

62. LA DISPERSIONE DEL MERCURIO.

E' noto che il mercurio agisce in ambiente acido per acido cloridrico come riducente trasformandosi in cloruro mercurioso. Le Roy (') e collaboratori hanno utilizzato tale proprietà per la riduzione dei sali ferrici elaborando un metodo che si presenta vantaggioso specialmente per il dosaggio del ferro in presenza di titanio che invece, in queste condizioni, non è ridotto. Lo abbiamo infatti utilmente applicato per l'analisi di sabbie ferri-ferre. Per queste determinazioni si usano circa 20 g. di mercurio che assume, a riduzione avvenuta, un aspetto simile a quello di una polvere sottile.

E' sullo studio di questo fenomeno di suddivisione del mercurio che si sono rivolte le nostre esperienze quando abbiamo potuto constatare che, in opportune condizioni, non si limita a qualche grammo di mercurio ma si può, con pochi cmc. di un adatto reattivo, trasformare quantità di mercurio dell'ordine di qualche Kg.

Si tratta, come in seguito si vedrà, di una ossidazione, ma la sola presenza di un ossidante non è sufficiente ad ottenere la formazione di notevoli quantità di mercurio suddiviso. Sono stati sperimentati diversi reattivi ed infine ci siamo fermati su uno che, oltre a darci i migliori risultati, si prestava per l'analisi dei prodotti delle reazioni, e consentiva quindi di dare una spiegazione esauriente al fenomeno.

Il reattivo è costituito da una miscela di cromato potassico, acido solforico e cloruro di sodio; aggiungendo 5-10 cmc. di questo reattivo ad un Kg. di mercurio ed agitando energicamente, il mercurio si suddivide in minute goccioline e perde la sua fluidità; lo stato di suddivisione aumenta aggiungendo qualche centimetro di acqua e continuando l'agitazione. Si ottiene così una massa compatta, simile a sabbia sottile che conserva, finchè è umida, tale stato; esposta all'aria, in assenza di acqua (ad es. raccogliendola su carta da filtro) ritorna lentamente allo stato liquido e la trasformazione è completa dopo qualche giorno. L'aggiunta

di un acido, anche molto diluito, provoca l'immediato ritorno allo stato liquido.

La rapidità e la facilità con cui avviene il passaggio del mercurio dallo stato liquido ad uno stato di fine suddivisione — che chiameremo per semplicità « disperso » senza però volere intendere che si tratti di un sistema colloidale — e le eventuali applicazioni di cui si dirà in seguito, ci hanno indotto ad individuare le reazioni che si compiono ed a stabilire le condizioni che debbono realizzarsi affinché il fenomeno si verifichi con la maggiore facilità

PARTE SPERIMENTALE.

Ad un kg. di mercurio, contenuto in una bottiglia di vetro a pareti robuste, sono stati aggiunti 10 cmc. di un reattivo (reattivo n. 1) costituito da una soluzione contenente in 100 cmc.: gr. 2 di cromato potassico, gr. 1,5 di cloruro di sodio, cmc. 10,50 di acido solforico N/5 corrispondenti a gr. 1,03 di acido solforico. Dopo pochi secondi di energica agitazione, il mercurio si trasforma completamente in una massa compatta costituita da finissime goccioline; si è aggiunto, in due riprese, circa 20 cmc. di acqua distillata e si è continuata l'agitazione, con che il mercurio si è suddiviso in goccioline sempre più minute. Osservate al microscopio (fig. 1-2) risultano di diverse grandezze, con diametri variabili da 5 a 70 micron; la maggior parte ha un diametro che si aggira intorno a 15 micron. Il passaggio allo stato disperso avviene con un aumento di volume di circa il 20 % dovuto solo ad assorbimento di acqua.

Filtrando si è ottenuto un liquido colorato in giallo per presenza di cromato potassico, con reazione neutra, non contenente ioni mercuriosi, ioni mercurici e sale di cromo.

E' stato agevole constatare che la quantità di cromato presente era inferiore a quella iniziale e quindi vi era stata una ossidazione che doveva necessariamente dar luogo alla formazione di ossido mercurioso; questo si è riuscito a separare per semplici lavaggi con acqua dato che si presenta come una polvere sottile, facilmente asportabile.

Le altre caratteristiche del filtrato — reazione neutra, assenza di mercurio e di ioni cromo — nonché la constatazione che esso conteneva salificato tutto l'acido solforico inizialmente presente nel reattivo, ci hanno

portato ad individuare l'azione dell'acido solforico ed alla conoscenza delle reazioni che avevano luogo.

L'acido solforico libero rimasto dopo la riduzione del cromato, invece di sciogliere l'ossido di cromo, reagisce con l'ossido mercurioso per dare solfato mercurioso che con il cloruro di sodio, forma solfato sodico e cloruro mercurioso. Della presenza di quest'ultimo si aveva già avuto un indizio allorchè tornando il mercurio allo stato liquido, si ricopriva di una sottile polvere bianca; fu facile confermare questa previsione con-

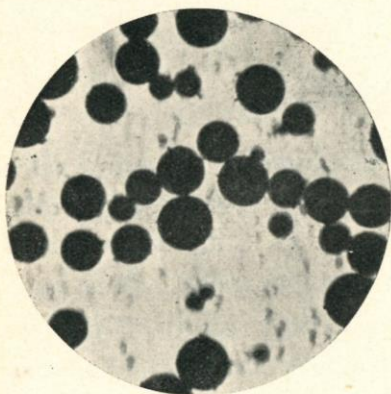


Fig. 1. $\times 400$

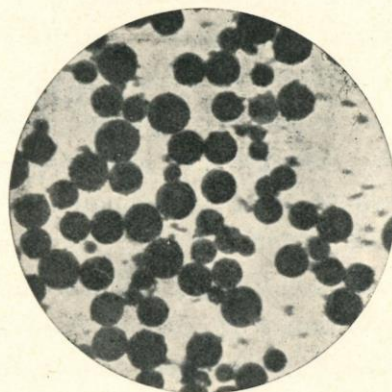
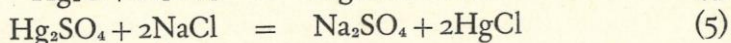
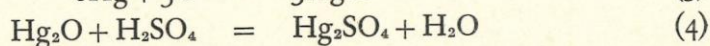
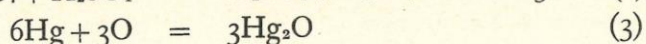
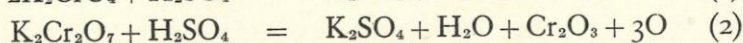
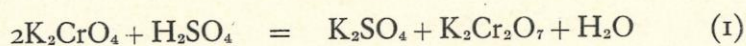


Fig. 2. $\times 400$

statando che il filtrato conteneva una quantità di cloro inferiore a quella iniziale.

In definitiva si è ritenuto che avvenissero le seguenti reazioni:



La dissoluzione dell'ossido di cromo — che sarà necessariamente idratato — con conseguente formazione di solfato di cromo, si ha, come si vedrà in seguito, solo se l'acido solforico è presente in eccesso.

Per confermare queste previsioni si è cominciato col preparare 1 kg. di mercurio disperso usando 10 cmc. del reattivo precedentemente indicato. Si è lavato il mercurio disperso per decantazione fino ad elimina-

zione totale dell'eccesso di cromato e fino alla scomparsa della reazione dei cloruri. Sulle acque di lavaggio — di colore giallo e di reazione neutra — si è dosato il cromato potassico che non ha reagito e gli ioni cloro rimasti liberi. La prima determinazione è stata fatta per via iodometrica, la seconda con il metodo di Mohr che dà i migliori risultati quando il mezzo ha un pH compreso fra 7,8-5,5 (²).

Per differenza tra la quantità iniziale di cromato e quella finale, si è potuto conoscere la quantità di cromato che si è ridotto e quindi in base alle reazioni 1-2-3, la quantità teorica di ossido mercurioso formatosi; la differenza invece tra le quantità iniziali di cloruro e quelle finali, ci ha permesso di conoscere la quantità di cloruro mercurioso formatosi che si è paragonata con quella teorica deducibile dalle reazioni 4-5.

Poichè la quantità di acido solforico libero, era sufficiente a salificare (secondo la reazione 4) solo una parte dell'ossido mercurioso formatosi, sarà rimasto dell'ossido inalterato. Per dosarlo e dosare anche la quantità di ossido di cromo formatosi a seguito della reazione 2, si è aggiunto al mercurio disperso rimasto nella bottiglia ed al residuo passato sul filtro, circa 200 cmc. di soluzione di acido nitrico al 0,5-0,6 %. Dopo contatto di circa 12 ore si è filtrato ottenendosi una soluzione che conteneva come nitrato mercurioso tutto l'ossido mercurioso rimasto e come nitrato di cromo tutto l'ossido di cromo inizialmente formatosi.

Si è scelto l'acido nitrico alla concentrazione indicata, dopo essersi assicurato che non ha alcuna azione, nelle condizioni delle esperienze, sul mercurio sia liquido che allo stato disperso e che scioglie completamente l'ossido mercurioso. Nella soluzione così ottenuta si è determinato l'ione mercurioso precipitandolo a freddo con cloruro di sodio; il cloruro mercurioso ottenuto si è filtrato in crogiuolo di alundum e si è essiccato a 105° fino a peso praticamente invariabile. La esatta costanza di peso non si raggiunge perchè anche quando si è eliminata l'umidità, si hanno continue diminuzioni dovute alla sublimazione del calomelano.

Il dosaggio del sale di cromo si è invece effettuato pesandolo come ossido di cromo secondo il metodo di G. Rothaug (³). All'uopo si è precipitato due volte il cromo come idrato, indi si è portato il precipitato essiccato in crogiuolo poroso di Rose tarato e si è calcinato in corrente d'idrogeno per evitare l'ossidazione dell'ossido di cromo a cromato cromico.

Infine per completare la serie delle determinazioni si è dosato sulle acque di lavaggio del mercurio disperso — già impiegate per determinare il cromato che non ha reagito e gli ioni cloro rimasti liberi — i solfati precipitandoli con cloruro di bario previa acidificazione. Queste acque avevano — come già si è detto — reazione neutra il che stava ad indicare che tutto l'acido solforico si era salificato secondo le reazioni 1-2-4-5 e che si trovava come solfato potassico (reazioni 1-2) e solfato di sodio (reazione 5).

Si è venuto così in possesso di tutti i dati analitici necessari cioè a dire:

- a) cromato che ha partecipato alla ossidazione (reazioni 1-2);
- b) ossido mercurioso salificato (reazioni 4-5);
- c) ossido mercurioso rimasto inalterato;
- d) ossido mercurioso totale (reazione 3);
- e) ossido di cromo (reazione 2);
- f) acido solforico salificato.

Si sono ottenuti i seguenti risultati che rappresentano i valori medi di diverse determinazioni:

	mgr.
Cromato potassico in eccesso	87
» » ridotto	113
Cloruro mercurioso (espresso come Hg)	218
Nitrato mercurioso (» » »)	119
Ossido di cromo (» » K_2CrO_4)	116
Solfati (» » H_2SO_4)	104

Conosciuta la quantità di cromato potassico ridotto, cioè mgr. 113, si è potuto calcolare in base alle indicate reazioni, i seguenti valori teorici:

	mgr.
Acido solforico richiesto per ridurre mgr. 113 di cromato potassico secondo le reazioni 1-2	56,5
Acido solforico consumato per salificare l'ossido mercurioso (mgr. 103-56,6)	46,5
Ossido mercurioso salificato da mgr. 46,5 di acido solforico secondo la reazione 4 (espresso come Hg)	190,0
Ossido mercurioso rimasto insolubile (espresso come Hg)	160,0
» » totale secondo la reazione 3 (espresso come Hg)	350,0
» di cromo (espresso come K_2CrO_4)	113,0
Acido solforico salificato (espresso come H_2SO_4)	103,0

Per facilitare il confronto riassumiamo i valori teorici e quelli trovati:

	Teorico mgr.	Trovato mgr.
Cromato potassico ridotto (espresso come K_2CrO_4)	—	113
Ossido mercurioso salificato dall'acido solforico (espresso come Hg)	190	218
Ossido mercurioso rimasto insolubile (espresso come Hg)	160	119
Ossido mercurioso totale (espresso come Hg)	350	337
» di cromo (espresso come K_2CrO_4)	113	119
Acido solforico salificato (espresso come H_2SO_4)	103	104

Le divergenze fra i valori teorici ed i trovati si spiegano facilmente. Per quanto riguarda l'ossido mercurioso salificato dall'acido solforico, il valore trovato supera quello teorico di circa il 10 %; ciò è dovuto al fatto che accanto alla reazione 4, l'ossido mercurioso reagisce direttamente con il cloruro di sodio dando $HgCl$. Per stabilire quale fosse l'entità di questa reazione nelle condizioni delle esperienze, sono state fatte apposite prove mettendo a contatto ossido mercurioso, ottenuto da un sale mercurioso e da un alcali, con una soluzione titolata di cloruro di sodio. Circa un gr. di Hg_2O precipitato di fresco, è stato tenuto a contatto per qualche ora, con 150 cmc. di soluzione titolata di cloruro di sodio. Su un'aliquota del filtrato si è dosato l'eccesso di ioni cloro. Si è constatato che circa 24 mgr. di mercurio sono stati trasformati in cloruro mercurioso.

Per quanto riguarda l'ossido rimasto insolubile il valore trovato è sensibilmente inferiore a quello teorico; ciò si spiega sia con quanto precedentemente si è detto per il che dell'ossido mercurioso insolubile viene consumato, sia per la difficoltà di sciogliere tutto l'ossido mercurioso che durante il lavaggio è passato sul filtro e resta così aderente alla carta che è praticamente impossibile asportarlo completamente.

Per quanto riguarda l'ossido di cromo il valore trovato supera leggermente quello teorico. Questo è dovuto sia a piccole quantità di ferro sempre presenti nei reattivi, sia al metodo che ci ha fornito, valori leggermente più elevati anche effettuando la calcinazione in corrente d'idrogeno; ciò si è potuto constatare con prove di confronto con una soluzione esatta di cromato potassico ridotta con acido cloridrico ed alcool.

Si può quindi ritenere che i valori trovati concordino sufficientemente con quelli teorici.

Poichè in definitiva l'andamento del fenomeno è regolato dall'acido solforico, per confermare le previsioni abbiamo aumentato e diminuito nel reattivo le sole quantità di acido solforico, mantenendo immutate le quantità di cromato potassico e di cloruro di sodio. In base al cromato di potassio ridotto abbiamo poi ogni volta calcolato i valori teorici per paragonarli con quelli trovati.

Reattivo n. 2. — E' costituito da una soluzione contenente in 100 cmc.: cromato potassico gr. 2; cloruro di sodio gr. 1,5; acido solforico gr. 1,30.

10 cmc. di questo reattivo sono stati impiegati per preparare 1 kg. di mercurio disperso, seguendo le modalità precedentemente indicate; sul filtrato si sono effettuate le stesse determinazioni già fatte per il reattivo n. 1.

La quantità di cromato potassico ridotta è risultata di mgr. 135,5. In base a questo valore si sono calcolati i seguenti dati teorici che nella tabellina che segue si riportano accanto ai valori trovati:

	Teorico mgr.	Trovato mgr.
Cromato potassico ridotto (espresso come K_2CrO_4)	—	135,5
Ossido mercurioso salificato dall'acido solforico (espresso come Hg)	253	281
Ossido mercurioso rimasto insolubile (espresso come Hg)	166	121
Ossido mercurioso totale (espresso come Hg).	419	402
» di cromo (espresso come K_2CrO_4).	135,5	140
Acido solforico salificato (espresso come H_2SO_4)	130	131

Le differenze fra i valori teorici e quelli trovati si spiegano con quanto precedentemente si è detto; c'è da notare che tali differenze anche in questa esperienza sono state dello stesso senso e dello stesso ordine di quelle precedenti.

Per aumentare ancora la quantità di acido solforico ed impedire che questo fosse in eccesso rispetto al cromato — il che avrebbe evitato la formazione di mercurio disperso — è stato necessario aumentare anche la quantità di cromato potassico. La quantità assoluta di cromato potas-

sico — a parità di acido solforico — non ha evidentemente importanza. Del resto a conferma di questa logica previsione, abbiamo ripetuto la esperienza fatta con il reattivo n. 1, raddoppiando però solo la quantità di cromato potassico. Si è cioè adoperato il reattivo contenente in 100 cmc. di soluzione: cromato potassico gr. 4,00; cloruro di sodio gr. 1,5; acido solforico gr. 1,3.

Il cromato ridotto è stato di mgr. 112, analogamente a quanto precedentemente si è trovato.

Si è passato quindi al reattivo n. 3 contenente in 100 cmc. di soluzione: cromato potassico gr. 4,00; cloruro di sodio gr. 2,5; acido solforico gr. 1,596. Si è aumentata la percentuale di cloruro di sodio per fare in modo che, come nei casi precedenti, fosse in eccesso giacchè il suo consumo, per formare cloruro mercurioso, è in questo caso maggiore.

Si è operato poi come per il reattivo n. 1.

La quantità di cromato potassico ridotta è stata di mgr. 166. Ripor-
tiamo nella seguente tabellina i valori trovati e quelli teorici calcolati in base a questa quantità di cromato potassico ridotto.

	Teorico mgr.	Trovato mgr.
Cromato potassico ridotto (espresso come K_2CrO_4)	—	166
Ossido mercurioso salificato dall'acido solforico (espresso come Hg)	310	341
Ossido mercurioso rimasto insolubile (espresso co- me Hg)	204	160
Ossido mercurioso totale (espresso come Hg)	514	501
» di cromo (espresso come K_2CrO_4)	166	169
Acido solforico salificato (espresso come H_2SO_4)	159,6	159

Le differenze tra i valori trovati e quelli teorici sono più rilevanti che nei casi precedenti perchè è aumentata la quantità di ossido mercurioso che, come si è visto, è la causa degli errori.

Siamo passati infine ad un reattivo contenente poco acido solforico.

Reattivo n. 4. — 100 cmc. di reattivo contengono: cromato potassico gr. 2; cloruro di sodio gr. 1,5; acido solforico gr. 0,50. Per 1 kg. di mercurio si sono adoperati 10 cmc. di reattivo e si sono fatte le stesse determinazioni che nei casi precedenti.

La quantità di cromato potassico ridotto è stata di mgr. 60. Ripor-
tiamo nella tabellina che segue i valori teorici calcolati in base alla quan-
tità di cromato ridotto e quelli trovati:

	Teorico mgr.	Trovato mgr.
Cromato potassico ridotto (espresso come K_2CrO_4)	—	60
Ossido mercurioso salificato dall'acido solforico (espresso come Hg)	81,7	99
Ossido mercurioso rimasto insolubile (espresso co- me Hg)	104	75
Ossido mercurioso totale (espresso come Hg).	185,8	174
» di cromo (espresso come K_2CrO_4).	60	63
Acido solforico salificato (espresso come H_2SO_4)	50	50,8

La concordanza tra i valori teorici ed i trovati è dello stesso ordine di quella dei casi precedenti. Vi è da notare che con questo reattivo non si è avuto formazione di mercurio disperso; a seguito dell'agitazione si è subito formato ossido mercurioso, ma il mercurio, anche prolungando il trattamento meccanico, è rimasto allo stato liquido. Ciò è dovuto, come meglio apparirà in seguito, alla deficienza di ossido mercurioso, presente in quantità non sufficiente per ricoprire le goccioline di mercurio di uno strato di ossido.

AZIONE DEL CLORURO DI SODIO.

Stabilite le reazioni che hanno luogo, era agevole individuare l'azione dei componenti del reattivo. Il mercurio agitato energicamente si suddivide, come ogni liquido, in goccioline; basterà che queste si ricoprano di un velo di una sostanza estranea che impedisca il diretto contatto fra le particelle stesse, per conservare al mercurio un fine stato di suddivisione che si manterrà tanto più a lungo quanto più stabile ed aderente sarà il velo di sostanza estranea. Così si può ottenere — sia pure in forma molto labile, con difficoltà e solo per piccole quantità — la formazione di mercurio disperso agitandolo energicamente in presenza di acqua, di una soluzione salina o di una sostanza oleosa.

Nel caso del nostro reattivo, la sostanza estranea che si deposita sulle particelle di mercurio è l'ossido mercurioso. La presenza dell'acido solforico ha la doppia funzione di consentire la riduzione del cromato e

di sciogliere parte del prodotto dell'ossidazione (Hg_2O) che viene definitivamente sottratto dal cloruro di sodio come sale insolubile (HgCl). In definitiva si avrà quindi un aumento della velocità della reazione di ossidazione con immediata formazione di mercurio disperso.

Allo stesso risultato si giunge sostituendo l'acido solforico ed il cloruro di sodio con l'acido cloridrico che esercita contemporaneamente le due funzioni dell'acido solforico e del cloruro di sodio. E' noto infatti da tempo che l'acido cloridrico cambia in calomelano l'ossido mercurioso senza che questo passi prima in soluzione.

La formazione poi di un sale insolubile (HgCl) contribuisce assieme ad Hg_2O , alla formazione sulle goccioline di mercurio di un velo di sostanza estranea.

Uguali risultati abbiamo ottenuto sostituendo il cloruro di sodio con un'altra sostanza che reagendo con solfato mercurioso forma un sale insolubile. Così risultati positivi si sono avuti con il molibdato di ammonio; il reattivo conteneva in 10 cmc.: cromato potassico gr. 4; acido solforico gr. 1,03; molibdato di ammonio gr. 6. Ne sono stati usati cmc. 10 per un kg. di mercurio.

In assenza di cloruro di sodio, usando cioè un reattivo costituito solo da cromato potassico ed acido solforico nelle stesse proporzioni precedentemente indicate (reattivi n. 1-2-3) si ha ugualmente formazione di mercurio disperso; bisognerà però agitare a lungo giacchè — per l'assenza di cloruro di sodio è diminuita la velocità di formazione dell'ossido mercurioso. Così aggiungendo ad un kg. di mercurio 10 cmc. di un reattivo contenente in 100 cmc.: gr. 2 di cromato potassico e gr. 1,03 di acido solforico ed agitando si è avuto in un primo tempo formazione di anidride cromica gialla (CrO_3) che solo lentamente si è ridotta a Cr_2O_3 con formazione di ossido mercurioso.

Analogamente sostituendo il cloruro di sodio con un altro sale (solfato sodico, nitrato sodico) che non dia con il solfato mercurioso composti insolubili, non si ha una rapida formazione di mercurio disperso.

Se si lasciano inalterate le quantità di cromato potassico e di cloruro di sodio del reattivo e si aumenta gradualmente la quantità di acido solforico (oppure si diminuisce la quantità di cromato, lasciando inalterata la quantità di acido solforico) non si avrà più formazione di mercurio disperso allorchè il cromato non sarà più in eccesso, quando cioè si avrà

un filtrato incolore. Ciò si spiega in quanto l'eccesso di acido solforico scioglie tutto o quasi l'ossido mercurioso consentendo quindi il diretto contatto fra le particelle di mercurio. Così il reattivo n. 5 contenente in 100 cmc: cromato potassico g. 1,08; cloruro di sodio g. 2; acido solforico g. 1,30, adoperando nel solito modo, non ha dato luogo alla formazione di mercurio disperso. Operando come precedentemente si è detto, si è constatato nel filtrato assenza di cromato e di sale di cromo. La quantità di cromato potassico ridotta è stata quindi di mgr. 108. Si riportano nella tabella che segue i valori trovati e quelli teorici calcolati in base alla quantità di cromato ridotto:

	Teorico mgr.	Trovato mgr.
Cromato potassico ridotto (espresso come K_2CrO_4)	—	108
Ossido mercurioso salificato dall'acido solforico (espresso come Hg)	311	313
Ossido mercurioso rimasto insolubile (espresso come Hg)	24	21
Ossido mercurioso totale (espresso come Hg)	335	334
» di cromo (espresso come K_2CrO_4)	108	111
Acido solforico salificato (espresso come H_2SO_4)	130	130

In questa esperienza la concordanza tra i valori trovati e quelli teorici è maggiore che nei casi precedenti; ciò si spiega in quanto essendo diminuita la quantità rimasta inalterata di ossido mercurioso, si è ridotta la principale causa di errore.

Come l'acido solforico si comportano l'acido acetico ed altri acidi più forti dell'acido cromico.

Per facilitare il confronto si sono riuniti nella seguente tabella i valori finora trovati:

* * *

La formazione di mercurio disperso non è da confondersi con la cosiddetta estinzione del mercurio; questa riguarda solo piccole quantità di metallo che sono suddivise mescolandole intimamente con notevoli percentuali di sostanze grasse che impediscono il diretto contatto fra le diverse goccioline di mercurio. Anche in questo caso si ha però formazione di piccole quantità di ossido mercurioso al quale anzi si attribuisce l'azione

	Reattivo n. 1: in 100 cc. K ₂ CrO ₄ gr. 2; NaCl gr. 1,5; H ₂ SO ₄ gr. 1,03		Reattivo n. 2: in 100 cc. K ₂ CrO ₄ gr. 2; NaCl gr. 1,5; H ₂ SO ₄ gr. 1,30		Reattivo n. 3: in 100 cc. K ₂ CrO ₄ gr. 4; NaCl gr. 2,5; H ₂ SO ₄ gr. 1,596		Reattivo n. 4: in 100 cc. K ₂ CrO ₄ gr. 4; NaCl gr. 1,5; H ₂ SO ₄ gr. 0,5		Reattivo n. 5: in 100 cc. K ₂ CrO ₄ gr. 1,08; NaCl gr. 2; H ₂ SO ₄ gr. 1,03	
	Teorico mgr.	Trovato mgr.	Teorico mgr.	Trovato mgr.	Teorico mgr.	Trovato mgr.	Teorico mgr.	Trovato mgr.	Teorico mgr.	Trovato mgr.
Cromato potassico ridotto . .	—	113	—	135,5	—	166	—	60	—	108
Ossido mercurioso salificato dall'acido solforico (espresso come Hg)	190	218	253	281	310	341	81,7	99	311	313
Ossido mercurioso rimasto insolubile (espresso come Hg) .	160	119	166	121	204	160	104	75	24	21
Ossido mercurioso totale (espresso come Hg)	350	337	419	402	514	501	185,8	174	335	334
Ossido di cromo (espresso come K ₂ CrO ₄)	113	116	135,5	140	166	169	60	63	108	111
Acido solforico salificato .	103	104	130	131	159,6	159	50	50,8	130	130

delle pomate mercuriali. Così nel 1850 von Baerensprung ⁽⁴⁾ dimostrò, con una serie di interessanti esperienze che il principio attivo delle pomate mercuriali era l'ossido mercurioso che in piccole quantità si forma durante la preparazione delle pomate e la cui percentuale aumenta con il tempo; pertanto la maggior parte del mercurio delle pomate mercuriali è da ritenersi senza azione. Questa ipotesi è confortata anche dalla facile reagibilità dell'ossido mercurioso che, come si è detto, si può trasformare senza che passi in soluzione.

Per la preparazione del mercurio estinto furono anche usati degli ossidanti; così Walz ⁽⁵⁾ trovò che la estinzione chimica del mercurio — detta così per distinguerla da quella meccanica ottenuta per agitazione del mercurio in presenza di acqua o di sali neutri — si aveva agitando il mercurio con ossidanti come permanganato di potassio, cloruro ferrico, ferricianuro di potassio ⁽⁶⁾, liquido di Fehling, cromato potassico.

Il metodo di preparazione del mercurio disperso e le sue finalità sono però essenzialmente diverse; qui si è trattato di ottenere con pochi cmc. di un adatto reattivo qualche Kg. di mercurio in uno stato non più fluido e contenente solo tracce d'impurezze costituite da ossido di cromo, ossido mercurioso e calomelano; queste si allontanano quando per riavere il mercurio allo stato liquido, si aggiunge acido nitrico diluito, si lava con acqua e si filtra.

APPLICAZIONI.

E' noto che il mercurio si spedisce in bombole di ferro del peso di circa 6 kg. capaci di contenere circa 35 kg. di mercurio. La maggior parte della nostra produzione è destinata alla esportazione che nel 1938, ha raggiunto 18.392 q.li cioè circa 52.500 bombole con un corrispondente consumo di ferro di circa 3.150 quintali ⁽⁷⁾. Si tratta però di ferro che in buona parte dovrebbe ritornare in Patria ed il cui commercio usufruisce di speciali agevolazioni. Nella eventualità di incontrare difficoltà a procurarsi dette bombole, valeva la pena di tentare di sostituirle con altri recipienti.

Come si è detto precedentemente, il mercurio disperso preparato con uno dei reattivi al cromato potassico, si presenta come una massa sabbiosa, compatta, che può maneggiarsi con una certa facilità. Trattato

con un acido capace di sciogliere l'ossido mercurioso (si presta bene l'acido nitrico diluito ad 1 %) torna subito allo stato liquido ed vi torna anche se lo si lava a lungo con acqua perchè si separa alla superficie l'ossido mercurioso.

Abbiamo cercato di aumentare la stabilità del mercurio disperso, ma i risultati sono stati scarsi; per facilità di preparazione e per stabilità conviene usare uno dei citati reattivi al cromato potassico con poco acido solforico e con cloruro di sodio oppure sostituire questi due ultimi con acido cloridrico. Per ottenere un mercurio molto suddiviso è necessario dopo avervi aggiunto il reattivo e dopo energica agitazione ripetere un paio di volte l'agitazione aggiungendo ogni volta una decina di cmc. di acqua.

Il mercurio così preparato è stato racchiuso, ancora umido, in cassette di legno di abete, capaci di contenere circa 4 kg. di metallo, internamente ed esternamente paraffinate e spedito a Milano a due stabilimenti industriali. Le cassette sono arrivate a destinazione senza perdite di mercurio che conservava ancora lo stato disperso. La soluzione raggiunta non consente però, almeno allo stato attuale, di affrontare con sicurezza e con convenienza il trasporto del mercurio. Bisognerebbe disporre di solidi bariletti di legno, internamente paraffinati, simili a quelli usati per il trasporto del latte condensato che però verrebbero a costare più delle bombole di ferro, per cui queste sono ancora il mezzo più conveniente per trasportare il mercurio.

Per queste esperienze la Società Monte Amiata, che qui ringraziamo, ha messo cortesemente a nostra disposizione una bombola di mercurio.

Il mercurio disperso si presenta vantaggioso per la preparazione di crete mercuriali; versandolo in un mortaio e mescolandolo con talco in parte torna allo stato liquido ed in parte si incorpora col talco, dando una polvere grigia, stabile, che non lascia separare mercurio. E' da tener presente che il mercurio disperso preparato con i reattivi al cromato precedentemente indicati è abbastanza puro; così un kg. di mercurio preparato col reattivo n. 1 conterrà solo: mgr. 218 di HgCl , mgr. 119 di Hg_2O , mgr. 113 di Cr_2O_3 .

Gli ossidanti sono stati adoperati per purificare il mercurio; così Russel ed Evans (*) e più tardi Dobrowsky (°) consigliarono l'uso del per-

manganato di potassio. Il procedimento da noi descritto costituisce anche un metodo per purificare il mercurio giacchè allontana le tracce dei metalli più elettropositivi che vengono facilmente ossidati; basterà poi aggiungere acido nitrico diluito per riavere il mercurio liquido, che verrà ulteriormente lavato con acqua ed infine filtrato.

RIASSUNTO

E' stato studiato il passaggio del mercurio dallo stato liquido ad uno stato di fine suddivisione individuando le reazioni che si compiono quando si ricorre a reattivi a base di cromato potassico, acido solforico e cloruro di sodio.

Sono state studiate alcune applicazioni.

SUMMARIUM

Hydrargyri transitum sive transmutationem a fluido statu ad tenuissimam quandam subdivisionem attente exploraverunt Auctores; reactionesque singillatim definitae sunt, quae fiunt quotiens reactiva adhibentur quae chromato potassico, acido sulphurico, chloruro sodico constant.

Adplicationes quoque nonnullae temptatae sunt.

Roma. — Istituto di Sanità Pubblica - Laboratorio di Chimica.

BIBLIOGRAFIA

(¹) J. Am. Chem. Soc., 43, 2372 (1921).

(²) Analyst., 64, 730 (1939).

(³) Z. f. anorg. Ch., 84, 165 (1914).

(⁴) J. prakt. chem., 50, 21 (1850).

(⁵) Chem. News., 22, 217 (1870).

(⁶) Recentemente nella Chimica e l'Industria, gennaio 1940 pag. 30 è comparso un riassunto di M. Bianco, riguardante l'azione del ferricianuro di potassio e del cloruro di bario sul mercurio. L'Autore — a giudicare dal riassunto — ha soffer-

mato la sua attenzione su una polvere tenuissima simile a cipria che si forma ed a cui ha dato il nome di leutroidrargirio. È da ritenersi che questa polvere sia essenzialmente costituita da cloruro mercurioso, ossido mercurioso e mercurio finemente suddiviso.

(⁷) Annuario Statistico Italiano, pag. 177 (1939).

(⁸) J. Chem. Soc., [2], 127, 2221 (1925).

(⁹) Chem. Ztg., 5-6, 32 (1940).