Marco Fontani
Dipartimento di Chimica Organica "U. Schiff"
Università di Firenze
Mariagrazia Costa
Laboratorio di Ricerca Educativa
Università di Firenze
Chiara Carbonera
Dipartimento di Chimica
Università di Firenze
marco.fontani@unifi.it

IL LAVŒSIUM E IL DAVYUM

Ascesa e declino di due metalli dai nomi illustri

Le storie degli elementi della tavola periodica, se osservate dall'interno sono faccende complesse, soprattutto quando godono dell'attraente maledizione di riportare alla luce fatti perduti e false scoperte separate da noi da tredici decenni di storia, come nel caso del lavœsio e del davio.

Nel 1861 J.-P. Prat [1], di ritorno da un'escursione nell'Ariége, Pirenei francesi, porta con sé alcune specie di minerali. Tra essi ce n'è uno che lo ha colpito particolarmente: una pietra, nera, compatta con riflessi metallici, simile alla grafite. L'analisi chimica della roccia risulta difficile perché il minerale è assai complesso: una miscela di solfuri, ossidi, seleniuri, tellururi, carbonati, numerosi solfati e silicati di metalli alcalini e alcalino terrosi. Contiene inoltre, allo stato elementare, del manganese, del ferro, del nichel ed un metallo sconosciuto.

Prat è membro della *Société des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux* e in una comunicazione letta il 5 febbraio 1862, in quel consesso, esprime il desiderio di chiamare il nuovo metallo *lavœsio* in ricordo del grande chimico Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794)[1].

Il nuovo metallo risulta di colore argentato, malleabile e con un punto di fusione superiore a 600 °C; ha una densità intorno a 7 gcm^{-3} e mostra delle peculiari proprietà chimiche e fisiche.

Il *lavœsio* reagisce con cloro, bromo e iodio allo stato elementare, formando dei sali bianchi e insolubili. Con l'acido solfidrico dà un precipitato giallo fulvo. I risultati dei saggi chimici spingono Prat a ipotizzare che questo elemento possa appartenere al secondo gruppo dello zinco e del cadmio o all'ottavo, insieme all'iridio. Nessuna di queste reazioni caratteristiche sembra coincidere con quelle di un elemento già noto. Dalla documentazione in nostro possesso non risulta che Prat si accinga a fare alcun tentativo, o non abbia gli strumenti, per determinare il peso atomico del nuovo elemento. Successive indagini [2-4] suggeriscono all'autore l'idea che l'elemento sia molto più diffuso in natura di quanto non avesse ritenuto in un primo momento: infatti lo rinviene in idrossi-silicati di nichel e manganese provenienti dalla Nuova Caledonia [5] e più abbondantemente nella pirite [3-4] (Tabella 1).

Per quindici anni non si parla più di *lavœsio*. Solamente nel 1877 la notizia della scoperta del nuovo metallo varca i confini della provincia francese: prima viene ripresa dalla rivista *Le monde pharmaceutique et medicale* [6], poi, pochi mesi più tardi, compare sulla rivista *La Nature* [7] ad opera del giovane Gaston Bonnier (1853-1922) futuro naturalista, all'epoca chimico *préparateur à l'Ecole Normale Supérieure* a Parigi. La recensione del francese viene tradotta sulle pagine del *Chemical News* [8] di sir William Crookes (1832-1919) e del *Chemischer Jahresbericht* [9]. Nel suo lavoro Bonnier non cita il lavoro originale di J.-P. Prat del 1862 e di

conseguenza la comunità scientifica dell'epoca considera l'anno della pubblicazione dell'articolo del botanico francese, 1877, come data della scoperta del *lavœsio*. Così facendo la presunta scoperta del metallo viene posticipata di quindici anni. Nel 1883, una tavola dei corpi semplici stampata in Italia riporta il nome di questo metallo seguito da numerosi "?" in corrispondenza del peso atomico, della densità e del calore specifico. La grafia del nome è *lavoisio*, secondo la consuetudine del tempo di seguire la fonetica, piuttosto che l'etimologia. Il simbolo è Ls. L'esistenza di questo metallo, comunque, rimane a lungo incerta fino a quando, senza una ritrattazione, scompare nella più completa indifferenza.

Un residuo nella lavorazione del platino: il davio

Il 28 giugno 1877, pochi mesi dopo il secondo annuncio della scoperta del *lavœsio*, un chimico russo, Sergius Kern, delle acciaierie Obouchoff di San Pietroburgo, scrive sulle pagine dei *Comptes Rendus* [10]: *"A la fin du mois dernier, je suis parvenu à isoler un nouveau métal appartenant au groupe du platine; je l'ai nommé davyum, en l'honneur de sir Humphry Davy, l'éminent chimiste anglais[2]"*.

Kern trova il metallo [10-12] sottoponendo a vari trattamenti una piccola quantità di residuo rosso scuro, ottenuto dalla lavorazione della ganga platinifera proveniente dai lontani giacimenti russi negli Urali. Per riscaldamento, il materiale rosso cupo dà una massa spugnosa che fusa con la fiamma ossidrica genera un piccolo lingotto di *davio* (simbolo, Da). Il metallo in suo possesso è assai scarso (0,27 g) ma tuttavia sufficiente per determinare alcune proprietà fisiche: durezza e duttilità.

La densità misurata è 9,385 gcm^{-3}. Kern osserva che il metallo viene attaccato dall'acqua regia, ma non dall'acido solforico a caldo. Poco più tardi pubblica altre proprietà del metallo [13-17] e afferma che il *davio* potrebbe occupare la casella vuota, della tavola periodica di D.I. Mendeleev (1834-1907), compresa tra il molibdeno e il rutenio [10]. Il peso atomico viene stimato intorno a 100 [10], corrispondente all'attuale tecnezio. Egli dona il campione di *davio* all'ingegner Alexeieff [13], affinché ne determini con esattezza il peso atomico. I risultati sono diversi da quelli sperati: 154 (un peso atomico, sappiamo oggigiorno, intermedio tra quello dell'europio 151,96 e quello del gadolinio 157,25). Il primo chimico estremamente dubbioso circa l'operato di Kern è A.H. Allen, il quale sarcasticamente annota che, se spesso Kern va soggetto ad errori di calcolo aritmetici, anche la sua analisi chimica può essere altrettanto imprecisa. Allen conclude il suo articolo [18]: "*...unfortunately that gentleman's contributions contain little that is novel, and that little is mostly incorrect[3]*".

L'anno seguente Kern [19] riporta altre osservazioni sul *davio*, tra cui la sua estrema rarità in natura. Nessuno sembra interessarsi più a questo metallo, la cui esistenza è sempre più incerta. Nel 1895 il chimico svedese P.J.F. Rang pubblica un'aggiornata tavola periodica di Mendeleev dove compare il *davio* nel settimo gruppo sotto il manganese. Come per il *lavœsio*, la tavola dei corpi semplici stampata in Italia riporta il nuovo metallo con simbolo Da. Tale elenco viene aggiornato personalmente da Ugo Schiff (1834-1915) che segue attentamente da Firenze la tumultuosa serie di annunci delle scoperte di nuovi elementi, ma si astiene dal menzionare sia il *davio* che il *lavœsio*. Nel 1898 il professor John William Mallet

Tabella 1 - Elenco di alcuni elementi e loro caratteristiche analitiche. Il lavœsio con molta probabilità fu confuso con uno o più di essi

Metallo	Cl_2 (colore)	Br_2 (colore)	I_2 (colore)	H_2S (colore)
Ls	$LsCl_2$ (bianco)	$LsBr_2$ (bianco)	LsI_2 (bianco)	Ls_2S (giallo-fulvo)
Zn	$ZnCl_2$ (bianco)	$ZnBr_2$ (bianco)	ZnI_2 (bianco)	ZnS (bianco)
Cd	$CdCl_2$ (bianco)	$CdBr_2$ (bianco)	CdI_2 (bianco)	CdS (giallo-arancio)
Cu	CuCl (bianco)	CuBr (giallo-pallido)	CuI (bianco)	Cu_2S (blu-nero)
Fe	$FeCl_2$ (bianco) $FeCl_3$ (verde)	$FeBr_2$ (giallo) $FeBr_3$ (rosso)	FeI_2 (violetto-grigio)	FeS (bianco, nero se impuro)
Mn	$MnCl_2$ (rosa)	$MnBr_2$ (rosa)	MnI_2 (rosa)	MnS (rosa)
Ni	$NiCl_2$ (giallo)	$NiBr_2$ (giallo)	NiI_2 (nero)	NiS (nero o giallo)
Tl	TlCl (bianco)	TlBr (giallo)	TlI (giallo)	Tl_2S (nero)

M.me Lavoisier (1758-1836) e Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) in un dipinto del 1788 di J.L. David

(1832-1912) dell'Università della Virginia, decide di ripetere l'esperienza di Kern [20]. Ottiene una massa di 15 g, dalla lavorazione di 35 kg di minerali platiniferi fatti arrivare in America dello stesso giacimento in cui era stato trovato di *davio*, e conferma le reazioni descritte vent'anni prima dal chimico russo.

L'oblio del *lavœsio*

Già nella recensione entusiastica della scoperta del *lavœsio*, Gaston Bonnier spiega involontariamente la causa dell'errore di Prat: *"Ce métal a été découvert sans l'aide du spectroscope[4]"* [7]. La prima comunicazione di Prat riporta solo i saggi chimici che lo hanno portato all'identificazione di un nuovo metallo. Come Gaston Bonnier infatti spiega, il chimico farmaceutico di Bordeaux solo in seguito registra lo spettro del *lavœsio*.

«Mais ce qui constitue un caractère curieux et tout particulier de ce nouveau métal, c'est que son spectre ressemble beaucoup à celui du cuivre[5]» [7].

Bonnier non sembra dubitare della veridicità della scoperta del connazionale e non si cura troppo di analizzare la curiosa somiglianza tra le righe spettrali del *lavœsio* e del rame. Un'indagine spettroscopica più approfondita avrebbe immediatamente escluso la presenza di un nuovo elemento, ma non fu fatta.

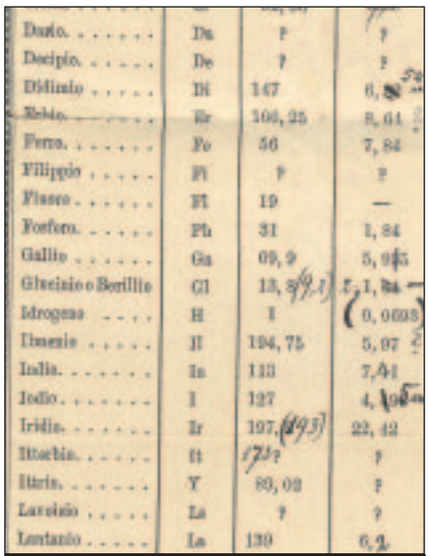
Il 13 aprile 1877, una settimana dopo che il *Chemical News* annuncia la scoperta del nuovo metallo, un lettore, W.H. Walenn[6], spedisce una lettera all'editore nella quale cautamente osserva la impressionante somiglianza del *lavœsio* con lo zinco [21]. Egli lavora nel campo della elettrodeposizione dell'ottone in bagni alcalini e sottoponendo una soluzione di Zn^{2+}, Cu^{2+}, cianuro di potassio e tartrato di ammonio, poco al di sopra della temperatura di congelamento, ottiene Zn purissimo all'elettrodo negativo. Quando alza la temperatura si accorge che il colore del metallo depositato passa da argenteo, a giallognolo. Walenn ipotizza che il metallo di Prat possa avere a che fare con la soluzione che egli aveva sottoposto a tensione.

L'ipotesi di Walenn non era sbagliata: il presunto *lavœsio* altro non è che un tipo di ottone con elevato tenore di Zn [22]. Questa ipotesi spiega sia lo spettro del *lavœsio* (coincidente con quello del rame) che le sue proprietà chimiche, pressoché identiche a quelle dello zinco. Saremmo tentati ad ipotizzare che nel campione di Prat sia stato presente anche cadmio, poiché la sistematica chimica di questo elemento non contrasta le osservazioni fatte dal chimico farmaceutico di Bordeaux, ma la mancanza del campione originale non permette di andare oltre a questa speculazione. Si potrebbe pensare che Prat avesse riscoperto il tallio ad un anno di distanza da sir William Crookes e Claude-Auguste Lamy (1820-1878) [23], e lo avesse chiamato *lavœsio*. Infatti questo metallo del terzo gruppo si rinviene nella pirite e in rocce contenenti zinco e viene estratto per arrostimento del minerale grezzo, materiali e processi che Prat descrive nei suoi lavori. Purtroppo però anche questa ipotesi va scartata: lo spettro del tallio è inequivocabile, presentando una sola riga verde nel visibile, contrariamente al *lavœsio* che risulta molto più ricco, secondo l'analisi spettroscopica di Prat, essendo composto da tre gruppi distinti di righe per un totale di 23 linee.

La lunga agonia del davio

Anche l'esistenza del metallo di Kern si fa sempre più dubbia [24]. Nel 1910 Julius Ohly [19] dedica al *davio* un intero paragrafo del suo testo sui metalli rari, ma non apporta niente di nuovo se non la grafia sbagliata del nome e del simbolo del presunto metallo: *davyium* e Dm. Anche se nessuno crede più all'esistenza di que-

sto elemento, alcuni autori (1927) sentono il bisogno di includerlo nei loro trattati di chimica inorganica (sebbene storpiandone il nome: *devium*) [20]. Il 20 maggio 1950, un mese prima della sua scomparsa, John Gerald Frederick Druce fa in tempo a leggere, sulle pagine di *Nature*, il suo ultimo articolo [25]. In gioventù egli era stato coinvolto nella scoperta di un elemento mancante, scoperta risultata in seguito fallace[7]. Prima di chiudere la propria esistenza, vuole riabilitare il *davio*, ma non vi riesce. Sebbene con alcune perplessità, ipotizza che il renio altro non sia che il *davio* scoperto da Kern nel lontano 1877. Druce non è nuovo a questi tentativi di *riabilitazione* come mostra un suo articolo del 1936 [26], nel quale pone il *davio* quale precursore del *masurio* (attuale tecnezio).



Particolare di una tavola degli elementi (1883) stampata in Italia e dove compaiono i simboli Da e Ls e alcune osservazioni autografe di U. Shiff

Prendiamo in considerazione l'ipotesi di Druce (del 1936) poiché, al presente stato della conoscenza, sappiamo che il tecnezio non è presente in natura, quindi Kern non avrebbe potuto fondere un piccolo lingotto di questo metallo e battezzarlo *davio*. A riguardo dell'ipotesi relativa al renio restano ad ogni modo troppe, e troppo grandi, incongruenze tra il lavoro di Kern e quello degli scopritori di questo metallo: Otto Berg (1874-1939) ed i coniugi Walter Noddak (1893-1960) e Ida Tacke (1896-1978). Per citarne alcune, il peso atomico calcolato per il *davio*, 154, è ben lontano da quello del *dwi-manganese* (Re) pari a 186,21. La densità dei due metalli, poi, non è neppur lontanamente paragonabile: quella del renio è 21,04 gcm^{-3} mentre quella calcolata per il *davio* è poco più di un terzo di tale valore. Infine risulta difficile credere che alcuni saggi chimici con solfocianuro di potassio, sebbene caratteristici, possano essere condizione necessaria e sufficiente a confermare l'uguaglianza tra i due corpi semplici. A nostro avviso, una probabile spiegazione dell'errata scoperta di Kern è la seguente [22]:

- la reazione del cloruro di *davio* con solfocianuro di potassio dà una colorazione rossa come quella prodotta dalla combinazione con sali ferrici;
- il precipitato marrone tendente al nero del presunto DaS può benissimo essere FeS;
- la densità 9,385 gcm^{-3} del Da potrebbe derivare da una somma opportunamente pesata delle densità del ferro e del rame (rispettivamente 7,87 e 8,96 gcm^{-3} e presenti nel campione per ca. il 7% in peso) con tracce di elementi di densità più elevata quali platino, iridio, palladio e rutenio presenti nel campione per oltre il 90% del peso complessivo.

Non si può escludere che Kern abbia maneggiato tracce di renio, quasi sempre presenti nei materiali platiniferi, ma non è ipotizzabile che questo elemento possa essere stato rivelato con le più comuni tecniche di indagine del tempo. Con molta probabilità Kern aveva ottenuto una miscela di ferro, platino, iridio con tracce variabili di rame, palladio e rutenio (Tabella 2).

Conclusioni

Nel 1888 Henry Carrington Bolton[8] pubblicò un dettagliato elenco relativo alla scoperta degli elementi nel decennio 1877-1887 [28]. Nessuno aveva letto, alla fonte, della scoperta del *lavœsio*, annun-

Tabella 2 - Lista dei presunti elementi scoperti nel 1877, minerale dal quale furono estratti, autorità e riferimento bibliografico

Nome	Materiale	Scopritore	Riferimenti bibliografici
Neptunium (neptunio)*	Columbite $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_5$	Hernamm	*J. Prakt. Chem.*, 2, **15**, 105; *Chem. News*, **35**, 197
Lavœsium (lavœsio)	Pirite FeS_2	Prat	*Le monde Pharmaceutique*, 1877, **8**, 4
Mosandrum (mosandrio)	Samarskite $(Y,Fe,U)(Nb,Ta)_2O_5$	L. Smith	*Comptes Rendus*, **87**, 148; *Chem. News*, **35**, 100
Davyum (davio)	Giacimenti platiniferi	S. Kern	*Comptes Rendus*, **87**, 72

***Il nome di questo elemento non è mai stato riportato prima in italiano. Per comodità abbiamo scelto di tradurlo *neptunio* e non nel più naturale nettunio per non confondere il lettore con l'elemento di numero atomico 93 scoperto nel 1940 da Edwin McMillan (1907-1991) e da Philip Hauge Abelson (n. 1913).**

cio apparso sui rendiconti della *Société des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux* del 1862: più semplicemente era stata presa come data ufficiale della scoperta, il 1877, seguendo l'erronea datazione di Bonnier. Anche Bolton incorse in questo spiacevole errore quando riportò la scoperta del *lavœsio*, nell'anno 1877, assieme a quella del *davio*, del *neptunio* e del *mosandrio*.

Né il *lavœsio*, né gli altri tre elementi sono risultati nuovi corpi semplici, ma è altresì vero che nessuno più del nome *lavœsio*, meriterebbe di occupare un posto nella tavola periodica di Mendeleev. Al presente stato delle conoscenze gli ultimi elementi ad avere un nome sono il darmstadtio [29] (Z = 110 e simbolo Ds)[9] e il roentgenio (Z = 111 e simbolo Rg). Tuttavia sono stati scoperti altri 6 elementi di numero atomico 112, 113, 114, 115, 116 e 118. Al momento di decidere un nome appropriato per uno di questi transuranici, sarebbe opportuno ricordarsi di Lavoisier poiché il lavoro del chimico francese, insieme a quello di Mendeleev, intorno alla classificazione degli elementi chimici, è uno dei pilastri su cui poggiano le attuali conoscenze.

Ringraziamenti: *Gli autori desiderano ringraziare Françoise Leroy e Claire-Lise Gauvain dell'Unversità di Bordeaux-1 e Monique Blondel della Biblioteca Interuniversitaria di Medicina di Parigi-5, molto gentili ed disponibili: esse, oltre ad aver fornito ogni possibile aiuto logistico alla ricerca, al pari nostro, si sono appassionate a queste curiose vicende.*

Note

1 Lavoisier viene considerato (ad eccezione dei chimici anglosassoni) il primo chimico moderno: colui che ha sollevato una nuova disciplina, la chimica, dalle fumiginose basi dell'alchimia. Il suo lavoro restò a lungo insuperato. Dette essenziali contributi alla definizione di elemento, tant'è che negli anni Trenta del XX secolo il chimico Georges Urbain (1872-1938) affermava di essere più vicino a tale concetto lavoisieriano che a quello fornito dalla fisica nucleare.

2 Alla fine del mese scorso, sono riuscito ad isolare un nuovo metallo che appartiene al gruppo del platino; l'ho nominato *davyum*, in onore di sir Humphry Davy, l'eminente chimico inglese.

3 Sfortunatamente il contributo di questo gentiluomo [Kern] contiene poco di nuovo e quel poco è abbondantemente sbagliato.

4 Questo metallo è stato scoperto senza l'aiuto dello spettroscopio.

5 Il fatto che costituisce un carattere curioso e del tutto particolare di questo nuovo metallo, è il suo spettro che assomiglia molto a quello del rame.

6 Walenn, socio della Physical Society, era un esperto di termopile.

7 John Gerald Druce (1894-1950) chimico e allievo di Jaroslav Heyrovsky (1890-1967), premio Nobel per la chimica 1959; primo inglese ad ottenere un dottorato alla *Univerzita Karlova* di Praga. Negli anni Venti assieme al chimico F.H. Loring ricercò l'elemento mancante di numero atomico 87. In seguito Loring credette di averlo individuato e volle chiamarlo *alcalinio* (Ak) [27].

8 Henry Carrington Bolton (1843-1903), chimico, storico e bibliofilo. La *Chemical Heritage Foundation*, in suo onore, ha creato nel 1999 la *Bolton Society* come un'organizzazione per la raccolta di materiale inerente la chimica e le tecnologie ad essa correlate.

9 Una curiosa coincidenza ha voluto che per un certo periodo il *darmstadtio* avesse simbolo Da come quello proposto per il *davio*. In seguito la commissione IUPAC ha modificato il simbolo Da poiché esso avrebbe potuto essere scambiato con la desueta unità "dalton".

Bibliografia

[1] Prat, *Memoires de la Societé des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux*, 1862, Séance du 5 février.
[2] Prat, *Memoires de la Societé des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux*, 1876, des procès verbaux, Séance du 21 décembre.
[3] Prat, *Memoires de la Societé des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux*, 1877, Séance du 8 février.
[4] Prat, *Memoires de la Societé des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux*, 1877, Séance du 22 mars.
[5] Prat, *Memoires de la Societé des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux*, 1877, des procès verbaux; Séance du 14 juin.
[6] *Le Monde Pharmaceutique et Medicale*, 1877, **8**(1), 4.
[7] G. Bonnier, *La Nature*, 1877, Premiere Semestre, 363.
[8] *Chemical News*, 1877, **35**, 137.
[9] *Chemischer Jahresbericht*, 1877, 275.
[10] S. Kern, *Comptes Rendus*, 1877, **87**, 72.
[11] S. Kern, *Chemical News*, 1877, **36**, 4.
[12] *The Manufacturer & Builder*, 1877, September, **9**, issue 9, 206.
[13] S. Kern, *Comptes Rendus*, 1877, **87**, 623.
[14] S. Kern, *Chemical News*, 1877, **36**, 114.
[15] S. Kern, *Chemical News*, 1877, **36**, 155.
[16] S. Kern, *Chemical News*, 1877, **36**, 164.
[17] S. Kern, *Comptes Rendus*, 1877, **87**, 667.
[18] A. H. Allen, *Chemical News*, 1877, **36**, 33.
[19] S. Kern, *Chemical News*, 1878, **37**, 65.
[20] W.J. Waggoner, *Chemistry*, 1975, 25.
[21] W.H. Walenn, *Chemical News*, 1877, **35**, 154.
[22] F.A. Cotton *et al., Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, 1999.
[23] C.-A. Lamy, *Comptes Rendus*, 1862, **54**, 1255.
[24] Sir Edward Thorpe, *History of Chemistry*, volume 1, Watts & Co, London, 1914.
[25] J. Newton Friend, J.D.F. Druce, *Nature*, 1950, May, 819.
[26] J.D.F. Druce, *Chemistry and Industry*, 1936, July, 577.
[27] F.H. Loring, *Chemical News*, 1930, March 21, 178.
[28] H.C. Bolton, *Chemical News*, 1888, **58**, 188.
[29] P.J. Karol *et al., Pure and Appl. Chem.*, 2003, **75**, 1601.