

Il masrium

Un ponte tra la protochimica dei faraoni e il mondo arabo

di Marco Fontani, Arnaldo Cinquantini
e Mariagrazia Costa

A volte di un luogo si concepiscono idee non originali; l'Egitto per esempio ha una sua definizione, nell'immaginario collettivo, scontata: è il paese dei faraoni e delle piramidi, a cui si aggiunge, in questi tristi giorni, il terrorismo mediorientale. Eppure undici decenni fa, quando questo sterminato paese faceva parte, in modo alquanto singolare, della corona britannica, esisteva al Cairo un efficiente laboratorio chimico, gestito dal Governo di Londra. Gli interessi principali di questa struttura, nonché gli sforzi dei ricercatori, erano volti al servizio dell'archeologia. Ma non solo.



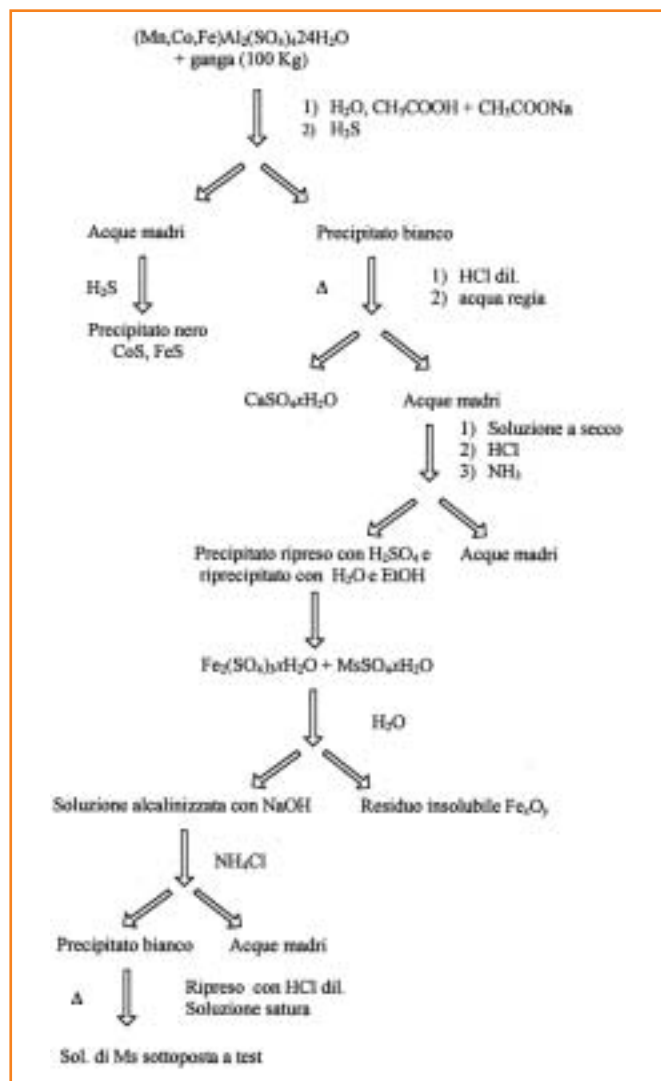
Nel 1890 il ventitreenne Henry Droop Richmond, dopo aver studiato all'University College School, al Finsbury Technical College ed aver trascorso un periodo di perfezionamento in un laboratorio di analisi sotto la guida di Otto Hehner, entrò come secondo chimico al Khedivial Laboratory del Cairo. Negli anni 1890-91 Johnson Pascià, viceré inglese d'Egitto, donò al laboratorio dove Richmond lavorava assieme al dottor Hussein Off, alcune specie di allumi fibrosi che aveva trovato durante alcune ricerche di carattere geologico nelle più remote parti dell'Egitto. Alla metà del 1891 il Pascià fece dono di altri 100 chilogrammi di questo tipo di allume affinché i due chimici potessero esaminarlo con maggior precisione di quanto erano stati in grado di fare l'anno precedente con i più modesti campioni di cui disponevano. Per il Pascià le ricerche avrebbero dovuto essere indirizzate verso lo sfruttamento di tipo commerciale dei metalli eventualmente presenti nel minerale. Infatti in questi campioni i due chimici rilevarono una certa quantità di cobalto. Johnson e il finanziere, che aveva ottenuto dal Governo Egiziano i diritti di estrazione, pensarono di valorizzare e di sfruttare commercialmente i giacimenti. Durante le investigazioni analitiche per stabilire la composizione di questi allumi Off e Richmond osservarono che i loro campioni contenevano una percentuale, variabile tra l'uno e il quattro per cento, di un elemento sconosciuto.

M. Fontani e A. Cinquantini, Dipartimento di Chimica - Università di Siena; M. Costa, Laboratorio di Ricerca Educativa in Didattica Chimica e Scienze Integrate - Dipartimento di Chimica - Università di Firenze. fontanim@unisi.it

Un nuovo elemento?

Dopo una lunga serie di processi chimici atti a separare il nuovo elemento dalla matrice minerale, Richmond e Off ottennero una soluzione del presunto nuovo elemento; suddivisero questa in quattro porzioni e ciascuna frazione fu sottoposta ad un test per appurare la natura dell'elemento. Ottennero un precipitato con ammoniaca (frazione α), con solfato di sodio e ammoniaca (β), con nitrato di argento (γ) e con ossalato di ammonio (δ). Il prodotto ottenuto per aggiunta dell'ossalato di ammonio e successiva calcinazione dette un ossido dalle proprietà chimiche alquanto particolari. I test chimici suggerirono agli autori che poteva trattarsi di un il metallo bivalente. Benché i risultati non fossero del tutto convincenti e la conferma certa della presenza del nuovo elemento tardasse ad arrivare, Henry Droop Richmond e Hussein Off conclusero che si trattasse di un metallo alcalino terroso. A questo proposito i due studiosi proposero il nome *masrium* (in italiano questo nome non è mai stato tradotto, ma potrebbe essere masrio) in onore al Paese di provenienza dell'allume e dove i due chimici avevano svolto le loro ricerche. Infatti *Masr* è la grafia latina del nome arabo "Egitto". Allo stesso tempo proposero il nome *masrite* per l'allume fibroso.

Il precipitato ottenuto aggiungendo ossalato alla soluzione dette informazioni relative al peso atomico del masrio. Per titolazione con permanganato Richmond e Off risalirono al contenuto di acido ossalico ($H_2C_2O_4$) nell'ossalato di masrio, MsC_2O_4 [1], così come dopo calcinazione del medesimo determinarono il contenuto di ossido, MsO (Tabella).



Processo di separazione analitica utilizzato da Richmond ed Off per estrarre l'ipotetico masrio contenuto nell'allume egiziano (masrite)

Vizi di... analisi

Il metodo ed il calcolo del peso atomico furono comunque viziati da notevoli imprecisioni ed errori. Richmond riportò il valore 228 per il nuovo elemento, basandosi sul fatto che i suoi campioni contenevano una *appropiata* dose di impurezze.

Richmond e Off non furono in grado di ottenere il nuovo elemento allo stato metallico per riduzione del cloruro con sodio metallico o per via elettrochimica. Allo stesso modo fallirono i tentativi di ottenere la soluzione basica del cianuro. Ciò nonostante riuscirono a sintetizzare il solfato e separarono le ultime tracce di solfato ferrico dai campioni.

A tutt'oggi il solo nome che sia rimasto in uso è quello di masrite, una varietà della *halotrichite* contenente manganese e cobalto. Il masrio è un elemento inesistente. Il peso atomico di questo elemento lo renderebbe identico al radio, all'epoca sconosciuto [2]. Oggigiorno sappiamo che il metallo radioattivo non è presente negli allumi dove Richmond e Off lo cercarono. Pensiamo che i due chimici avessero preso per nuovo un elemento che nuovo non era affatto: l'alluminio.

Riesaminando oggi i processi chimici di separazione dei metalli dal minerale, alla luce delle conoscenze di chimica

Tabella - Determinazione della composizione del masrio

g $MnSO_4$	g $H_2C_2O_4$	g MsO
0,1895	0,0529	-
0,2125	0,0586	-
0,2965	-	0,168
0,2405	-	0,137
0,2695	-	0,154
0,651	-	0,360

analitica, possiamo dire che Richmond e Off separarono alluminio e forse tracce di manganese.

Gorgogliando H_2S in una soluzione acquosa di Mn^{2+} si ottiene la lenta precipitazione del solfuro di manganese; questo fenomeno si ha solo in condizioni di pH superiori a 8-9. Il tampone acetato di sodio e acido acetico impedì che il MnS andasse probabilmente assieme agli omologhi di Co e Fe. È pur vero che il precipitato rosa di MnS non fu visto nell'altra frazione ma ciò si spiega anche per l'enorme quantità di materiale trattato (100 kg). Il manganese doveva essere in scarsa quantità ed il colore rosa risultò sbiadito dall'eccesso di precipitato bianco di idrossido di alluminio. La presenza di calcio tra i primi prodotti di precipitazione, conferma che il materiale esaminato era comunque fortemente impuro e la ganga avrebbe potuto contenere molti altri elementi oltre al calcio. L'uso dell'acqua regia come ossidante permise ai due chimici di separare lo ione ferrico, sia come ossido sia come solfato.

Allo stesso modo, il manganese, se fosse stato presente, sarebbe stato ossidato e separato come biossido: pertanto il Mn deve essere stato estratto come solfuro nei primissimi passaggi.

L'unico elemento presente nel silicato in quantità apprezzabili che può essere giunto fino all'ultimo passaggio, risulta pertanto l'alluminio. La presenza di questo elemento infrange definitivamente l'ipotesi di Richmond secondo la quale il Ms sarebbe stato un elemento bivalente, ma spiega il disaccordo tra il valore osservato sperimentalmente e quello teorico per il peso atomico dell'ipotetico masrio. La composizione chimica della masrite, non risultò essere esattamente quella proposta dal chimico inglese: $(Al,Fe)_2O_3 \cdot (Ms,Mn,Co,Fe)O_4 \cdot 4SO_3 \cdot 20OH_2$ (che oggi potremo indicare come $(Al,Fe)_2(Ms,Mn,Co,Fe)(SO_4)_4 \cdot 20H_2O$). La formula corretta è: $(Mn,Co,Fe)Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$. Richmond si accorse comunque della difficoltà oggettiva nello stimare il contenuto di molecole di acqua di cristallizzazione.

La presenza di cobalto in questo minerale, che secondo Richmond era usato dagli antichi egizi per ricavare pigmenti colorati, portò il chimico ad esporre una singolare ipotesi. Quest'ultimo elemento poteva essere stato utilizzato da parte degli artigiani egiziani per le decorazioni dei templi e delle tombe disseminate lungo il corso dell'alto e basso Nilo.

Spinto dalla curiosità Richmond si recò dal direttore del Museo del Cairo (che dal 1891 era stato spostato a Giza), il francese M. Grebaut, e gli chiese dei reperti da esaminare. Purtroppo dalle analisi risultò che nessun manufatto colorato o smalto conteneva tracce di cobalto.

Note conclusive

Il masrio ebbe vita veramente breve: citato occasionalmente, l'isolamento del radio spazzò via ogni possibile conciliazione tra la scoperta del chimico inglese e i dati sperimentali raccolti dai coniugi Curie. Ironia della sorte spettò ad una coetanea di

Richmond, M.me Curie, il merito della scoperta dell'ultimo elemento alcalino terroso naturale. Nel monumentale trattato di chimica inorganica di J.W. Mellor (1869-1938) sono meticolosamente riportate anche le scoperte di elementi errati. I dati relativi al masrio sono lacunosi; accanto alla casella Ms è riportata laconicamente la scritta "scoperta non confermata", non per desiderio di banalità bensì per onesto convincimento. La ragione dell'effimera esistenza del masrio fu che essa rappresentò niente più che il risultato di un'analisi errata. E così dovettero averla intesa buona parte dei chimici dell'epoca. Sul finire del 1892 Henry Droop Richmond tornò in Patria e non si occupò più di mineralogia, ma servì come chimico presso l'Aylesbury Diary Company fino al 1915. In quegli anni pubblicò numerosi ed originali lavori analitici di chimica degli alimenti, in particolar modo sul latte. Dal 1915 al 1931, anno della morte, fu capo analista al Boots Pure and Drugs Co. Ltd. Durante la sua carriera di chimico ebbe modo di redigere numerose monografie, che comparvero sulla rivista *Analyst*. Socio della Royal Chemical Society dall'età di vent'anni, Richmond pubblicò un solo articolo sulle pagine della prestigiosa rivista della Società Reale di Chimica. Fu appunto da quest'unico articolo, apparso sulle pagine delle *Transactions del Journal of Chemical Society* dell'anno 1892, che egli annunciò, assieme al Dr. Hussein Off, la scoperta del masrio.

Bibliografia e note

- [1] Ms indica il simbolo proposto da Richmond e da Off per l'elemento da loro ipoteticamente scoperto, il masrio.
- [2] Nel 1892, nella tavola periodica, a cui Richmond fece riferimento, si trovava un elemento del gruppo del *glucinio*, calcio, magnesio, stronzio e bario, non ancora scoperto: l'*eka-bario*, per citare la terminologia di Mendeleev, ossia il radio che verrà scoperto da Pierre (1859-1906) e Marie Curie (1867-1934) nel 1898. Il peso atomico previsto dalla teoria da Mendeleev e Newlands per l'*eka-bario* era 225 in buon accordo con i valori ricavati da Richmond e Off. Il glucinio, riportato nel testo di Richmond e Off, è stato il nome dell'elemento di numero atomico 4, fino a quando la Commissione Internazionale per i Pesi Atomici, nel 1921, ha deciso di mutarlo nell'attuale berillio.
- [3] H.D. Richmond, H. Off, *J. Chem. Soc. Transactions*, 1892, **61**, 491.
- [4] H.D. Richmond, *Analyst*, 1908, **33**, 179.
- [5] H.D. Richmond, *Analyst*, 1908, **33**, 209.
- [6] H.D. Richmond, *Analyst*, 1908, **33**, 305.
- [7] H.D. Richmond, *Analyst*, 1910, **35**, 516.
- [8] H.D. Richmond, *Analyst*, 1911, **36**, 9.
- [9] H.D. Richmond, H.C. Huish, *Analyst*, 1912, **37**, 168.
- [10] H.D. Richmond, *Analyst*, 1918, **43**, 167.
- [11] H.D. Richmond, *Analyst*, 1920, **45**, 260.
- [12] H.D. Richmond, *Analyst*, 1923, **48**, 67.
- [13] H.D. Richmond, *Analyst*, 1925, **50**, 260.
- [14] F.L.P., *J. Chem. Soc. Transactions*, 1931, **II**, 3382.
- [15] F.P. Treadwell, *Chimica Analitica*, 7^a Ed. ital., Vol 1°, Analisi Qualitativa, 1955, Vallardi, Milano.
- [16] T. Moeller, *Qualitative Analysis*, 1958, Mc Graw-Hill Book Company; New York.
- [17] N.D. Trifonov, V.D. Trifonov, *Chemical Elements; how they were discovered*, 1982, MIR Publisher Moscow.
- [18] *The Manufacturer and Builder*, 1892, **24**(6), 127.
- [19] J.W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, 1922-1937, Vol. **XVI**.

Convenzioni per i soci della Società Chimica Italiana

Sconti con catene alberghiere

- *Best Western Hotels Italia - Estero*
Sconto del 20% (circa).
Centro di prenotazione: Best Western "Top Line" 800 116506.
Convenzione IC 01215650.
- *Bettoja Hotels*
Sconto del 20% (circa).
Centro di prenotazione: 800 860004.
Convenzione Bettoja Hotels/Società Chimica Italiana.
- *Viva Hotels - Firenze*
Sconto del 20% (circa).
Centro di prenotazione: 055 284722/294687.
Convenzione Viva Hotels/Società Chimica Italiana.

Sconti con case editrici

- *Licosa Libreria Commissionaria Sansoni SpA*
Sconto 20% sui soli testi stranieri.
Convenzione 001700/PG.
Tel. 055 645415 (FI) e 02 3272513 (MI).
- *Piccin Nuova Libreria SpA*
Sconto 20% presentando la tessera di socio Sci.
Tel. 049 655566 (PD).

Riviste della biblioteca Sci "Francesco Selmi"

Ricordiamo ai soci che è possibile, facendone richiesta alla Sci, ricevere le fotocopie degli articoli delle riviste sotto elencate con il solo addebito delle spese:

- *Soviet Journal of Coordination Chemistry* *
 - *Journal of Organic Chemistry of the USSR* *
 - *Journal of General Chemistry of the USSR* *
 - *Journal of Analytical Chemistry of the USSR* *
 - *Kinetics and Catalysis* *
 - *Doklady Chemistry* *
 - *Bulletin of the Academy of Sciences of USSR Division of Chemical Sciences* *
 - *Biochemistry* *
 - *Journal Prikladnoj Chimii* **
 - *Chimija Geterociklicheskich Soedinenij* **
 - *Polish Journal of Chemistry* °
 - *Latvijas PSR Zinatnu Akademijas Vestis* °°
 - *Latvijas Zinatnu Akademijas Vestis - Fizikas un Tehnisko Zinatnu Serija* °°
 - *Latvijas PSR Zinatnu Akademijas Vestis - Kimijas Serija* °°
- * traduzione in inglese dal russo; ** edizione in lingua russa;
° edizione in lingua inglese; °° edizione in cirillico.

Tutte le informazioni relative alle convenzioni

possono essere richieste a:

Società Chimica Italiana - Ufficio Soci
Viale Liegi, 48/c - 00198 Roma.
Tel. 06 8549691 - Fax 06 8548734