

Il Mercurio

Scoperta, storia, caratteristiche, utilizzi, pericolosità

Giovanni Di Girolamo

Liceo scientifico G. Galilei Macerata sezione 4°B

Uno dei primi elementi conosciuti dagli antichi era il mercurio, che da sempre ha affascinato chi lo utilizzava per le sue strane caratteristiche, a tal punto da dargli l'appellativo di argento vivo. Il suo nome deriva dalla relazione che gli alchimisti gli attribuivano con il pianeta Mercurio.

La sua caratteristica principale è di essere liquido a temperatura ambiente; il suo colore è argenteo.

Le sue proprietà sono la bassa viscosità, elevata densità ed è molto duttile e malleabile. Queste caratteristiche per gli alchimisti erano molto significative, infatti per loro era uno degli elementi simbolici e fondamentali nella formazione di tutte le cose, insieme allo zolfo e al sale.

Il suo simbolo chimico è Hg e deriva dal suo nome latino Hydrargyrum.

Il suo peso atomico è 200,61 e il numero atomico 80. Le sue prime notizie sono provenienti dal mondo greco e latino, conosciuto soprattutto per essere volatile al riscaldamento e solvente dell'oro. Nella tavola periodica Lavoisier per primo lo inserì fra le sostanze semplici di natura metallica.

È un metallo abbastanza stabile agli agenti atmosferici, si ossida lentamente e a caldo dopo un prolungato contatto con l'ossigeno forma un ossido di colore rosso.

In esso si sciolgono molti metalli, tra cui oro e argento, che formano leghe che prendono il nome di amalgami, fluidi ad alta concentrazione di mercurio e solidi a bassa.

A differenza di molti altri metalli è un debole conduttore di calore, mentre è un buon conduttore elettrico. È molto raro in natura in forma elementare, ma nonostante questo è stato ritrovato, dopo un suo utilizzo, in tombe egizie, in Cina e India, dimostrando la conoscenza di questo elemento già in antichità. La più grande quantità di mercurio è ricavabile dalla superficie dei giacimenti di cinabro e dagli amalgami di oro e d'argento. I metodi di estrazione sono cambiati molto rispetto a quelli usati dai greci e latini, dove il cinabro era bruciato all'aria aperta creando moltissimi danni alle persone che lo stavano lavorando, poi veniva lavato e si ricavava il mercurio. Essendo questo elemento tossico e i suoi vapori dannosi e dopo una lunga esposizione anche mortale, le norme di tutela fanno sì che i vapori e il mercurio stesso siano racchiusi in forni ben

sigillati fino alla completa estrazione. Inoltre, mentre nell'antichità la resa era di circa il 50% dopo la lavorazione, con i moderni metodi arriva al 90% incrementando così la produzione industriale.

Oltre all'estrazione tramite la combustione del cinabro numerosi scienziati hanno proposto ed elaborato processi elettrolitici per l'estrazione, ma la scelta, seppur preferibile dal lato igienico, a causa dei costi non viene supportata dalle industrie. Per ottenere la sua forma più pura dal materiale grezzo le industrie attualmente utilizzano i metodi di distillazione a bassa pressione.

Nonostante che alla fine del 1800 la maggiore produttrice di mercurio per la grande presenza di giacimenti di cinabro erano gli Stati Uniti d'America, attualmente la maggiore produttrice è l'Italia, grazie alle miniere presenti nell'Idria e nel Monte Amiata; il loro successo è dovuto dal basso costo di produzione rispetto al resto del mondo.

Trovare il mercurio è molto difficile per la sua scarsa presenza, ma le miniere sono presenti in quasi tutto il mondo.

La reazione di estrazione in ambiente ossidante del mercurio è: $\text{HgS} + \text{O}_2 = \text{Hg} + \text{SO}_2$; questa reazione avviene in due stadi: si forma l'HgO che alle temperature di esercizio dei forni equivalenti a 600-700°C si dissocia completamente in Hg e O₂, e i vapori di mercurio risultanti vengono condensati tramite raffreddamento. In questo modo sono trattati anche minerali poveri, ricchi di ganga, preventivamente arricchiti. Per la seconda fase chiamata arrostitimento, vengono usati diversi tipi di forni in base alle potenzialità richieste. In tutti i tipi però i gas uscenti attraversano separatori di polveri per essere raffreddati limitando la loro quantità allo stato di vapore. Per una maggiore purificazione dei prodotti a scopo scientifico la sostanza è purificata con soluzioni acquose con l'1% di acido nitrico rimuovendo metalli estranei, grazie alla difficoltà del mercurio di reagire con molti acidi come quello nitrico e solforico.

Primo Levi nel suo libro il sistema periodico ne parla offrendo una panoramica delle sue proprietà: "È veramente una sostanza bizzarra: è freddo e fuggitivo, sempre inquieto, ma quando è ben fermo ci si specchia meglio che in uno specchio. Se lo si fa girare in una scodella, continua a girare per quasi mezz'ora. Non soltanto ci galleggia sopra il crocifisso sacrilego di Hendrik, ma anche i sassi, e perfino il piombo. L'oro no: Maggie ha provato con il suo anello, ma è subito andato affondo, e quando lo abbiamo ripescato era diventato di stagno. Insomma, è una materia che non mi piace, ...".

Tra le varie esperienze effettuabili con il mercurio, seppur difficili da attuare per la sua elevata tossicità, è possibile osservare l'elevata densità e la sua viscosità versandolo su di una capsula di Petri; in questo modo si osserva come al contatto con questa il mercurio si divida in piccole palline

metalliche che scivolano molto facilmente sul contenitore, ma che allo scontrarsi fra di esse si uniscono facilmente riformando un liquido denso e malleabile.

Per osservare la sua viscosità inoltre è possibile metterlo in relazione con l'acqua, facendo scorrere entrambi su di un vetro liscio, osservando come, seppur l'acqua scorra molto velocemente, il mercurio non subisce significativamente l'attrito del materiale.

La sua più famosa applicazione è sicuramente nella produzione di termometri, bloccata da alcuni anni per il rischio d'intossicazione in caso di rottura dello strumento.

Nonostante ciò il suo utilizzo era molto accurato grazie al suo alto tasso di espansione termica che è abbastanza costante in un'ampia fascia di temperature.

Per la sua densità è usato invece per la costruzione di barometri e manometri.

Molto importante è il suo utilizzo per la dissociazione dell'oro e dell'argento in quanto in natura questi elementi sono spesso trovabili insieme.

Il maggiore utilizzo del mercurio rimane, nonostante sia caduto quasi in disuso per la sua tossicità, in ambito farmaceutico, come nella cura contro la sifilide, ma anche in questo caso spesso i sintomi della malattia successivamente potevano confondersi con quelli causati dall'intossicazione da mercurio. Questo elemento è un veleno generale del protoplasma, ed è stato anche usato in piccole dosi e ampiamente diluito, sotto forma di suoi derivati, per azioni antimicrobica e disinfettante.

Un suo unguento, oltre all'utilizzo contro la sifilide, è stato impiegato per curare malattie della pelle come la scabbia ed è stato poi sostituito da cerotti a base di mercurio.

Estremamente grave è l'avvelenamento cronico dovuto al mercurio. È frequente negli ambienti lavorativi in cui si è a contatto con i suoi vapori, oppure per scopi terapeutici, per cure prolungate e dosate in maniera errata.

I suoi sintomi sono facilmente confondibili con altre malattie in quanto provoca disturbi digestivi, stomatite e disturbi nervosi quali tremori, insonnia, irascibilità e confusione mentale, o lesioni ai reni, al cuore e anemia.

L'avvelenamento da mercurio, anche se normalmente questo non si trova negli alimenti, è possibile che si diffonda anche attraverso il cibo. Questo può, infatti, essere disperso nel ciclo alimentare da piccoli organismi consumati dagli esseri umani; l'esempio più conosciuto è quello del pesce, il cui utilizzo spesso deve essere certificato per evitare la presenza di mercurio al suo interno. In esso il mercurio supererebbe il livello di concentrazione di quello delle acque in cui vivono provocando ulteriori danni.

In ambito farmaceutico, il mercurio si fissa tenacemente sui gruppi sulfidrilici degli enzimi e delle proteine strutturali della cellula, determinando fenomeni di denaturazione e alterazioni. Gli elementi più sensibili alla sua azione sono le cellule epiteliali, quelle della mucosa orale, faringea e gastrica, l'epitelio dei tubuli renali, gli epatociti e gli elementi epiteliali della cute.

In complesso, le attività farmacologiche del mercurio e dei suoi derivati organici e inorganici si possono riassumere in azione disinfettante e antiparassitaria locale, ottenuta mediante numerosi mercuriali organici e inorganici, azioni antiluetica, purgativa e diuretica.

Ormai il mercurio ha perduto quasi tutta la sua importanza terapeutica; per contro esso va acquistando crescente interesse dal punto di vista tossicologico.

Gli avvelenamenti acuti con mercuriali, che avevano un tempo quasi sempre origine iatrogena, oggi sono generalmente accidentali o suicidari. L'ingestione di 0,5 g di mercurio ha, nella maggior parte dei casi, conseguenze mortali.

Introdotta per bocca, il mercurio provoca massive lesioni a carico del cavo orale, del faringe e della mucosa dello stomaco, a cui si accompagnano vomito, emorragie, dolori addominali violenti, collasso e la morte per peritonite acuta conseguente alla perforazione gastrica o intestinale.

Se il decorso dell'avvelenamento non ha carattere fulminante, alle manifestazioni gastroenteriche si sovrappongono disturbi neurologici e sintomi d'insufficienza renale, con conseguenze quasi sempre letali.

Il mercurio degli scarichi industriali, una volta immesso nelle acque dei mari, dei fiumi o dei laghi, si deposita sui fondali, dove viene concentrato nei tessuti di piccoli organismi, nelle alghe, nei batteri, ecc., fino a 200-300 mila volte. Alcune specie dei suddetti organismi hanno la proprietà di trasformare il mercurio metallico in metilmercurio, il quale attraverso la catena alimentare passa nei tessuti dei pesci di cui si nutre l'uomo, raggiungendo concentrazioni che possono produrre gravissimi avvelenamenti. Il fenomeno dell'inquinamento marino con metilmercurio ha acquistato rilevanza mondiale, dato che in gran parte del mondo vengono segnalati valori talora vicini ai livelli di guardia.

Nell'agricoltura e nell'allevamento invece è molto più raro trovare avvelenamenti a causa del mercurio, anche se possono verificarsi a causa dei prodotti antibatterici che vengono spruzzati nel giardino sono a base di mercurio.

Il danneggiamento alle funzioni cerebrali invece è molto più comune per il suo impiego in ambiente domestico, come nelle lampadine fluorescenti o vecchi termometri in quando sono più interessanti e pericolosi alla loro rottura.

Le applicazioni del mercurio diventano nel corso del tempo sempre meno utilizzate nonostante le industrie ne richiedano dosi fino alla scoperta di nuovi composti o alla loro sostituzione.

Un esperimento determinante per la scienza moderna e fino a quel momento non pensabile è quello condotto dal chimico Joseph Priestley per la determinazione della composizione dell'aria. Esperimento casuale e derivante da diverse necessità che portò poi all'elaborazione di una nuova tecnica di lavoro chiamata "di visualizzazione sopra mercurio".

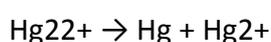
Priestley introdusse un semplice metodo di raccolta, che consisteva in una bottiglia parzialmente riempita di mercurio immersa in parte e capovolta in una vaschetta di mercurio. Il gas prodotto da una reazione, veniva convogliato mediante un tubo all'interno della bottiglia. Mano a mano che questo saliva, faceva defluire il mercurio fuori da questa e restava imprigionato all'interno della bottiglia. Usando questa tecnica, Priestley riuscì a raccogliere anche l'ammoniaca gassosa e, dalla combinazione di questi due gas ottenne il cloruro d'ammonio, polvere bianca utilizzata come fertilizzante. Nel 1774, riuscì ad isolare un nuovo gas, ottenuto scaldando ossido di mercurio sotto una campana di vetro rovesciata: lo chiamò "aria deflogisticata (o deflogistizzata). Lavorando accanto ad una candela accesa, ebbe l'idea di provare l'azione dell'aria deflogisticata sulla fiamma: posta la candela in una bottiglia piena di quel gas, vide con stupore che la fiamma, invece di spegnersi, bruciava di più, ed appariva più luminosa.

Analogamente, con intuizioni di natura fortuita, riuscì a elaborare in maniera sufficientemente corretta la composizione dell'aria riuscendo a esporne benefici e non.

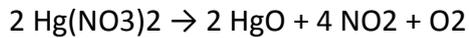
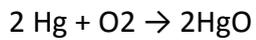
Il mercurio però, a causa della sua elevata tossicità non può però essere usato, o regolarizzato seguendo ferree istruzioni e per questo le industrie, farmaceutiche e non spingono la ricerca su elementi o composti con proprietà simili, per replicare su larga scala esperimenti con il mercurio che faciliterebbero numerose attività.

I primi composti studiabili sono quelli di derivazione del mercurio stesso e da cui sono strettamente connessi almeno sotto il punto di vista della composizione.

Il mercurio forma composti corrispondenti al suo stato di ossidazione +2 (composti mercurici), che sono prevalentemente di tipo covalente e meno frequentemente di tipo ionico e forma inoltre anche composti mercuriosi corrispondenti allo stato +1 nei quali due atomi di mercurio sono legati a formare lo ione Hg_2^{2+} , sia allo stato solido che in soluzione. Molti composti mercuriosi però non esistono, data la grande tendenza al disproporzionamento:



Tra gli ossidi l'unico composto noto è l'ossido mercurico (HgO), solido che varia a seconda delle dimensioni dei cristalli da un colore giallo ad uno rosso ed è di natura covalente; può esistere sia nella forma rombica che in quella esagonale e può essere preparato tramite riscaldamento del mercurio all'aria o per pirolisi del nitrato mercurico a circa 350°C:



L'HgO al di sopra di 500°C si decompone nuovamente negli elementi poiché è notevolmente reattivo, ed è in grado di ossidare molte sostanze riducenti (idrogeno, diossido di zolfo, formaldeide) con formazione di mercurio metallico.

Con perossido di idrogeno forma il perossido di mercurio (HgO₂), di colore rosso, esplosivo.

Gli alogenuri di mercurio (alogenuri mercuriosi) sono tutti composti ionici e tutti con la medesima struttura cristallina.

Sono poco solubili in acqua (tranne il fluoruro mercurioso Hg₂F₂ che però in essa si idrolizza).

Il importante fra questi è forse il cloruro mercurioso (Hg₂Cl₂), presente anche in natura come minerale (calomelano). Può essere preparato trattando con cloruro di sodio una soluzione di nitrato mercurico, oppure da mercurio metallico e cloruro mercurico.

È un solido bianco, insolubile in acqua e negli alcoli, che tende a disproporzionare per azione del calore, della luce o in ambiente acquoso alcalino.

In presenza di ammoniaca annerisce poiché forma mercurio metallico e diversi derivati azotati.

Il cloruro mercurioso, che trova impiego nell'industria farmaceutica tutt'ora, è utilizzato nell'elettrodo a calomelano.

Tra gli alogenuri di mercurio (alogenuri mercurici) il solo fluoruro mercurico (HgF₂) è un composto ionico, solubile in acqua, nella quale si idrolizza pressoché completamente anche a freddo.

Gli altri alogenuri sono composti covalenti molecolari, poco solubili in acqua, nella quale risultano praticamente indissociati. Il più importante fra questi è il cloruro mercurico HgCl₂: è un solido bianco, mediamente solubile in acqua, preparato per sintesi diretta dagli elementi.

È anche utilizzato come catalizzatore, intermedio per la sintesi di molti composti del mercurio, disinfettante in una soluzione molto diluita, fungicida e anche in fotografia.

Lo ioduro mercurico (HgI₂) invece è un solido rosso che può essere preparato per aggiunta di ioduro di potassio a una soluzione di HgCl₂. È insolubile in acqua ma solubile nelle soluzioni di ioduri alcalini con formazione dello ione complesso tetraiodomercurato [HgI₄]²⁻.

La soluzione del sale iodo-mercurato di potassio $K_2[HgI_4] \cdot 2H_2O$ costituisce il reattivo di Nessler, utilizzato per riconoscere tracce di ammoniaca con le quali provoca una colorazione giallo-bruna.

Il cianuro mercurico $[Hg(CN)_2]$ è un composto incolore, solubile in acqua senza apprezzabile dissociazione.

Il fulminato di mercurio $[Hg(CNO)_2]$ è un sale dell'acido fulminico HONC.

È un solido cristallino giallognolo, insolubile in acqua che detona violentemente per urto o riscaldamento, e proprio per questa sua proprietà ha applicazioni come componente di esplosivi.

Può essere preparato disciogliendo il mercurio in acido nitrico concentrato, e quindi trattando con alcol etilico la soluzione.

Il solfuro mercurico (HgS) esiste in due forme, la rossa, trigonale (cinabro), e la nera, cubica, ottenibile per azione di solfuro di idrogeno gassoso su una soluzione acquosa acida di $HgCl_2$.

È insolubile in acqua e nella maggior parte degli acidi, a eccezione di acido bromidrico e acido iodidrico con i quali forma ioni complessi tetraalogenomercurato.

Il solfato mercurico ($HgSO_4$) si può ottenere da mercurio metallico e acido solforico concentrato. È un sale poco solubile in acqua, nella quale si idrolizza facilmente.

Riducendo il solfato mercurico con diossido di zolfo o mercurio, è possibile ottenere il solfato mercurioso (Hg_2SO_4), che trova impiego nella produzione delle pile standard tipo Clark e Weston.

Il nitrato mercurico $[Hg(NO_3)_2]$ allo stato anidro può essere preparato per reazione tra HgO e tetrossido didiazoto: è un composto molto solubile in acqua nella quale si idrolizza con facilità a caldo.

Per quanto riguarda i composti di coordinazione, sia nello stato di ossidazione +1 sia in quello +2 il mercurio forma diversi complessi, stabili sia in soluzione sia allo stadio solido.

Il mercurio è uno dei metalli che più hanno incuriosito l'uomo da secoli, ma la sua conoscenza non è terminata ancora e i suoi possibili utilizzi in ambito tecnologico e/o industriale, seppur limitati dall'alto livello di tossicità sono comunque molto ampi e nonostante una grande decrescita del suo utilizzo gli scienziati non pensano si possa sostituire in tutto.

Link utilizzati per le ricerche:

- <http://www.ndonio.it/Alchimia.htm>
- <http://www.treccani.it/enciclopedia/mercurio/>
- <http://www.my-personaltrainer.it/tossicologia/mercurio-33.html>
- <http://chemistry.about.com/od/alchemicalsymbols/a/alchemyhg.htm>
- <http://www.lenntech.it/periodica/elementi/hg.htm>
- [http://it.wikipedia.org/wiki/Mercurio_\(elemento_chimico\)](http://it.wikipedia.org/wiki/Mercurio_(elemento_chimico))
- <http://chemistry.about.com/od/mercury/a/10-Mercury-Facts.htm>
- http://www.annodellachimica.unito.it/Concorsi/Ipertesti/ITI%20Cobianchi_J%20Priestley/Chimici%205/Scoperte.html
- http://www.treccani.it/enciclopedia/mercurio_%28Enciclopedia-Italiana%29/
- <http://www.sapere.it/enciclopedia/merc%C3%B9rio.html>
- <http://www.chimica-online.it/elementi/mercurio.htm>

Libri utilizzati per le ricerche:

- Il regno periodico, Peter Atkins, Zanichelli editore, 2008
- Il sistema periodico, Primo Levi, Einaudi editore, 1978
- Chimica in versi, Alberto Cavaliere, Mursia editore, 2004