

Un METALLO mer...CURIOSO!!!

*“Addio ai termometri al mercurio,
fra un mese saranno messi al bando”-*

(Corriere della Sera - 23 febbraio 2009)

Cenni storici

Già noto a partire dal 1400 a.C. circa in Cina, Tibet, Egitto ed India, il mercurio veniva utilizzato da stregoni e alchimisti a causa di alcune sue verosimili proprietà singolari, quali quella di prolungare la vita e conservare la buona salute, mentre Greci e Romani lo cominciarono ad impiegare più tardi nella realizzazione di particolari unguenti, o più semplicemente, nella cosmetica. Si pensava inoltre che questo metallo potesse essere trasformato in qualsiasi altro metallo più prezioso, come ad esempio l'oro; fonti storiche infatti attestano che la trasmutazione dei metalli era una pratica ben nota in passato, soprattutto nel corso del medioevo. Uno dei più importanti alchimisti europei del '300, Nicholas Flamel (personaggio che ha ispirato la scrittrice J.K. Rowling nella stesura di “ Harry Potter e la pietra filosofale”, primo capitolo della famosissima saga di Harry Potter), affermò di essere riuscito, dopo vari studi, a trasmutare il mercurio in argento, e alcuni mesi dopo, in oro. Il mercurio era quindi ritenuto l'elemento primordiale costituente la materia, e solo questa sua proprietà faceva pensare a qualcosa di assolutamente straordinario.

Nel corso della storia il mercurio venne trovato ripetutamente in tombe dell'Antico Egitto e la scoperta di una piscina contenente il metallo a Lamanai, una volta città principale della civiltà Maya, confermerebbe quanto detto in precedenza. Assai interessante risulta essere inoltre un aneddoto riguardante un imperatore cinese, Qin

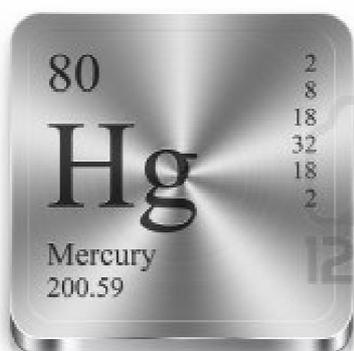


Gocce di mercurio a temperatura ambiente

Shi Huang Di, il quale venne ucciso bevendo un miscuglio su base di mercurio, preparatogli dai suoi stessi alchimisti con l'intenzione di procurargli la vita eterna, e sepolto poi in una tomba piena del metallo prodigioso.

All'elemento inoltre è stato dato il nome del dio romano e ciò non è un caso, in quanto il dio veniva ricordato per la sua velocità e mobilità, qualità di cui è dotato anche l'eccezionale metallo.

Analisi chimica



Particolare della tavola periodica del mercurio

Il mercurio (Hg), il cui nome e simbolo derivano dal termine "hydrargyrum", latinizzazione del greco "hydrargyros", vocabolo composto a sua volta da termini significanti **acqua** e **argento** per via del suo aspetto, è un metallo di transizione della tavola periodica, dove si presenta rispettivamente appartenente al 12° gruppo e al 6° periodo, con numero atomico pari a 80 e configurazione elettronica $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$. Distinto come elemento dal

chimico francese Antoine-Laurent Lavoisier, nel corso delle sue analisi sulla composizione dell'aria, dotato di una massa atomica di 200.6 uma e di un'elettronegatività considerevole e pari a 2.90, questo metallo è il solo a presentarsi a temperatura ambiente (20°C ca) allo stato liquido, di colore argenteo, con bassa viscosità ed elevate volatilità, densità(13.6 g/ml), tensione superficiale e conducibilità termica ed elettrica(inferiori però rispetto ad altri metalli).

Con temperature di ebollizione e solidificazione rispettivamente pari a 357°C e -39°C, il mercurio solidifica solo se sottoposto ad una pressione di 7640 atm e particolare inoltre risulta essere la sua proprietà di sciogliere molti metalli, costituendo *amalgama*. All'aria non si altera, mentre a 250°C comincia ad ossidarsi e si converte lentamente in ossido rosso, che a sua volta, a circa 500°C, si dissocia in ossigeno e mercurio. Non è attaccato dagli acidi e solo l'acido nitrico lo ossida. Il mercurio forma composti mercuriosi(Hg_2^{++}) con numero di ossidazione pari a +1. Non forma lo ione Hg^+ , bensì lo ione bivalente Hg_2^{2+} , avente scrittura $^+Hg - Hg^+$; nei composti mercuriosi quindi il mercurio deve comparire come Hg_2^{2+} anche se fossero possibili

semplificazioni degli indici, ad esempio il cloruro mercurioso è Hg_2Cl_2 e non $HgCl$. I più importanti composti inorganici sono il *cloruro mercurico* ($HgCl_2$), il *cloruro mercurioso* (Hg_2Cl_2), il *nitrato mercurico* ($Hg(NO_3)_2$), il *solfuro mercurico* (HgS), e l'*ossido giallo* (HgO). Composti organici invece sono composti nei quali l'atomo di mercurio è legato a un radicale organico e a uno ione dissociabile inorganico (Cl^- , OH^- , NO_3^-) o organico, come l'acetile, ed i più diffusi sono il *solfocianuro*, il *thiomersal* e il *mercurocromo*.

Disponibilità e produzione

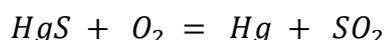
Il mercurio è un elemento piuttosto raro in natura, tuttavia si trova sottoforma di goccioline in minerali come corderite o livingstonite, di sali di mercurio o di composti organici, ma è diffuso soprattutto nel Cinabro, solfuro mercurico HgS . “Entra” nell'ambiente come risultato della naturale rottura dei minerali in rocce e del terreno attraverso l'esposizione a vento e acqua. Nonostante ciò la sua concentrazione nell'ambiente sta aumentando, a causa dell'attività umana (come ad esempio applicazioni agricole o combustione di rifiuti).

Il processo più diffuso riguardante la sua produzione è l'estrazione dal Cinabro; arrostando il minerale in speciali forni alle temperature di circa $700^\circ C$ e in presenza di forti correnti d'aria, viene ottenuto diossido di zolfo, mentre i vapori di mercurio si condensano in goccioline in una serie di camere, laterali ai forni.



Frammento di Cinabro, Hgs

La reazione è la seguente:



Con questo processo non si ottiene però mercurio puro e lo si purifica facendolo scivolare (in gocce minutissime) in una soluzione diluita di acido nitrico (l'unica sostanza che lo ossida), che ne discioglie i metalli estranei. In seguito viene

condensato, lavato in HNO_3 , distillato di nuovo sotto vuoto e messo in commercio in piccole bombole di ferro.

Anche se i maggiori produttori odierni sono la Spagna, il Kirghizistan, la Cina e il Tagikistan, vi erano in Italia(Monte Amiata in Toscana e Postumia), Slovenia, Stati Uniti e Messico miniere che contribuivano alla maggior parte della produzione mondiale, oggi esaurite o non più coltivate perché antieconomiche.

Amalgama del mercurio

Una singolare caratteristica del mercurio è la capacità di formare *amalgami*, particolari leghe con altri metalli, come piombo, argento, zinco, oro, cadmio... Se per



Amalgama usata in odontoiatria costituita da mercurio e argento

alcuni di essi si formano semplici miscele, per altri invece si creano veri e propri composti, impiegati soprattutto nel Medioevo dagli alchimisti per la loro caratteristica di indurirsi rapidamente. Esistono vari tipi di amalgami: la giusta percentuale di mercurio determina amalgami resistenti e forti, mentre una percentuale troppo elevata o bassa crea leghe

friabili, fragili e non lucidi o deboli, granulosi e non resistenti. Sono molto utilizzati nell'industria estrattiva dell'oro, nella produzione di idrossido di sodio per via elettrolitica e in campo dentistico. L'amalgama, purtroppo, una volta creato non resta inerte; la sua corrosione, dovuta a condizioni di temperatura o a stress meccanico, unita al rilascio di vapori mercurici, provoca l'*idrargirismo*, grave malattia. L'amalgama dentale solida usata per riempire cavità dentali, ad esempio, presenta all'inizio una consistenza simile a quella dello stucco e viene preparata combinando percentuali approssimativamente uguali di mercurio liquido con una miscela formata soprattutto di argento e stagno. Quando inizialmente viene inserita nel dente e ogni qualvolta l'amalgama viene coinvolta nella masticazione del cibo si ha l'evaporazione di una piccola quantità di mercurio ed alcuni studiosi ritengono che l'esposizione al metallo proveniente da questa sorgente provochi, a lungo termine, problemi di salute in alcuni individui, inconveniente ancora da risolvere.

Mercurio e processo cloro-soda

Il mercurio risulta essere anche il protagonista di un importante processo chimico-industriale, il processo cloro-soda; tramite tale processo, dal cloruro di sodio in soluzione (salamoia) si ottengono per elettrolisi cloro gassoso, soda caustica e idrogeno. Esistono vari

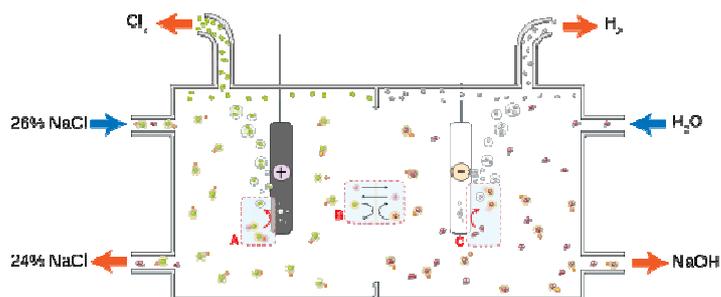
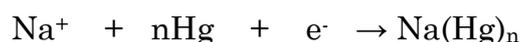


Illustrazione del processo cloro-soda

tipi di processo, a seconda della cella impiegata per l'elettrolisi. Nel processo mediante la cella a mercurio, conosciuto anche come *processo Castner-Kellner*, la soluzione satura di cloruro di sodio galleggia sul catodo, costituito da un film liquido di mercurio. Il cloro viene sviluppato all'anodo, mentre il sodio si scioglie nel mercurio (nell'amalgama), mediante la seguente reazione:



Dopodichè l'amalgama fluisce nella cosiddetta cella secondaria dove entra in reazione con l'acqua a formare idrossido di sodio, liberando mercurio metallico e idrogeno gassoso.

$$\text{Na}(\text{Hg})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + n \text{Hg}$$

Il mercurio viene quindi riciclato all'ingresso della cella elettrolitica.

Le celle a mercurio sono state gradualmente eliminate a causa del loro alto impatto ambientale e dei loro alti consumi energetici. Infatti non sono stati radi i casi di avvelenamento da metilmercurio, prodotto proprio dall'inquinamento di questo tipo di cella, come quello causato dalla *Dryden Chemical Company*, a Grassy Narrows nell'Ontario (Canada), fra il 1962 e il 1970.

Tossicità generale



Il mercurio è fortemente tossico e questa sua caratteristica era nota sin dall'epoca dei Romani; infatti risulta che Mitridate, re del Ponto e uno dei più temibili avversari di Roma, vissuto nel I sec. d.C., sia passato alla storia soprattutto per il suo elisir segreto contro i veleni; per prevenire gli avvelenamenti era

solito assuefarsi con un filtro, composto da una cinquantina di sostanze naturali, tra cui mercurio e arsenico (tant'è vero che il suo nome è diventato un sostantivo per indicare la capacità di neutralizzare sostanze tossiche, abituando il proprio corpo ad esse). La velenosità del metallo sta diventando un problema sempre più diffuso, in quanto la concentrazione dell' elemento in ambiente sta aumentando a dismisura a causa delle attività umane, che lo liberano, attraverso la combustione di rifiuti solidi o l'uso di fertilizzanti agricoli, nel terreno, nell'acqua o nell'aria.

La maggior parte degli effetti biologici del Hg sono dovuti alla sua capacità di formare legami covalenti con lo zolfo dei gruppi sulfidrilici presenti nelle proteine; ne risulta un'interferenza con le attività enzimatiche, e quindi con molteplici funzioni, e con il metabolismo delle cellule. Le modalità però per cui tale azione si esplica, e quindi gli organi-bersaglio principali, sono differenti a seconda dello stato chimico-fisico dell'elemento; ad esempio, il metallo liquido risulta essere quasi inerte nei confronti dei tessuti, mentre i vapori ed i composti organici hanno come bersaglio principale il SNC; i composti inorganici invece colpiscono il rene.

Mercurio metallico

Il metallo è praticamente inalterabile e insolubile. Evapora anche a temperatura normale diffondendosi in piccole quantità nell'aria e nell' ambiente.

Il contatto col metallo può avvenire per ingestione o per iniezione:

a) Ingestione. E' la via di contatto più frequente. Avviene per lo più a seguito di rottura accidentale di termometri clinici in bocca, soprattutto nei bambini, con conseguente ingestione di qualche goccia del metallo; inoltre gran parte del metallo liberato nell' ambiente dalle attività umane, si diffonde negli alimenti, poiché disperso nel ciclo alimentare di organismi consumati dall'uomo, quali pesci e vegetali. Quantità rilevanti (fino a 5 ml) possono essere riversate nel tubo digerente per rottura del sacchetto delle sonde per aspirazione intestinale negli occlusi. La presenza del mercurio nel lume gastrointestinale a qualunque livello (verificabile con Rx dell'addome in bianco) non rappresenta un pericolo, purchè essa



Conseguenze dell'inquinamento provocato da mercurio

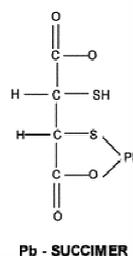
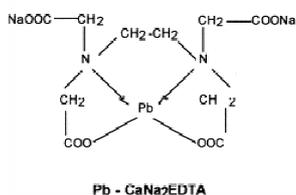
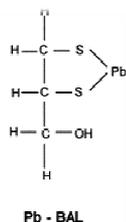
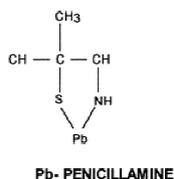
sia di breve durata (al massimo qualche giorno). Il metallo infatti non viene praticamente assorbito come tale dalla mucosa (meno dello 0,01%, probabilmente anche perchè esso si presenta in particelle globulari piuttosto grosse); l'eventuale trasformazione in cloruro mercurico è troppo lenta per dar luogo alla formazione di apprezzabili quantità di questo composto durante il normale periodo di transito del mercurio nell'intestino.

b) Iniezione: può avvenire nel contesto dei tessuti o per via endovenosa. Il primo evento è per lo più accidentale a seguito di rottura di termometri clinici o di laboratorio. Le goccioline di mercurio, a seconda della profondità della ferita, tendono a disperdersi e migrare nel sottocute, sotto le fasce, fra i tendini e/o nei muscoli.

Cinetica e tossicità

La via inalatoria è la più importante per l'instaurarsi di intossicazioni croniche professionali ; l'inalazione massiva di vapori di mercurio può causare anche gravi intossicazioni acute. I vapori di Hg inalati, nei quali il metallo si trova in forma monoatomica, si distribuiscono negli alveoli e di qui, sia per il loro stato fisico che per la loro alta solubilità nei lipidi vengono assorbiti in proporzione elevata (circa 80%) . Ogni qualvolta il mercurio si trovi esposto all'aria la contamina e la concentrazione raggiunta dipende dalla temperatura ambientale, dalla superficie esposta e dal grado di ventilazione dell'ambiente. Oltre che nelle industrie, l'intossicazione per inalazione può avvenire anche nei laboratori di tecnica odontoiatrica durante la preparazione di amalgami .

Sintomi, disturbi causati e terapie



I sintomi ed i disturbi più frequenti che si verificano dopo l'assunzione di tale metallo sono un' irritazione delle vie respiratorie seguita da malessere, tosse, respiro affannoso, segni di polmonite, dolori articolari, dermatite, gastroenterite, stomatite, colite ulcero-emorragica, vomito, salivazione, anuria con uremia e shock frequenti, tutti sintomi dell' *idrargirismo*. Alcune volte si arriva anche ad

atassia, insonnia, parestesie, restringimento in campo visivo, disartria, ipoacusia e disturbi autistici.

Per quanto riguarda l'intossicazione acuta la terapia consisterebbe in una lavanda gastrica con acqua albuminosa e bicarbonato, seguita dall'assunzione di BAL (dimercaptopropanolo) e di antibiotico contro le infezioni. Contro l'intossicazione cronica viene consigliata la somministrazione di etilen-diaminotetraacetato ($CaNa_2EDTA$) e di N-acetil-D-penicillamina, anche se non esiste una vera terapia efficace, poiché il BAL non ha effetto in questi casi.

Prevenzione

Per prevenire l'intossicazione da parte del mercurio dovrebbero essere messe in atto frequentemente delle tecniche molto semplici, che consisterebbero quasi tutte nella



Martello con nebulizzatore d'acqua

sostituzione del metallo con sostanze meno dannose. Nelle miniere, dove non si può rimpiazzare il mercurio, si dovrebbe ricorrere all'umidificazione, alla ventilazione e all'impiego di martelli con nebulizzatori d'acqua, mentre nei locali andrebbero tenute pulite le superfici di lavoro ed evitati banconi di legno, soprattutto se in essi sono presenti delle crepe, in cui il metallo potrebbe fluire per poi evaporare nel corso del tempo. Inoltre si raccomanda di installare, quando un procedimento si accompagna ad un certo spandimento di mercurio, una trappola nel banco stesso all'inizio della manipolazione; si tratterebbe di un semplice bacinetto pieno d'acqua e coperto da una griglia; il mercurio, spandendosi, cadrebbe attraverso la griglia e si accumulerebbe sott'acqua, non dando luogo all'evaporazione. Per di più, alle persone che lavorano in locali sottoposti all'utilizzo di mercurio, si consigliano visite periodiche, con analisi frequenti, che evidenzino i diversi dosaggi del mercurio in saliva, urine, sangue e capelli.

Usi e impieghi



Termometri contenenti mercurio

Il mercurio trova principale impiego nella preparazione di prodotti chimici industriali e in campo elettrico ed elettronico. Viene usato soprattutto in termometri, barometri, sfigmomanometri, pompe a diffusione e molti altri strumenti da laboratorio, a causa della sua fluidità, opacità ed alta densità. In realtà, dal 3 aprile 2009, a causa di un decreto emesso, non è tuttavia più possibile commercializzare:

- a. termometri per la misurazione della temperatura corporea contenenti mercurio;
- b. altre apparecchiature di misura contenenti mercurio, destinate alla vendita al grande pubblico (manometri, barometri, sfigmomanometri, ed altri termometri)

In particolare quest'ultima restrizione non si applica però, alle apparecchiature di misura contenenti mercurio risalenti a più di 55 anni fa;

Come già anticipato, nel processo cloro-soda, nelle “celle a mercurio” viene utilizzato un elettrodo per condurre l'elettrolisi del cloruro di sodio in acqua e per produrre cloro gassoso e idrossido di sodio. Questo metallo è stato anche più volte utilizzato come liquido di raffreddamento in alcuni tipi di centrale elettronucleare e per realizzare telescopi a specchio liquido. Ha trovato impiego anche nella purificazione dei minerali di oro e argento, attraverso la formazione di amalgama; altamente inquinante e nocivo per ambiente e minatori, purtroppo è ancora diffuso nelle



Lampada a vapori di mercurio

miniere d'oro del bacino del Rio delle Amazzoni, in Brasile.

I suoi vapori, anche se velenosi, vengono usati nella realizzazione di lampade particolari, che producono una luce ricca di raggi ultravioletti e che vengono impiegate specialmente per azioni chimiche e terapeutiche.

Grazie all'elevata tensione superficiale di cui è dotato, non penetrando nelle porosità aperte dei comuni materiali da costruzione, permette la misurazione della distribuzione della porosità mediante porosimetria a intrusione di mercurio.

I suoi composti chimici inoltre, vengono utilizzati spesso nella realizzazione di catalizzatori, coloranti e insetticidi, ma molti degli usi comuni in passato, compresi erbicidi e farmaci, sono stati abbandonati per la tossicità del metallo; in passato erano adoperati anche nella lavorazione del feltro nei cappelli.

In odontoiatria, come precedentemente esposto, il mercurio metallico è l'ingrediente principale degli amalgami mercurio-argento, impiegati nelle cavità dentali, anche se in tempi recenti è sempre più sostituito dal polimetilmetacrilato.

In medicina invece, composti del mercurio sono adoperati a scopo terapeutico e profilattico; il cloruro mercurioso (noto anche come “ calomelano”) è stato usato come diuretico, disinfettante locale e lassativo; il cloruro mercurico (o “sublimato corrosivo”) era utilizzato anch'esso come disinfettante, nonché nel trattamento della sifilide, anche se gli effetti collaterali erano tali da andarsi a confondere con i sintomi della malattia stessa. Il “mercurocromo” costituisce ancora la base per disinfettanti locali per uso esterno che, nonostante siano stati messi al

bando, trovano ancora impiego in numerose nazioni.



Flacone di mercurio cromo, disinfettante

Curiosità e citazioni letterarie



Cappellaio matto, Alice nel Paese delle Meraviglie, Disney

Come già detto, agli inizi dell'Ottocento, grandi quantità di mercurio trovavano impiego tra i produttori di cappelli, che le utilizzavano per la lavorazione del feltro; si diffondevano tra di essi gravi disturbi mentali che comportavano a volte autismo. La diffusione di tali sintomi ispirò con tutta probabilità lo scrittore e matematico Lewis Carroll nell'ideazione della figura del

Cappellaio Matto, resa celebre dal romanzo Alice nel Paese delle Meraviglie.

Inoltre il mercurio è stato uno dei protagonisti di un celebre libro di Primo Levi, *Il Sistema Periodico*, pubblicato nel 1975. Il libro consiste nella raccolta di numerosi racconti, ognuno dei quali porta il nome di un elemento della tavola periodica ed è ad esso in qualche modo collegato. Per quanto riguarda la storia del mercurio, il caporale Abrahams viene mandato con la moglie e una guarnigione in un'isola chiamata Desolazione per controllare che un uomo non scappasse da un'isola vicina. A missione conclusa Daniel e la moglie decidono di rimanere sull'isola disabitata. Dopo tre anni arrivano due condannati, e pochi mesi dopo due naufraghi. Dopo un'eruzione del vulcano dell'isola, scoprono in una grotta una grande quantità di mercurio, imparano a distillarlo e lo barattano con quattro donne per i nuovi arrivati.



Primo Levi, 1919-1987; scrittore partigiano, chimico e poeta italiano

Esperienze di laboratorio

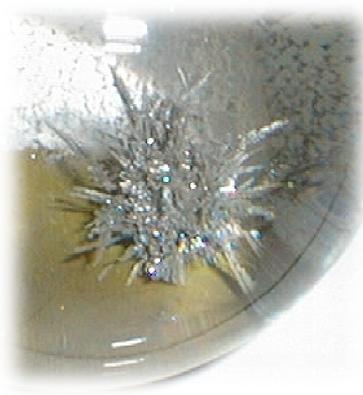
1.

Presento di seguito una piccola esperienza che permette di ottenere fantastiche formazioni cristalline, a dimostrazione della capacità del mercurio, di formare amalgami.

Titolo dell'esperienza: Amalgama

Materiali necessari: Soluzione di nitrato d'argento ($AgNO_3$) allo 0.5% in acqua distillata o deionizzata, una goccia di mercurio, recipiente di vetro;

Procedimento: Versare in un recipiente di vetro 50-60 cm^3 di soluzione di nitrato d'argento ed aggiungere una goccia di mercurio. Dopodiché lasciare il tutto a riposo. Dopo un paio d'ore sulla goccia di mercurio cominceranno ad apparire dei



Cristalli aghiformi di argento

cristalli aghiformi e nel giro di alcuni giorni si formerà un vero e proprio “ porcospino” di cristalli lunghi 4-5 mm.

Cosa succede: Il mercurio, essendo più reattivo dell’argento, passa in soluzione sotto forma di ione mercurico, secondo la reazione:



L’argento liberato nella reazione dà origine con il mercurio ad una lega, l’amalgama, che forma cristalli lucenti.

2.

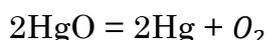
Titolo dell’esperienza: Reazione di analisi



Materiali necessari: Ossido di mercurio, provetta, spatolina, pinza di legno, becco bunsen, stecchino di legno;

Procedimento: In laboratorio, si metta in una provetta della polvere rossa di ossido mercurico, aiutandosi con una spatola. Si porti poi la provetta, sorreggendola con una pinza di legno, sulla fiamma del becco bunsen sotto cappa e si scaldi.

Cosa succede: L’ossido mercurico si decompone in mercurio e ossigeno, secondo la seguente reazione:



L’ossigeno sviluppatosi attiva la combustione; infatti, avvicinando uno stecchino di legno appena spento (così che sulla punta rimanga ancora un punto d’ignizione) all’apertura della provetta, esso riprende fuoco.

Bibliografia:

- “La chimica e l’ambiente” per la scuola secondaria superiore- A. Liberti.- S.Marzeglia- Fratelli Conte editore
- “Fondamenti di chimica”- Paolo Silvestroni- MASSON editoriale Veschi

- <https://www.lenntech.it/periodica/elementi/hg.htm>
- [https://it.wikipedia.org/wiki/Mercurio_\(elemento_chimico\)](https://it.wikipedia.org/wiki/Mercurio_(elemento_chimico))
- <http://it.wikipedia.org/wiki/Amalgama>
- <http://www.chimica-online.it/elementi/mercurio.htm>
- <http://web.romascuola.net/itaer/vaula/chimica/mercurio.htm>
- <http://www.webalice.it/mymmouh/Doc/Vaccini/MERCURIO.pdf>
- <http://www.corriere.it/salute>
- <http://www.auroraproject.it>

De Luca Mattia, IV C, Liceo Scientifico L. Da Vinci,
Civitanova Marche