

# FLASHBACK

## PAGINE DI STORIA



Marco Fontani  
Dipartimento di Chimica Organica

Università di Firenze

Mariagrazia Costa

Laboratorio di Ricerca Educativa in Didattica Chimica  
e Scienze Integrate

Dipartimento di Chimica

Università di Firenze

marco.fontani@unifi.it

## CHI PECORA SI FA IL WOLFRAMIO LA MANGIA

**La scoperta del wolframio non arrestò la ricerca dei chimici** che credevano che all'interno dei suoi ossidi si nascondesse un altro elemento, analogamente a quanto accaduto per il molibdeno.

Intorno alla metà del XVI secolo, Georgius Agricola [1] (1494-1555) riferiva dell'esistenza di un minerale chiamato schiuma (o bava) di lupo [2], oggi conosciuto con il nome di wolframite [3] al cui interno fu rinvenuto un nuovo elemento. Eppure con la scoperta del wolframio o tungsteno non si fermò la ricerca di alcuni chimici che vollero continuare a credere che i suoi insidiosi ossidi celassero un nuovo elemento, il *neo-tungsteno*. Un'analoga quanto sterile indagine si consumò per il così detto *neo-molibdeno*: un'affannosa caccia ai duplici neo-elementi che iniziò a metà XIX secolo ed ebbe il suo infelice epilogo solo nel 1919.

Nel 1761 Johann Gottlieb Lehmann [4] (1719-1767) fuse la wolframite con nitrato di sodio e trovò che il prodotto di fusione si ridiscioglieva in acqua tingendo la soluzione di verde che successiva-

mente virava al rosso per effetto dei manganati e dei permanganati presenti. Lehmann aggiunse acido solforico ed ottenne un precipitato bianco spugnoso che divenne giallo per lunga esposizione all'aria. Diciotto anni più tardi, nel 1779, il chimico Peter Woulfe (1727-ca.1805) scaldò dei campioni di wolframite con acido cloridrico e ottenne un prodotto vivacemente colorato di giallo che lo spinse ad ipotizzare l'esistenza di qualche nuovo elemento all'interno del minerale. Nel 1781 il celebre chimico svedese Carl Wilhelm Scheele [5] (1742-1786) analizzò un minerale bianco, chiamato tungsteno [6]. Egli si avvide che questo minerale era un sale di calcio di un misterioso nuovo acido, che volle chiamare acido tungstico [7]. Di avviso contrario era il connazionale Torbern Olof Bergman [8] (1735-1784), il quale imputava l'alta densità della

scheelite alla presenza di ossido di bario e non ad un nuovo elemento. Poiché era un bravo chimico condusse con scrupolosità le sue analisi e quando trovò che il contenuto del minerale era siliceo e non alcalino come avrebbe dovuto essere nel caso dell'ossido di bario, rimase alquanto frustrato ma non tardò a riconoscere che la sua ipotesi era errata. Successivamente riconobbe che l'acido tungstico era l'ossido di nuovo elemento [9], che denominò *lapis ponderosus* "pietra pesante". Il nome latino non prese mai piede; invece andò sempre più affermandosi la traduzione svedese che ancora oggi usiamo, tungsteno, appunto. Il merito di aver isolato il metallo spetta però a due giovani nobili spagnoli: nel 1783, Juan José de Elhuyar y de Zubice (1754-1796), allievo di Bergman a Uppsala assieme al suo fratello minore Fausto de Elhuyar y de Zubice [10] (1755-1833) analizzarono della wolframite e trovarono l'ossido di tungsteno [11]. Riscaldando ad elevate temperature l'acido tungstico (ossido di W) con carbone di legna in polvere, riuscirono a ridurre il nuovo elemento allo stato metallico. Presentarono la loro scoperta all'Accademia delle Scienze di Tolosa [12] il 4 marzo 1784: "denomineremo questo nuovo metallo *volfram*, prendendo a prestito questo nome dalla materia da cui è stato estratto... Questo termine è più adatto di *tungust* o tungsteno, perché la wolframite è un minerale conosciuto da molto tempo prima del minerale tungsteno." Curiosamente nella lingua svedese di oggi l'elemento è chiamato normalmente *volfram* come suggerito dai fratelli de Elhuyar [13] e non *wolfram* come nelle altre lingue germaniche [14].

Nel 1811, Martin Heinrich Klaproth (1843-1817), propose il nome *scheelium* [15] per denominare il metallo scoperto da Scheele. Il celebre Jöns Jakob Berzelius (1779-1848), che inizialmente aveva sostenuto questo nome, poco tempo dopo, con un repentino cambio di opinione, avversò apertamente l'ipotesi di onorare la memoria di Scheele in questo modo [16] ed ebbe a giustificare la sua malcelata invidia con le seguenti parole [17]: "C. W. Scheele had already immortalised his name by other great discoveries to such an extent as to preclude the necessity of its being handed down to posterity by the denomination of a substance" [18].

### I vicini del molibdeno e del wolframio

Il 22 novembre 1915 Monsieur Gerber [19] depositò un plico sigillato presso l'Académie des Sciences. Quasi due anni più tardi egli stesso chiese che l'Accademia levasse i sigilli e il documento venisse reso pubblico. Fu così che tra l'aprile e l'ottobre del 1917 apparve una lunga monografia dal titolo "A la recherche de deux métaux inconnus" suddivisa per comodità in quattro articoli [20]. M. Gerber, non era un professore universitario ma un facoltoso dilettante: aveva messo su un proprio laboratorio chimico nella

città di Clermont-Ferrand. Non possedendo però l'attrezzatura spettroscopica necessaria per analizzare i campioni purificati, Gerber si rivolse ad un celebre fisico, probabilmente Antoine Arnaud Alfred Xavier Louis de Gramont [21].

Gerber partì dallo studio della classificazione periodica proposta da Dimitri Mendeleev e constatò che la triade del Mn era rimasta troppo a lungo incompleta nonostante i chimici europei si fossero messi alla ricerca della coppia di elementi chiamati provvisoriamente *eka-manganese* e *dvi-manganese* (indicati da Gerber con i simboli Km e Dm) da quasi mezzo secolo. Gerber stesso fornì le motivazioni che lo spinsero a dedicarsi con passione a questa affascinante ma sfortunata caccia agli elementi mancanti: *L'idée de mon travail m'à été suggérée par le longues réflexions sur la lacune inexplicquée dans la série des éléments déjà révélée par Mendelejeff, et qu'on retrouve toujours ouverte dans le plus récentes études sur la question* [22].

Il fatto poi che sia l'*eka-manganese* che il *dvi-manganese* non fossero stati scoperti, per un così lungo tempo, suggerì al chimico francese l'ipotesi secondo la quale la legge periodica di Mendeleev, nonostante avesse previsto l'esistenza di dieci elementi, fosse da correggere. Gerber suggerì che gli elementi di numero atomico 43 e 75 dovessero essere ricercati non tra i minerali ricchi di Mn ma tra quelli degli elementi della triade precedenti

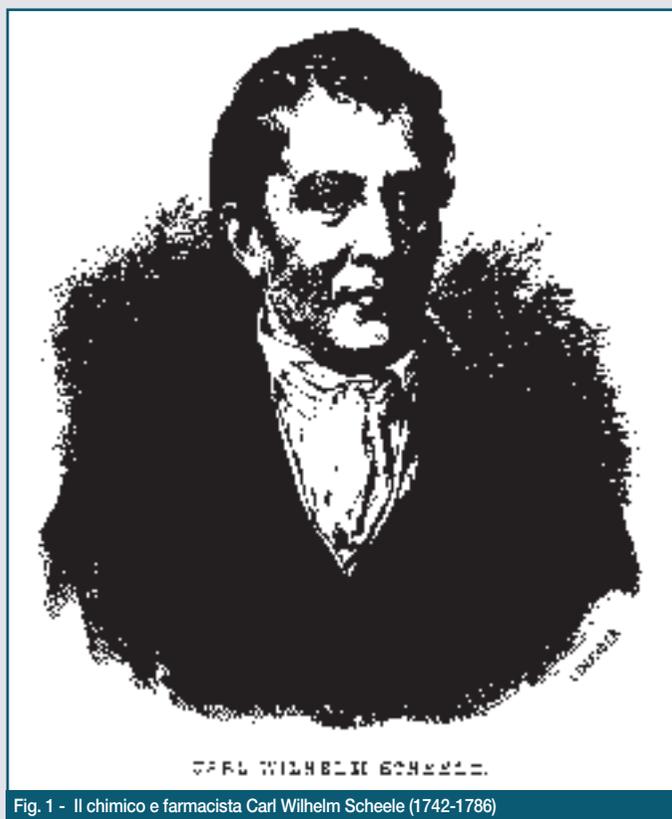


Fig. 1 - Il chimico e farmacista Carl Wilhelm Scheele (1742-1786)

# FLASHBACK

## PAGINE DI STORIA



Fig. 2 - Francobollo emesso dalle poste spagnole nel 1983 in occasione del bicentenario della scoperta del wolframio da parte dei fratelli Fausto e José Elhuyar

te: Cr, Mo e Tu (W). Inizialmente Gerber aveva cercato gli elementi mancanti esaminando con cura un gran numero di campioni di minerali provenienti dalla Germania, ma non lesinò sforzi analizzando anche leghe commerciali a base di manganese nella segreta speranza di trovarvi tracce dei due sfuggenti elementi. Per questo scopo comprò 50 kg di scarti ferro-manganici provenienti dagli alto-forni della Société d'Outreau. Da questo campione estrasse 27 g di solfuri metallici che per successivi trattamenti chimici liberarono circa 9 g di acido molibdico che egli scrupolosamente confrontò con campioni commerciali puri; le reazioni chimiche sia qualitative che quantitative condotte sui due campioni non combaciavano affatto. Gerber nella sua prosa elegante e discorsiva riportò la seguente affermazione: *Dès ce moment est en effet, s'imposaient à mon esprit les questions suivantes: Le molybdène est-il un élément simple? de même le tungstène? Ces deux corps ne pourraient ils pas être des mélanges, en proportions variables de deux métaux respectivement très voisins, non seulement par leur poids atomique et leurs densité, comme le veut la loi de Mendelejeff, mais aussi par l'ensemble de leurs propriétés chimiques* [23].

Non era la prima volta che gli scienziati facevano notare la complessità dei composti del tungsteno - in particolar modo i tungstati - e osservavano quanto fosse incompleta e lacunosa la conoscenza della loro composizione. Nel 1847 Auguste Laurent (1807-1853) asserì di aver preparato un ammonio-isotungstato la cui esistenza è sempre stata dubbia [24]. Nel 1860 forse l'ultimo rampollo della dinastia dei Bernoulli, il chimico Friedrich-Adolph [25], ottenne il titolo di doctor philosophiae pubblicando il saggio dal titolo: *De wolframio nonnullique ejus conjunctionibus* [26]. L'anno seguente C. Scheibler fu il primo ad ipotizzare che il tungsteno fosse in realtà la combinazione di due o più elementi [27].

Secondo le congetture avanzate da Gerber proprio l'acido isotungstico [28] poteva contenere il *neo-molibdeno*.

Dalla fine del 1913 Gerber passò ad analizzare tutti i principali minerali ricchi di tungsteno e di molibdeno alla ricerca dell'eka-manganese e del divi-manganese: molibdenite e thorianite. In particolare da una varietà di molibdenite australiana proveniente da Glenn Innès nel Nuovo Galles del Sud, per successive cristallizzazioni frazionate, si accorse che il metallo presente nel campione più solubile di molibdato di ammonio, mostrava un peso atomico superiore (99,9) a quello del molibdeno (96). L'altra sensibile differenza tra il Mo e il *neo-molibdeno* risiedeva nella volatilità degli ossidi ottenuti per decomposizione dei sali d'ammonio. Tale proprietà era molto maggiore nei supposti composti del nuovo metallo. Gerber dopo aver analizzato e caratterizzato a fondo i suoi campioni si sentì pronto per annunciare: *les derniers dépôts conduisent à un autre radical, probablement l'éka-manganèse pour lequel la classification de Mendelejeff prévoit un poids atomique voisin de 100, et que je dénomine provisoirement le néomolibdène* [29].

Restavano inspiegabilmente simili sia le proprietà chimiche che, quelle spettroscopiche dei due elementi. Per venire a capo di questo rompicapo Gerber finì per accarezzare l'ipotesi che il *neo-molibdeno* e il molibdeno potessero essere due "metallo-isotopi". Questa bizzarra ipotesi fu partorita da Gerber dopo che egli aveva mandato i suoi campioni di anidride isotungstica e di acido politungstico [30] da Monsieur de Gramont per un esame spettroscopico. Era infatti così convinto che l'anidride isotungstica potesse contenere il tanto ricercato *divi-manganese* che affisse l'etichetta "sel nouveau de Dm" sulla provetta che spedì allo spettroscopista. Gerber era altresì convinto che il neomolibdeno non fosse identico al *nipponio* da poco scoperto da Masataka Ogawa [31] (1865-1930) affermando: *le métal que j'ai isolé est tout à fait différent de celui d'Ogawa* [32]. Purtroppo la risposta di Antoine Arnaud Alfred Xavier Louis de Gramont non fu positiva. In poche parole riassunse il concetto che Gerber aveva esposto in 4 articoli e oltre 30 pagine: *pas de nouveau métal, rien que du tungstène* [33]. I risultati spettroscopici avrebbero scoraggiato un qualunque scienziato, ma non Gerber il quale asserì che se le evidenze sperimentali contrastavano la sua ipotesi, la risposta doveva ricercarsi, non rigettando la sua scoperta, ma adottando una nuova teoria atomica che si accordasse ai suoi bisogni: *Et ici, se pose la question? Comment concilier ce résultat avec les constatations suivantes qui montrent un métal différent et par son poids atomique, et par sa cristallinité qui n'existe à aucun degré, chez le tungstèn pur? On sait que je me suis tiré de cette impasse en invoquant un fait nouveau, encore peu étudié, l'isotopie* [34].

Gerber arrivò a delle conclusioni errate perché fondamentalmente era un dilettante: un buon dilettante, ma pur sempre un dilettante. Nei suoi articoli non furono mai citati lavori originali se non in francese. Inoltre egli fu uno degli ultimi chimici ad utilizzare le obsolete notazioni stechiometriche apicali diffuse in Francia fino alla fine del XIX secolo. Se egli stravolse volontariamente il concetto di isotopia a suo piacimento o semplicemente non lo comprese non appare chiaro dai suoi scritti. Comunque Gerber sembra che abbia commesso i suoi errori in piena buona fede. Egli affermò che i risultati discordanti di de Gramont potevano essere così spiegati: [...] *en accord avec de récentes découvertes qui avaient déterminé chez que le physiciens l'idée des métaux-isotopes, avec la conception qu'il existe dans la nature des sosies spectroscopiques pouvant masquer des corps simples* [35].

Allo stesso modo Gerber asserì che il tungsteno non fosse un unico elemento, ma ne celasse al suo interno un altro, dalle proprietà chimiche e fisiche assai simili, che lo legassero indissolubilmente al primo. Per effetto della metallo-isotopia i due

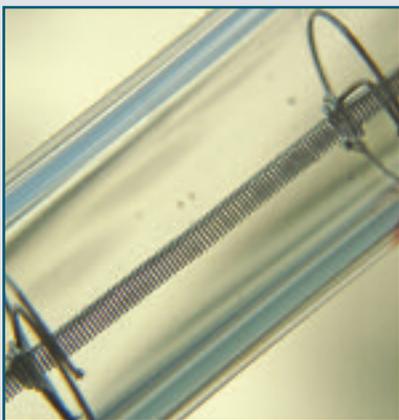


Fig. 3 - Un'applicazione "moderna" del tungsteno

metalli davano, all'analisi spettroscopia, la stessa "immagine". Gerber conìò anche per questo elemento un nome e più tardi determinò il suo peso atomico: *Je n'ai pu déterminer jusqu'alors le métal lourd que j'ai isolé du Tungstene est du type  $R_2O_7$ , c'est-à-dire s'il représente de Dvi-manganèse prévu par Mendeleeff. Je le nomme provisoirement le Néotungstène* [36]. Egli affermò che l'acido metatungstico avrebbe prodotto isotungstato come descritto da Laurent. L'acido isotungstico estratto dai minerali e sottoposto a determinati passaggi chimici avrebbe contenuto il nuovo metallo dal peso atomico circa 187, contro il valore 184 comunemente accettato per il tungsteno. Curiosamente nel quarto ed ultimo articolo relativo alla presunta scoperta del *neo-molibdeno* e *neo-tungsteno*, Gerber tenne a sottolineare la sua onestà e assicurò che il suo ragionamento era stato guidato da un'ipotesi puramente intuitiva. Il lavoro si chiudeva con una raccomandazione: egli affida la scoperta di questi elementi ai suoi successori.

Successori Gerber non ne ebbe, così come i due nuovi metalli non furono mai isolati. Infatti i risultati a cui giunse il chimico francese non furono mai confermati da altri; al contrario P. Barbe, interessatosi casualmente all'argomento, nel tentativo di replicare gli esperimenti di Gerber non evidenziò né l'esistenza degli isotungstati né registrò valori abnormi del peso atomico dei campioni di tungsteno analizzato [37]. Involontariamente Barbe fornì le prove dell'errore del collega di Clermont-Ferrand dimostrando come i campioni di ammonio isotungstato di Gerber non erano altro che ammonio-sodio tungstato [38].

## Bibliografia e note

- [1] Scienziato ed erudito tedesco, conosciuto come "il padre della mineralogia". Il suo vero nome Georg Bauer; Agricola è la versione di latinizzata del suo nome: infatti Agricola, coltivatore, è la traduzione latina di Bauer. Il suo lavoro più famoso, è il De re metallica libri XII, pubblicato postumo nel 1556, sebbene fosse stato terminato da parecchi anni. È un trattato completo e sistematico di tecniche estrattive e metallurgia.
- [2] La parola wolfram si compone delle radici, "Wolf", lupo e "Rahm", schiuma o bava. Il bizzarro nome di questo minerale si riferisce alle sue proprietà chimiche: la wolframite "mangia" lo stango (reagisce con esso formando un prodotto simile ad una schiuma) allo stesso modo in cui un lupo affamato (e per questo con la bava alla bocca) mangia le pecore.
- [3] Wolframite: minerale di formula bruta  $(Fe, Mn)WO_4$ ; per contrario l'altro nome correttamente utilizzabile per questo elemento, tungsteno, deriva dal minerale tungsteno avente per formula:  $CaWO_4$ ; il nome in svedese indica una pietra pesante, "tung-sten".
- [4] Geologo tedesco, direttore del museo imperiale di San Pietroburgo. Lehmann fu il primo chimico a studiare a fondo la wolframite. I suoi risultati furono pubblicati nel 1761 nei "Physikalisch-chymische Schriften": 82 pagine di qualità scientifica eccezionale. Egli ottenne l'acido tungstico (come venne successivamente chiamato da Scheele), ma non riuscì ad identificarvi il nuovo elemento chimico racchiuso.
- [5] Scheele, fu uno dei chimici sperimentali più grandi di tutti i tempi; nato in Pomerania, all'epoca dominio della corona svedese, si spostò in Svezia dove lavorò in una piccola farmacia. Successivamente si interessò di chimica e divenne membro dell'Accademia della Scienze di Stoccolma.
- [6] In seguito questo minerale ha preso il nome di scheelite.
- [7] C.W. Scheele, *Akad. Handl. Stokholm*, 1781, **2**, 89.
- [8] Professore all'università di Upsala. Bergman fu uno dei principali chimici analitici del diciottesimo secolo.
- [9] Nel suo articolo Bergman non si dimenticò di riconoscere a Scheele il merito della scoperta del nuovo metallo.

# FLASHBACK

## PAGINE DI STORIA

- [10] Successivamente Fausto de Elhuyar fece parte della commissione reale spagnola per la creazione e l'organizzazione della Scuola Mineraria di città del Messico ed in tale veste progettò l'edificio, un gioiello architettonico conosciuto con il nome di "Palacio de Minería". Elhuyar abbandonò il Messico al termine della guerra di indipendenza, 1821, quando la maggior parte dei residenti spagnoli furono espulsi.
- [11] A.P. Whitaker, *JSTOR*, 1951, **XXXI**(4), 557.
- [12] J.J. De Elhuyar, F. De Elhuyar, *Mém. Acad. Toulouse*, 1784, **2**, 141.
- [13] I fratelli de Elhuyar usarono la "v" e non "w" perché questa ultima lettera non esisteva nell'alfabeto spagnolo fino al 1914.
- [14] Tra il XIX secolo e l'inizio del XX, in Italia e Francia fu utilizzato il simbolo Tu per indicare questo elemento. Recentemente la commissione IUPAC ha vivacemente supportato il nome wolframio, sebbene acconsenta l'uso, ormai consolidato nel mondo anglosassone, di tungsteno.
- [15] Secondo alcuni il nome proposto fu *Scheelerz*.
- [16] J. J. Berzelius, *Schweigger's Journ.*, 1816, **16**, 476.
- [17] J.W. Mellor, *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, London: Longmans, 1956, volume XI, pagina 674.
- [18] Scheele ha avuto già il suo nome immortalato tramite altre grandi scoperte in una tal misura da escludere la necessità di essere ricordato alla posterità anche tramite il nome di una sostanza.
- [19] Le notizie biografiche di Gerber sono pressoché nulle, se si esclude l'unica fonte (Poggendorff Biographisches Woerterbuch del 1904) che riporta un certo Carl Ludwig Gerber nato in Germania il 1° gennaio 1854. Anche ammettendo che la "M." davanti al nome Gerber stia ad indicare "Monsieur", appare assai dubbio che Gerber pubblicasse le sue ricerche su una rivista francese per di più durante la prima guerra mondiale.
- [20] M. Gerber, *Le Moniteur Scientifique Quesneville*, 1917, **7**, 73; M. Gerber, *Le Moniteur Scientifique Quesneville*, 1917, **7**, 121; M. Gerber, *Le Moniteur Scientifique Quesneville*, 1917, **7**, 169; M. Gerber, *Le Moniteur Scientifique Quesneville*, 1917, **7**, 219.
- [21] Antoine Arnaud Alfred Xavier Louis de Gramont, duca di Cavadal, era un discendente diretto del re di Navarra. Nato il 21 settembre 1861, dopo aver studiato chimica organica con Charles Friedel, successivamente si dedicò alla nascente spettroscopia sotto l'autorevole guida di Paul Emile Lecoq de Boisbaudran. Nel 1913 fu eletto membro dell'Académie des Scinces. Morì il 31 ottobre 1923. Non v'è certezza che il fisico interpellato da Gerber fosse Antoine Arnaud Alfred Xavier Louis de Gramont oppure suo figlio, Armand A. Agénor conte di Gramont (1879-1962), il quale come il padre aveva compiuto studi di spettroscopia e aveva fondato l'Istituto di ottica teorica e applicata.
- [22] L'idea del mio lavoro mi è stata suggerita dalle lunghe riflessioni sulla lacuna, mai spiegata, presente nella serie degli elementi di Mendeleeff, una problematica ancora aperta [e vivacemente dibattuta] anche nei più recenti studi in materia.
- [23] Da questo momento infatti, si imponevano al mio spirito le seguenti domande: il molibdeno è un elemento semplice? E il tungsteno? Questi due corpi non potrebbero essere miscugli, in proporzioni variabili, di due metalli rispettivamente molto vicini, non soltanto di peso atomico e densità, come lo vuole la legge di Mendeleeff, ma anche per un insieme di altre proprietà chimiche?
- [24] A. Laurent, *Annales de Chimie et de Physique*, 1847, **21**, 54.
- [25] Friedrich-Adolph Bernoulli nacque il 16 settembre 1835 e probabilmente morì poco dopo lo scoppio della prima guerra mondiale. Era ancora vivo nel 1901 ed Ugo Schiff, che aggiornava di suo pugno - con zelo tutto tedesco - la personale copia del "Poggendorff Biographisches Woerterbuch", non riportò della morte di Bernoulli finché fu in vita (settembre 1915).
- [26] F.-A. Bernoulli, *Annalen de Physik und Chemie*, 1860, **CXI**, 573.
- [27] C. Scheibler, *Journal fuer Practk. Ch.*, 1861, **83**, 273.
- [28] L'acido isotungstico secondo Gerber avrebbe come formula bruta:  $H_2W_2O_7$ ; si presenterebbe anche in forma idrata:  $H_2W_2O_7 \cdot H_2O$
- [29] Gli ultimi depositi conducono ad un altro radicale, probabilmente l'eka-manganese, per il quale la classificazione di Mendeleeff prevede un peso atomico vicino a 100, e che io denomino temporaneamente il neomolibdeno.
- [30] Secondo Gerber rispettivamente:  $W_2O_6$  e  $H_6W_6O_{21}$ .
- [31] M. Ogawa, *Journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo*, 1908, **25**, Art. 15; M. Ogawa, *Journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo*, 1908, **25**, Art. 16.
- [32] il metallo che ho isolato è completamente diverso da quello di Ogawa
- [33] Nessun nuovo metallo: semplicemente tungsteno.
- [34] E qui, si pone la questione? Come conciliare questo risultato con le constatazioni seguenti che mostrano un metallo diverso e come peso atomico e come cristallinità che non esiste in alcun altro grado, se non nel tungsteno puro? Si sa che mi sono tratto da questo vicolo cieco invocando un fatto nuovo, ancora poco studiato, l'isotopia.
- [35] In accordo con le più recenti scoperte che hanno determinato nei fisici l'idea dei metalli-isotopo, secondo la quale esistono in natura dei sosia spettroscopici che possono mascherare i corpi semplici.
- [36] Non ho potuto determinare fino ad ora se il metallo pesante che ho isolato dal Tungsteno sia del tipo  $R_2O_7$ , cioè rappresenta il Dvi-manganese previsto da Mendeleeff. Lo nomino temporaneamente Neotungsteno.
- [37] P. Barbe, *Le Moniteur Scientifique Quesneville*, 1919, **9**, 73.
- [38]  $(Na, NH_4)WO_4 \cdot 2H_2O$ .