que dispondremos sobre la mesa de la campana de extracción, sin activar la extracción. Conviene una mascarilla de filtro que impida que respiremos el polvo. La reacción entre el azufre y el mercurio, a temperatura ambiente y sin un esfuerzo mecánico para entremezclar ambos elementos no es total a pesar de que sí se produce con el tiempo, por lo que tras el contacto entre ambas sustancias, todavía habrá algo de mercurio en la campana extractora, aunque ya en cantidades verdaderamente despreciables. La reacción produce el sulfuro de mercurio, un polvo de color negro que tras el capítulo anterior conocemos bastante bien<sup>650</sup>.



De cualquier forma este paso constituye un último esfuerzo por eliminar cualquier resto que haya quedado del mercurio. Lo poco que pueda haber quedado sin reaccionar podrá ser barrido durante la recogida del polvo de azufre, y almacenado convenientemente. Hay que cuidar que en las juntas entre las losas no quede mercurio.



Aquí podemos ver cómo lo hemos hecho en nuestra vieja campana de extracción. Dejamos ahí ese lecho de azufre durante una semana para conseguir que el máximo porcentaje de mercurio quede como sulfuro. Después lo hemos recogido con

<sup>650</sup>López, F.A., et al., Disposal of elemental mercury via sulphur reaction by milling, 1 st International Conference on "Hazardous Waste Management", Chania, Greece, 2008, p.1. <http://digital.csic.es/bitstream/10261/7692/1/DISPOSAL%20ELEMENTALHg.pdf>

cuidado y lo hemos encerrado en un bote hermético para recuperar el mercurio que haya podido quedar en otro momento.

### **Limpieza del mercurio**

El mercurio puede absorber toda una serie de impurezas que van cambiando desde su color hasta sus propiedades mecánicas, ya que presenta mayor dificultad a la hora de fluir y deja de agruparse formando esferas perfectas. Aquí, en la fotografía inferior, podemos ver el resultado de haber extraído el mercurio de los barómetros. Es una fotografía realizada desde la boca de un pequeño vaso de precipitados. El contenido presenta un aspecto bronceo a la luz, con un brillo metálico que no deja de ser extrañamente agradable a la vista. He modificado los colores de la imagen para tratar de reproducir exactamente el tono particular de la superficie de mercurio. Es obvio que, con semejante cantidad de contaminantes, el mercurio del barómetro no podía ejecutar su función de medida, y lo que es peor, evidencia que el polvo y la suciedad del aire penetraban sin restricciones en la cámara, por lo que el mercurio hubiera podido hacer otro tanto, aunque la formación de esa torta de contaminantes y grasa impidiera su evaporación normal.



a) Empleamos disolventes:

El mercurio es un líquido insoluble e inmiscible tanto para el agua, como para la acetona o el éter, por lo que usaremos esos disolventes para retirar con cada uno de ellos una parte de los contaminantes que pueda contener el metal<sup>651</sup>. En general lo lavamos con agua, con acetona y con éter, aunque se pueden usar otros disolventes compatibles con el mercurio. Una vez que se ha lavado bien, para lo cual agitamos repetidamente con una varilla de vidrio, se elimina el disolvente por decantación y se seca el mercurio usando una tira de papel de filtro, que se introduce una y otra vez en el metal.



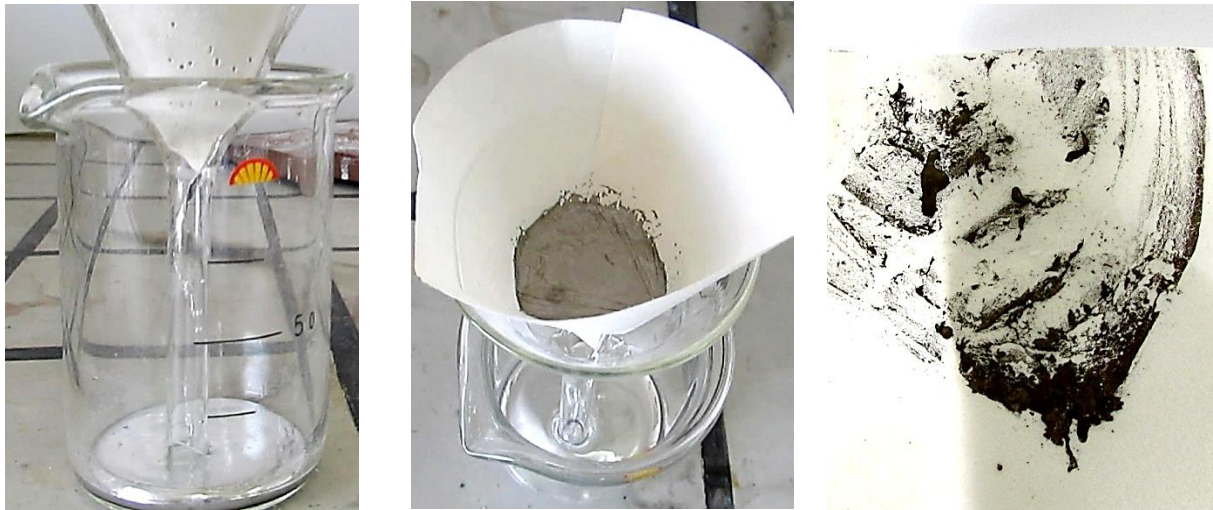
b) Filtramos en embudo alemán:

Cuando el mercurio está tan sucio como es el que tenemos aquí, el lavado con disolventes no sirve de gran cosa. En la imagen anterior se ve cómo el color de las capas superiores del mercurio permanece aún con el mismo aspecto bronceado que antes, por lo que tenemos que filtrar en embudo utilizando un papel de filtro para eliminar esa suciedad. La suciedad quedará adherida al papel y el mercurio limpio irá goteando hasta el fondo del recipiente.

Para que el mercurio pueda atravesar el papel de filtro, hay que agujerearlo previamente con una aguja gruesa por toda la zona de cierre del cono de filtrado. La suciedad se quedará atrapada en los poros del papel y un hilo de mercurio limpio caerá en el vaso de precipitados lentamente. El resultado es sorprendente por su rendimiento pero los agujeros que hay que hacerle al papel deben ser de buen tamaño o de lo contrario el mercurio, simplemente, no se filtrará y permanecerá en el interior del embudo, estancado. En las imágenes siguientes se ve el proceso de la filtración que requiere mucha paciencia hasta que se haya completado satisfactoriamente.



<sup>651</sup> Para este punto y los siguientes seguimos: Martínez-Troya, D., Química de compuestos organometálicos, Trafford, Victoria, Canadá, 2006, pp. 11 y ss.



En las imágenes se puede apreciar cómo el mercurio queda limpio de impurezas en gran medida. Basta comparar en la penúltima imagen el mercurio antes de filtrar y el que queda abajo, en el vaso de precipitados, perfectamente gris claro. Podemos apreciar la suciedad eliminada en el papel de filtro, con una tonalidad parda.

#### c) Destilación:

En el caso de que se necesite un mercurio muy puro habría que destilarlo. Normalmente el mercurio denominado purísimo se ha destilado tres veces, algo necesario para realizar algunos procedimientos, pero aquí hemos decidido destilar el mercurio de forma minoritaria, porque sólo necesitamos pequeñas cantidades. En principio la destilación de mercurio requiere un equipo especial, una serie de destiladores con un sistema de extracción de aire, con el que disminuir la presión interior de los recipientes y disminuir así la temperatura de ebullición del metal, que es de unos  $357^{\circ}\text{C}$ <sup>652</sup>. También hubiésemos podido emplear algún alambique metálico, que se pueda calentar mediante llama de butano, como los que se emplean para la extracción de oro<sup>653</sup> en muchos de los países del Tercer Mundo o en vías de desarrollo, un peligro que la población desecha a causa de males mayores, más obvios en su difícil supervivencia diaria, y las autoridades deciden ignorar. Sin embargo para la poca cantidad que se hubiera podido necesitar en un laboratorio de secundaria, donde el empleo de mercurio está directamente prohibido, lo que vamos a llevar a cabo es más que suficiente. A causa de las deficiencias de nuestro equipo, destilaremos el mercurio de manera que las gotas de destilado queden en la parte alta del matraz de fondo redondo que se emplea para ello. Como la temperatura que se logra en el matraz no supera apenas la de ebullición, el mercurio no sale del mismo, de hecho entra en reflujo sin siquiera escapar por la derivación lateral, donde hemos colocado un refrigerante de reflujo a pesar de que aparentemente resulta innecesario. En una posterior inspección concienzuda del vidrio del tubo interior del refrigerante no hallé rastro alguno del Hg.

---

<sup>652</sup> Smith, L., Means, J., *Recycling and Reuse of Material Found on Superfund Sites*, EPA (United States Environmental Protection Agency), Cincinnati, Ohio, 1994, pp. 51 y ss.

<sup>653</sup> <https://www.youtube.com/watch?v=yOD9jnwRNzE>



Los ajustes y los tapones se han protegido con grasa resistente a la temperatura. Además toda la destilación se ha llevado a cabo en la vitrina de gases, con guantes y con una mascarilla de protección adecuada.

Es fácil seguir las manchas de contaminación sobre la superficie especular del mercurio a medida que comienzan los movimientos provocados por las corrientes de convección en el metal. Los cambios y modulaciones del color son hipnóticos, sobre todo cuando la superficie del líquido se acerca a la temperatura de ebullición.







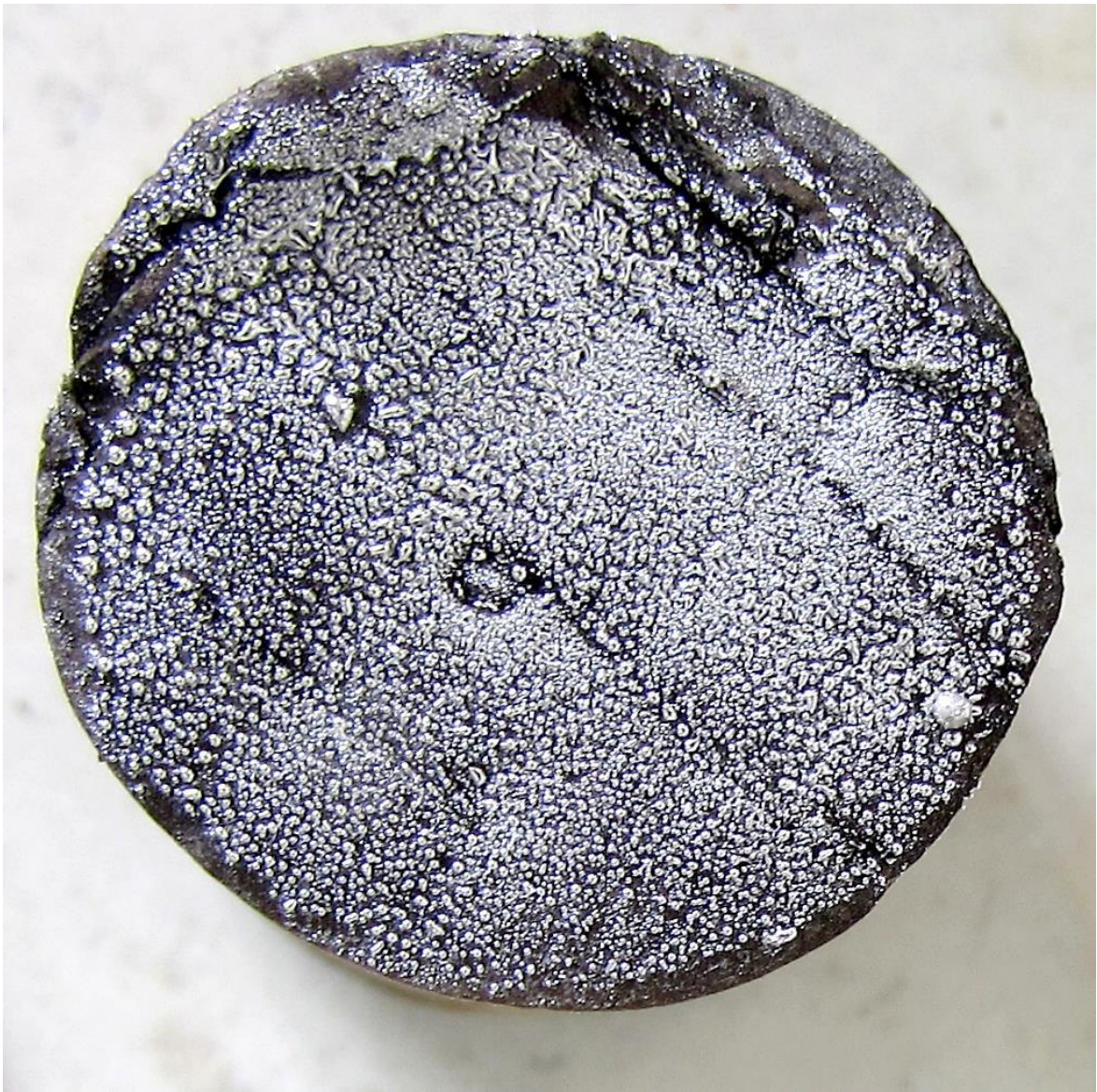
Con un poco de paciencia el mercurio entra en ebullición, sin embargo a medida que asciende, vuelve a condensarse, y entonces asistimos al bonito espectáculo del reflujo de este tóxico metal. En la parte superior del matraz se forman pequeñas gotitas de mercurio destilado que pueden recogerse fácilmente una vez pasan unos minutos, sin necesidad de agotar toda la cantidad del metal. Si se desea una mayor eficiencia del proceso, basta con envolver el vidrio en papel de aluminio, dejando el mechero de alcohol en su interior (se puede colocar otro mechero de apoyo cerca de la derivación). Un pequeño golpe de vacío, que se puede aplicar desde la boca del refrigerante de reflujo, ayudaría a que se lograra un goteo de mercurio.

Así logramos obtener mercurio destilado y puro en la parte superior del matraz, así como en la parte inferior del tapón. Es fácil recuperarlo con una espátula pequeña de cuchara.



Se ve perfectamente la línea de altura máxima que alcanza el gas de mercurio antes de condensar en gotas. En las paredes del vidrio se acumulan las gotas de mercurio, que se encuentra destilado y puro. Las paredes del matraz se enfrían a medida que se alejan del foco térmico y al estar en contacto con el aire lo hacen con cierta rapidez, por lo que el mercurio condensa sobre ellas con una facilidad que sorprende al considerar su baja temperatura de ebullición y la alta presión de vapor que tiene. Además, a causa de la convección vertical, el vapor de mercurio sí alcanza la superficie interior del tapón, donde condensa igualmente puro, siendo entonces muy fácil de recuperar cuando el tapón es de vidrio o de goma, puesto que su superficie lisa y plana lo permite. En este caso, el tapón empleado es de corcho, y el mercurio recubre su superficie irregular en forma de multitud de gotas, asequibles a una espátula, pero notablemente menos conveniente que cualquiera de los otros dos tapones que acabo de aconsejar.

El mercurio que se obtiene a través de este método tan deficiente es no obstante lo bastante apto como para hacer una amalgama, que es uno de los experimentos más habituales en donde el mercurio se necesita puro, dado que es en la superficie del mercurio donde los contaminantes suelen acumularse, cambiando la tensión superficial de la gota, como hemos visto en el experimento del «corazón de mercurio».



A modo de variante del proceso anterior podemos realizar la destilación usando un tubo con derivación lateral, que tiene un tramo mucho más corto entre el mercurio y la derivación lateral que encaja en el reflujo. Así el mercurio se puede calentar directamente en la misma salida lateral, facilitando mucho su destilado con goteo. En la imagen hemos apartado el papel de aluminio para apreciar el proceso.

Aquí puede apreciarse cómo pasan las gotas por el tubo de derivación, pero para nada es un proceso adecuado, sin haber dado al menos un golpe de vacío con una bomba de vacío o un Venturi.



Para limpiar posteriormente el matraz o el tubo con derivación, una vez retirado con una espátula de cuchara el destilado, lo más adecuado es añadir azufre en polvo y agitar hasta que se adhiera por todas las paredes, salpicadas como estaban por una infinidad de gotitas minúsculas de mercurio. Unos cuantos días más tarde se raspa el interior y se confina el azufre con el mercurio en un recipiente hermético.



## EL MERCURIO CATIONICO

Después de tantas páginas dedicadas al mercurio, y particularmente a sus dos cationes principales, quizás no sea necesario añadir este apartado breve al artículo original que he utilizado para narrar este capítulo. De cualquier forma, los protocolos habituales recurren sobre todo a dos aniones, el cloruro y el sulfuro, con los que formar compuestos muy insolubles mediante los que fijar el mercurio problemático con una efectividad y una exhaustividad prácticamente absoluto. En estos casos el mercurio suele proceder de disoluciones de  $Hg_2^{+2}$  o de  $Hg^{+2}$  en las que deseamos inactivar y precipitar el mercurio de forma segura, pero también es habitual que aparezca en salpicaduras o derrames desafortunados en la vitrina o donde fuese, a los que hay que dar una respuesta eficiente.

Como ya sabemos, el mercurio (I) se puede hacer reaccionar con el cloruro para formar el calomel, ese compuesto insoluble que es de color blanco y que a lo largo de los años se ha utilizado como medicamento con mayor o menor fortuna. El  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  precipita rápidamente y tiene un  $\text{pK}_s$ <sup>654</sup> de 17.9, suficientemente alto como para no preocuparse por la concentración de  $\text{Hg}_2^{+2}$  libre que pueda quedar en el medio. Otra opción sería tratar la disolución con yoduro, con un  $\text{pK}_s$  de 28.3, o con tiocianuro, con un  $\text{pK}_s$  de 19.5, pero que presentan el problema de la inmediatez, dado que en cualquier laboratorio siempre tenemos a mano  $\text{NaCl}$ . Además el  $\text{Hg}_2^{+2}$  no desproporciona con el anión cloruro, lo que limita el enorme problema de dejar mercurio metálico formando microgotas que prácticamente lo hacen invisible al ojo humano.

Cuando el problema es el  $\text{Hg}^{+2}$  la solución inmediata es utilizar sulfuros dado que el  $\text{pK}_s$  del  $\text{HgS}$  es de 51, un valor que se considera tan alto que la concentración de  $\text{Hg}^{+2}$  libre es prácticamente de cero. La efectividad de este anión a la hora de fijar el mercurio divalente es tan alta que yo aconsejaría, a quien vaya a hacer experimentos con el mercurio, tener un bote disponible de  $\text{Na}_2\text{S}$  para poder recurrir a este reactivo en caso de necesidad. Sin embargo, en caso de carecer de él en el momento en el que se nos ha derramado un tubo de ensayo con este catión, podemos emplear ventajosamente fosfatos solubles e incluso ácido fosfórico, con los que el  $\text{Hg}^{+2}$  también forma precipitados muy estables. Incluso podemos añadir  $\text{NaCl}$  o una disolución de  $\text{NaCl}$ , compuesto siempre presente, y posteriormente tratar con una disolución de amoníaco, que es otro producto que nunca falta en el laboratorio, lo que permite formar el precipitado blanco de  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ .

Si por el contrario tenemos mezclas de ambos cationes o desconocemos cuál de los dos es el que se nos ha derramado, podemos tratar primero con cloruro y ver si se forma el calomel, y posteriormente con el amoníaco, para que precipite el  $\text{Hg}^{+2}$  que forma el  $\text{HgCl}_2$ , completamente soluble. No hay que olvidar que en el caso de haber  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , el amoníaco añadido posteriormente lo va a hacer desproporcionar, poniendo en el medio mercurio metálico que apenas será perceptible y al que habrá que recoger mediante medios mecánicos.

## CONCLUSIONES

La elevada toxicidad del mercurio obliga a un control cuidadoso de todos aquellos instrumentos que tradicionalmente se han utilizado en los laboratorios de las enseñanzas medias para medir la temperatura o la presión atmosférica. El evidente deterioro de los ajustes de la cubeta de los barómetros aconseja su recuperación para otros usos. A lo largo de este artículo hemos comprobado cómo sí se puede llevar a cabo este proceso de forma adecuada en un laboratorio de enseñanzas medias, con las medidas de seguridad apropiadas y almacenando posteriormente el mercurio en un recipiente hermético. No se aconseja la destilación del mercurio, salvo que se disponga de un equipo adecuado y se necesite imperiosamente para un experimento concreto,

---

<sup>654</sup> Para todos los valores de  $\text{pK}_s$  estoy recurriendo a las tables de: Burriel, F., et al., Química Analítica, Paraninfo, Madrid, 1991.

algo poco habitual, ya que en general el mercurio lavado y filtrado como aquí he indicado, se encuentra suficientemente puro como para ser utilizado en la mayoría de las reacciones que podemos llevar a cabo en nuestros laboratorios.

Por último recordar que siempre hay que tener un plan preparado por si se produce un derrame inesperado o por si se desea inactivar, fijando los cationes por precipitación, antes de depositarlos en los contenedores apropiados y deshacerse de ellos por las vías oficiales establecidas por los diferentes organismos competentes.

## BIBLIOGRAFÍA

- Burriel, F., et al., Química Analítica, Paraninfo, Madrid, 1991.
- López, F.A., et al., Disposal of elemental mercury via sulphur reaction by milling, 1 st International Conference on "Hazardous Waste Management", Chaina, Grecia, 2008.
- Martínez-Troya, D., Química de compuestos organometálicos, Trafford, Victoria, Canadá, 2006.
- Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J., Recuperación del mercurio procedente de barómetros y de termómetros dañados, Revista Bórax, 2, 1, 2017.
- Smith, L., Means, J., Recycling and Reuse of Material Found on Superfund Sites, EPA (United States Environmental Protection Agency), Cincinnati, Ohio, 1994.

## OTROS DOCUMENTOS DE INTERÉS

- Agencia protectora del medio ambiente:  
<https://www.epa.gov/mercury/what-do-if-mercury-thermometer-breaks>

# BÓRAX

Revista de Química Práctica  
para Secundaria y Bachillerato-IES. Zaframagón  
ISSN 2529-9581