



MARCO TADDIA
GRUPPO NAZIONALE DI FONDAMENTI E STORIA DELLA CHIMICA
MARCO.TADDIA@UNIBO.IT

SCIENZA E BUSINESS NELLA STORIA DEI METALLI NOBILI: I SEGRETI DEL DOTTOR WOLLASTON SUL PLATINO E AFFINI

La scoperta, l'estrazione e la tecnologia dei metalli del gruppo del platino sono un fertile campo di studi per gli storici della chimica. Un aspetto singolare della storia del platino e del palladio fu la segretezza che circondò le procedure sviluppate da William Hyde Wollaston e Smithson Tennant all'inizio del 19° secolo, probabilmente a causa dei vantaggi economici attesi.



Pepita di platino nativo (Wikiwand)

Gli elementi del gruppo del platino (PGE) sono sei e in ordine di Z crescente comprendono: rutenio, rodio, palladio, osmio, iridio e platino. Sono caratterizzati da proprietà fisiche, chimiche e strutturali molto simili, che la contiguità all'interno della tavola periodica peraltro indica. Sono inclusi tra i metalli preziosi, insieme a rame, argento, oro e mercurio. La rarità e il crescente impiego dei PGE fa sì che ad essi corrisponda, nella tabella del British Geological Survey 2015 [1], un Relative Supply Risk

Index (indice relativo di rischio delle forniture) piuttosto elevato (7,6), mentre le cosiddette Terre Rare si collocano a 9,5 e l'oro a 4,5.

Pare che l'uomo abbia imparato ad utilizzare il platino e le sue leghe a scopo decorativo fin dai tempi dei Faraoni poi, a partire dagli albori del secolo XIX, gli altri elementi hanno fatto la loro comparsa nel panorama delle conoscenze e l'industria ha cominciato ad occuparsene tra il 1812 e il 1827 [2]. Come è avvenuto per altri settori della chimica, anche nel caso dei PGE gli storici si sono dedicati allo studio della scoperta e delle tecniche di lavorazione e, bisogna riconoscerlo, un forte impulso in tal senso è venuto da quelli appartenenti alle industrie del settore [2-4].

La storia dei metalli del gruppo del platino, e in particolare quella del capostipite, è caratterizzata dalla segretezza che avvolse le prime tecniche di lavorazione sviluppate su base scientifica. I motivi sono vari e si fanno risalire all'intreccio fra la ricerca e i vantaggi economici che potevano derivarne. Un rappresentante di primo piano della commistione ricerca/affari, al quale vanno ascritti indubbi meriti scientifici, insieme a una lucida visione dell'importanza del mercato, fu il britannico William Hyde Wollaston (Dereham, 6 agosto 1766 - Chislehurst,



Fig. 1 - William Hyde Wollaston (1766-1828) ritratto da John Jackson (1778-1831) (fonte Wikipedia)

1828) (Fig. 1), i cui quaderni di laboratorio (Fig. 2) furono scoperti nel Dipartimento di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Cambridge nel 1949.

Wollaston, filosofo inglese *par excellence*

Benché Wollaston venga considerato, con Humphry Davy e Thomas Young, uno dei tre principali scienziati inglesi della prima metà dell'Ottocento, pare che tra gli abitanti di Dereham, la località del Norfolk che gli diede i natali, pochi ne serbassero memoria, tant'è che il piccolo museo della storia locale si occupa di lui come "forgotten scientist" [5].

I resoconti storiografici che riguardano la vita di Wollaston non sono pochi e di particolare interesse è quello che *The Eclectic Magazine* riprese nel 1846 da *British Quarterly Review* [6], tuttavia, per disporre di una biografia completa, si è dovuto attendere il libro di Melvyn C. Usselman [7]. Da Usselman apprendiamo molte informazioni anche sugli antenati di William Hyde. Il padre Francis era nato nel 1737, aveva studiato legge, poi era divenuto pastore della chiesa anglicana e aveva sposato Althea Hyde. Co-

minciò ad interessarsi di astronomia e accrebbe pian piano la propria competenza in tal campo al punto da venire ammesso alla Royal Society nel 1769. Tra il 1769 e il 1793 pubblicò diversi lavori inerenti la strumentazione e l'osservazione astronomica. William Hyde crebbe mantenendo un rapporto molto stretto con il padre. Nel 1744 entrò alla Charterhouse School di Londra, poi proseguì gli studi a Cambridge registrandosi al Gonville e Caius College, dove entrò nell'ottobre 1782 per studiare medicina. Qui ottenne una borsa di studio e nel 1788 il Bachelor of Medicine. Il suo incontro con la chimica risale al 1786, quando frequentò le lezioni di Isaac Milner, Jacksonian Professor of Natural Philosophy, mentre cominciò ad appassionarsi anche all'astronomia verso la fine del suo periodo a Cambridge. Seguirono altri cinque anni di perfezionamento degli studi di medicina presso alcuni ospedali londinesi e poi il praticantato, prima come medico di campagna a Huntington, quindi a Londra. Il titolo di dottore in medicina lo ottenne nel 1793 e l'anno dopo divenne Fellow della Royal Society. Durante gli studi a Cambridge aveva stabilito una solida amicizia con Smithson Tennant (1761-1815) (Fig. 3). Costui, pur studiando medicina, era particolarmente attratto dalla chimica e aveva viaggiato in diversi Paesi del Continente incontrando i protagonisti della "rivoluzione" che stava affossando la teoria del flogisto. A Tennant non mancavano i mezzi economici e con

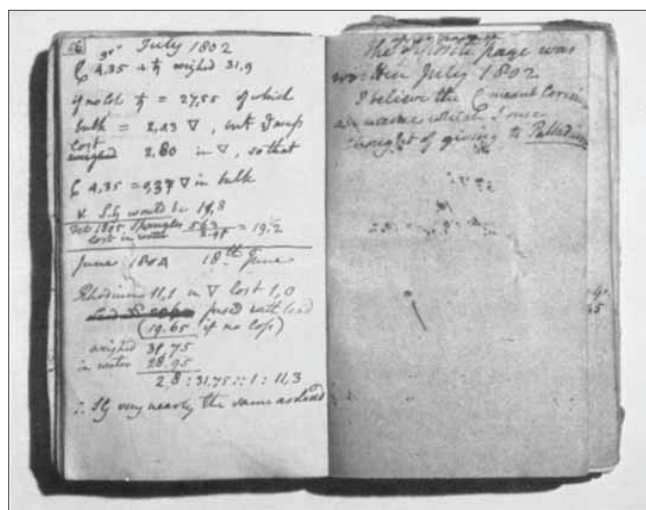


Fig. 2 - Un taccuino di Wollaston in cui è annotata la scoperta del palladio (da [3])

lui Wollaston instaurò una collaborazione per risolvere il problema della malleabilità del platino. Questi studi lo avrebbero portato a scoprire palladio e rodio, mentre Tennant avrebbe scoperto osmio e iridio. Nel 1800 Wollaston maturò la decisione di abbandonare completamente la professione medica per dedicarsi a studi diversi: chimica, mineralogia, ottica, astronomia, fisiologia, botanica e anche meccanica. Frutto delle sue ricerche fu una cinquantina di articoli scientifici e ambiti riconoscimenti, come la medaglia Copley della Royal Society, la prestigiosa accademia scientifica di cui, per un breve periodo, assunse la presidenza. La collaborazione con Tennant cessò alla morte di questi nel 1815. Wollaston continuò a lavorare da solo fino al 1821 e morì nel 1829. Secondo Charles Babbage, nella sua mente c'era "una netta linea di demarcazione tra ciò che sapeva e ciò che non sapeva e il principio dominante era evitare errori". Il resoconto di *The Eclectic Magazine* si chiude definendo Wollaston, par excellence, "The English philosopher" per eccellenza. Proseguendo capiremo il perché.

Il platino malleabile

Il platino è un metallo utilizzato da tempo immemorabile ma probabilmente, per gli antichi, non costituiva un "corpo" a sé stante con proprie caratteristiche specifiche. Si sono trovate decorazioni di platino in reperti egizi che risalgono al 700 a.C. Il nome del platino deriva dallo spagnolo *platina* (*plata* = argento) per la somiglianza che anche allo stato nativo ha con tale metallo. Si incominciò a parlarne in Europa nel 1748, quando lo spagnolo Antonio de Ulloa (1716-1795), che nel 1735 aveva intrapreso un viaggio di studio in Sudamerica, cominciò a studiarlo in quello che fu il primo laboratorio mineralogico di Spagna. Il minerale era stato trovato in depositi alluvionali della colonia spagnola di New Grenada (oggi Colombia) [2]. Tra i primi a citarlo troviamo due italiani: l'umanista Giulio Cesare Scaligero (1484-1558) e Girolamo Cardano (1501-1576).

Il primo, importante, risultato conseguito da Wollaston nell'ambito delle ricerche sui metalli del gruppo del platino fu di tipo tecnologico e riguarda il procedimento per ottenere il capostipite in forma compatta e malleabile, quindi lavorabile [3]. Non erano mancati in passato tentativi di giungere a tale



Fig. 3 - Smithson Tennant (1761-1815) (fonte Wikipedia)

risultato e i numerosi passaggi a partire dal minerale nativo erano stati via via perfezionati da diversi autori [2]. A partire dal 1765 si era diffuso in Spagna l'interesse per il minerale proveniente dalle colonie che porterà allo sviluppo di una vera e propria industria del platino. Tra coloro che s'impegnarono maggiormente troviamo due chimici illustri: il mineralogista Fausto de Elhuyar (1755-1833) e Pierre François Chabernau (1754-1842), un francese trasferitosi in Spagna, tra i primi ad ottenere il platino malleabile. Successivamente, dopo il declino dell'industria iberica, sono da citare il francese Alexis Marie Rochon (1741-1817), il medico di origine olandese Jan Ingenhousz (1730-1799) e il russo Apollo Mussin Puskin (1760-1805).

In Gran Bretagna l'interesse verso il platino e la sua lavorazione si riaccese, dopo una lunga pausa, soprattutto per merito di Matthew Boulton (1728-1809), un imprenditore che oltre a una grande fonderia, dopo aver incontrato James Watt (1736-1819), mise in piedi nel 1769 la prima fabbrica di macchine a vapore. Si deve tuttavia a Richard Knight (1768-1844), personaggio dai vasti interessi, sostanzialmente autodidatta ma vicino a Joseph Priestley



(1733-1804), un passo significativo nella produzione del platino malleabile. Knight aveva fondato nell'aprile del 1799, insieme a quattro compagni, la British Mineralogical Society e fu proprio durante una riunione del sodalizio che si tenne il 9 gennaio 1800 che lesse la memoria "A New and Expeditious Process for Rendering Platina Malleable" [8]. Secondo le sue stesse parole: "By the process which I follow I am able to reduce any quantity of crude platina to a perfectly malleable state entirely free from impurity and capable of being wrought into any for whatever". A prova di ciò si conservano ancora lame di coltello forgiate da lui. Knight fu a lungo dimenticato come inventore e ricordato semplicemente come il titolare del negozio di ferramenta di Foster Lane che distribuiva anche prodotti chimici e strumenti [9].

Da quanto riferito si evince che i tentativi e le ricerche per rendere malleabile il platino erano in corso da tempo, non solo in Gran Bretagna, e che Wollaston poté avvalersi di esperienze pratiche di lunga data. Il motivo che lo spinse ad occuparsi della questione fu soprattutto quello di ottenerne un guadagno economico per proseguire le ricerche in altri campi di suo interesse.

Il giornale della Royal Society riporta più contributi sul tema a firma Wollaston ma fu solo un anno prima della morte, in occasione della *Bakerian Lecture* 1828, che egli si decise a rivelare l'intero metodo. Il testo della conferenza reca il titolo "On a method of rendering platina malleable" e fu pubblicato nel 1829 [10]. Viene spontaneo chiedersi cosa distinse il suo metodo di lavoro da quello dei predecessori e perché i risultati ottenuti contribuirono ad accrescere la fama. Come hanno osservato altri Autori, fino all'inizio dell'Ottocento i progressi nei tentativi di rendere malleabile il platino erano il frutto di un approccio empirico a un problema pratico, mentre era venuto il momento di considerarlo più propriamente un tema di ricerca scientifica. La maggior parte dei metodi partiva da un attacco del minerale grezzo con una soluzione mista di acido nitrico e acido cloridrico a varie concentrazioni, seguito dalla precipitazione del platino con cloruro d'ammonio. Wollaston si rese conto che il residuo dell'attacco con gli acidi poteva contenere un altro metallo sconosciuto, che il precipitato con cloruro di ammonio poteva essere contaminato e che il surnatante meritava an-

ch'esso di essere analizzato. La collaborazione con Tennant lo portò a dividere gli sforzi con lui e i due divennero soci anche dal punto di vista finanziario. Il procedimento per rendere malleabile il platino perfezionato da Wollaston prevedeva la precipitazione del platino dopo un attacco in condizioni controllate e la successiva filtrazione del precipitato, avendo cura di lavarlo a lungo per liberarlo dalle impurezze. Seguiva il lento riscaldamento del cloroplatinato di ammonio a temperatura relativamente bassa per decomporlo a spugna di platino, con contemporanea liberazione di ammoniacca, acido cloridrico e cloro. La spugna ridotta in polvere fine era poi pressata prima a freddo poi alla temperatura di 800-1000 °C, fucinata a mano sopra un incudine e il lingotto ottenuto veniva ridotto a foglio con un martello [2-3, 7]. Ma perché Wollaston non rivelò pubblicamente, fino al termine della propria vita, i dettagli del suo procedimento? Usselman si interroga a lungo sulla questione e conclude che non potendo proteggerlo con un brevetto, in quanto non originale, a parte la composizione dell'acqua regia, per ricavarne un vantaggio economico non poteva che mantenerlo segreto [7]. Tra l'altro, pur in assenza di documenti che ne diano conferma, tutto porta a pensare che Wollaston e Tennant avessero ordinato un carico di "platina" in Sudamerica e che lo stesso Wollaston si fosse impegnato a trattarlo, ancor prima di aver messo a punto il procedimento.

La scoperta del palladio

Mentre le ricerche sulla malleabilità del platino procedevano come descritto, l'attenzione di Wollaston e Tennant fu attirata da alcuni fatti specifici che si verificavano durante l'attacco del minerale nativo e il procedimento di separazione del platino stesso. Si avvidero ben presto che la solubilizzazione non era completa e che il sale di platino ottenuto dalla soluzione non aveva sempre il medesimo aspetto. Sospettando la presenza di impurezze sconosciute, i due si divisero i compiti e mentre Wollaston si occupò della soluzione, il socio si dedicò al residuo. Con l'intento di massimizzare la resa in platino e la sua purezza, Wollaston procedeva a ripetute dissoluzioni e precipitazioni del cloroplatinato e a un certo punto, facendo reagire ferro metallico con l'acqua regia esausta, ottenne un precipitato metallico



Fig. 4 - Pressa di Wollaston per rendere malleabile il platino (Whipple Museum - Cambridge)

dalle proprietà impreviste, solubile in acido nitrico. Sospettì la presenza di un metallo sconosciuto che riuscì a separare formando un'amalgama di mercurio. Era il mese di luglio del 1802 e un nuovo elemento era stato scoperto: chiamato prima Ceresio poi Palladio. Wollaston non pubblicò la scoperta su una rivista scientifica ma preferì stampare 1000 copie di un volantino anonimo che l'annunciava sotto il titolo "Palladium, or New Silver", descrivendone le proprietà e specificando che era posto in vendita, sotto forma di nastro, in un emporio londinese [4]. L'insolita procedura e il fatto che Wollaston per alcuni anni mantenne segreta la paternità della scoperta diede origine a quella che è nota come la "saga" del palladio [7]. Un protagonista di primo piano fu Richard Chenevix (1774-1830) nato in Irlanda da genitori di origine francese, formatosi all'Università di Glasgow e poi attivo sul Continente. Secondo Chenevix il cosiddetto palladio non era altro che una lega di platino e mercurio e la presunta scoperta era una frode scientifica [11]. Nel 1803 Wollaston scrisse una lettera anonima al *Journal of Natural Philosophy* [12] per contestare le conclusioni di Chenevix, ma solo due anni dopo si convinse finalmente a rivelare di essere l'autore di tale scoperta, con una lettera allo stesso giornale del 23 febbraio 1805 intitolata "Letter concerning palladium". Le polemiche

che non cessarono e il comportamento di Wollaston fu aspramente criticato, anche dal Presidente della Royal Society. Chenevix non ne uscì bene ma l'intera questione ruotava intorno al concetto di "corpo semplice" che, nonostante Lavoisier, si faceva largo con fatica.

La scoperta del rodio

Il platino nativo era notoriamente contaminato da altri metalli e il procedimento sopra descritto serviva proprio a purificarlo. Wollaston si accorse tuttavia che la soluzione rimanente dopo la precipitazione del cloroplatinato possedeva una colorazione variabile, dipendente non solo dalla diluizione ma anche dal rapporto fra i componenti dell'acqua regia e dalla presenza di impurezze di ferro e altri metalli nel minerale. Rimosso il ferro per riduzione e portato a secchezza il liquido ne ricavò un residuo contenente cristalli di vario tipo e colore. Prelevò quelli di colore rosso intenso e li scaldò ottenendo un residuo bruno che, riscaldato a temperatura più alta, virò al bianco e acquistò una lucentezza metallica. Altre prove lo convinsero che si trattava di un metallo sconosciuto insolubile, a differenza del platino, nell'acqua regia. Il nome che gli assegnò fu Rodio, derivandolo dal colore rosa assunto da una soluzione diluita dei cristalli del suo sale. Nell'articolo in cui comunicò la scoperta descrisse anche in dettaglio il procedimento di separazione del rodio dal palladio [14]. Come curiosità, si ricorda che tra le prime applicazioni del palladio ci fu la fabbricazione dei sestanti [15].

La scoperta di iridio e osmio

Come anticipato sopra, anche Smithson Tennant si era interessato al platino grezzo e in particolare al residuo nero che rimaneva dopo la solubilizzazione. Molti ritenevano che si trattasse di plumbago (grafite) ma Tennant si convinse che potesse contenere qualche ingrediente sconosciuto. S'impegnò a fondo, studiò i lavori dei francesi Hippolyte-Victor Collet-Descostils, Fourcroy e Vauquelin, applicando la tecnica di quest'ultimo per portarlo in soluzione. Si trattava in pratica di un doppio trattamento con acido e alcali. Fu proprio acidificando la soluzione alcalina e sottoponendola a distillazione che riuscì a separare un ossido sconosciuto. Questo dava un condensato oleoso il cui odore caratteristico lo por-



tò ad assegnare al metallo il nome “osmio”, dal greco οσμή (odore). L'altro metallo trovato nel residuo, e che in natura si trova generalmente in lega con l'osmio, fu l'iridio. Il nome scelto derivava dalla varietà di colori che si osservavano quando veniva disciolto nell'acido cloridrico. La scoperta venne annunciata alla Royal Society il 21 giugno 1804 [16] e confermata da Vaquelin nel 1814. L'importanza di osmio e iridio nella chimica attuale ha ricevuto, in occasione delle celebrazioni del 250° anniversario della nascita di Tennant, un meritato riconoscimento [17].

Occorrerà attendere ancora qualche decennio prima che l'ultimo dei metalli del gruppo del platino venisse scoperto. Fu infatti il chimico russo Karl Karlovich Klaus (1796-1864), professore di chimica prima a Kazan, poi a Tartu, a completare l'opera con il rutenio [18].

Conclusioni

La scoperta di quattro elementi del gruppo del platino da parte di due scienziati britannici, Wollaston e Tennant, tra i quali si era stabilito uno stretto rapporto di collaborazione scientifica ed economica nonché una personale amicizia, è caratterizzata da controversie singolari che anticipano, per certi versi, tematiche di attualità. Tra queste vi fu la segretezza che consentì a uno di loro (Wollaston) di ricavare vantaggi economici dai risultati ottenuti sulla malleabilità del platino. Questi gli permisero di continuare altre ricerche da cui si sentiva attratto, specialmente in campo ottico. Le polemiche suscitate dal comportamento inusuale di Wollaston, che rivelò soltanto poco prima di morire i segreti del processo per rendere malleabile il platino, e la scoperta del palladio, tenuta nascosta per qualche anno, oscurarono in parte il valore dei suoi brillanti risultati e dell'introduzione di un approccio moderno allo sperimentazione chimica. Se, come spesso succede, i risultati di Wollaston e Tennant avevano alle spalle lustri di esperienza altrui, non si può trascurare il fatto che essi giunsero in via definitiva ad individuare metalli sconosciuti che solo un paio di decenni più tardi porteranno alla nascita di industrie *ad hoc*.

BIBLIOGRAFIA

[1] <https://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=3075>

- [2] D. McDonald, *A History of Platinum*, Johnson Matthey & CO Limited, St Albans, 1960.
- [3] D. McDonald, *Platinum Metals Rev.*, 1966, **10**(3), 101.
- [4] I.E. Cottingham, *Platinum Metals Rev.*, 1991, **35**(3), 141.
- [5] <http://museumsnorfolk.org.uk/events/derehams-forgotten-scientist-william-hyde-wollaston/>
- [6] Anonimo, *The Eclectic Magazine Foreign Literature, Science, and Art*, 1846, **9**, 365.
- [7] M.C. Usselman, *Pure Intelligence - The Life of William Hyde Wollaston*, The University of Chicago Press, Chicago 60637, 2015.
- [8] R. Knight, *Phil. Mag.*, 1800, **6**, 1.
- [9] L.B. Hunt, *Platinum Metals Rev.*, 1985, **29**, (I), 30.
- [10] W.H. Wollaston, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1829, **119**, 1.
- [11] M.C. Usselman, *Ann. Sci.*, 1978, **35**, 551.
- [12] Anonimo, *J. Nat. Phil. Chem. Arts*, 1803, **5**, 136.
- [13] W.H. Wollaston, *J. Nat. Phil. Chem. Arts*, 1805, **10**, 34.
- [14] W.H. Wollaston, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1804, **94**, 419.
- [15] J.A. Chaldecott, *Platinum Metals Rev.*, 1987, **31**(2), 91.
- [16] S. Tennant, *Phil. Trans.*, 1804, **94**, 411.
- [17] R.N. Perutz, *Platinum Metals Rev.*, 2012, **56**(3), 190.
- [18] D. McDonald, L.B. Hunt, *History of Platinum and its Allied Metals*, Johnson Matthey, London, 1982.

Science and Business in the History of Noble Metals: Doctor Wollaston's Secrets on Platinum and its Allied Metals

Chemistry historians have long been interested in the discovery, extraction and technology of platinum group metals. A singular aspect of the history of platinum and palladium was the secrecy surrounding the procedures developed by William Hyde Wollaston and Smithson Tennant in the early 19th century, probably due to the expected economic benefits.