MARCO FONTANI[1] - MARIAGRAZIA COSTA[2] - PAOLO MANZELLI[2]

La ricerca degli elementi mancanti: il capitolo italiano[3]

The research of the missing Elements: the Italian chapter.

Summary – The research of the missing Elements to complete the Periodic System of the Elements is one of the most exciting work in the history of chemistry. Some Italian scientists spent many years in the research on this subject. At first the work carried on by the discoverers seemed to be crowned by success: Technetium, Florentium, Astatine, Ausonium, Esperium and Vesbium occupied places in the Periodic Chart. Only Technetium and Astatine are still in their places; the others have got new names. However the history of these six Elements and the scientists who took part in the research should be mentioned.

Tecnezio (Tc, numero Atomico 43). Nel 1926 i coniugi Walter Noddak (1893-1960) e Ida Tacke Noddak (1896-1978) annunciarono la scoperta degli elementi 43 e 75, che chiamarono Masurio e Renio (simboli, Ma e Re) dai confini orientali e occidentali della Germania. L'esistenza del Renio fu prontamente confermata anche da altri scienziati e l'elemento fu preparato in quantità macroscopiche, mentre del Masurio non si parlò più.

Emilio Segrè (1905-1989) arrivò a Palermo nel 1936 come professore di fisica presso la locale Università convinto che la scoperta del Masurio fosse un errore. Nel febbraio del 1937 Segrè ricevette una lettera di E.O. Lawrence (1901-1958) contenente una lastrina di Molibdeno che aveva fatto parte del deflettore di un

[1] Dipartimento di Chimica dell'Università di Siena, Pian dei Mantellini 44, I-53100 Siena (Italy).

[2] Laboratorio di Ricerca Educativa; Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze, Via Maragliano 77, I-50144 Firenze (Italy).

[3] Relazione presentata all'VIII Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (Arezzo, 28-30 ottobre 1999).

ciclotrone. Egli sospettò subito che potesse contenere isotopi dell'elemento 43, prodotti dalla reazione seguita al bombardamento della targhetta di Molibdeno con deuteroni.

Egli si associò al chimico Carlo Perrier (1886-1948) e iniziò la ricerca dell'elemento 43 contenuto in quella piccola lastra metallica. Perrier si accorse che la faccia della targhetta di Molibdeno bombardata dal fascio di deuteroni all'interno del ciclotrone era fortemente radioattiva. Con sofisticate tecniche radio-chimiche Perrier e Segrè separarono l'elemento 43 e determinarono il periodo di dimezzamento di tre isotopi: 50, 80 e 90 giorni.

A settembre Segrè si recò a Copenaghen per un congresso dove incontrò Niels Bohr (1885-1962) e il chimico Giörgy von Hevesy (1885-1966). Quest'ultimo si mostrò favorevolmente impressionato dai risultati raggiunti da Segrè e Perrier. Il 20 settembre 1937 Segrè di ritorno da Copenaghen si fermò a Friburgo dal Professor Noddak per confrontare i suoi risultati con quelli del collega. L'incontro non fu proficuo e il tedesco si rifiutò di mostrare gli spettri X e il presunto milligrammo di Masurio che asseriva di possedere. Fu una vera sorpresa per Segrè e Perrier vedere arrivare a Palermo alla fine di settembre Walter Noddak con i suoi assistenti per vedere i risultati ottenuti dai colleghi italiani. Dal 1937 il nome Masurio finì di essere citato nelle pubblicazioni scientifiche, tranne in quelle tedesche dove comparve ancora per alcuni anni.

Nel 1947 i due scienziati italiani confrontando i campioni ottenuti dieci anni prima con quelli provenienti da un reattore nucleare, si accorsero che in realtà essi avevano visto solo due isotopi dell'elemento 43, quelli $^{95}43$ e $^{97}43$, rispettivamente con un periodo di vita di 61 e 90 giorni. In quello stesso anno Perrier e Segrè proposero il nome Tecnezio per l'elemento 43 (dal greco, artificiale) per indicare il fatto che questo era il primo elemento ad essere stato sintetizzato dall'uomo.

Florenzio (Fr, numero Atomico 61). Alla fine della prima guerra mondiale Luigi Rolla (1882-1960) e il suo assistente Giorgio Piccardi (1895-1972) iniziarono una ricerca sistematica per determinare i potenziali di ionizzazione di tutti gli elementi noti. Nel 1919 c'erano 86 elementi conosciuti; dall'Idrogeno (numero Atomico 1) all'Uranio (numero Atomico 92). Sei elementi (43, 61, 72, 75, 85 e 87) non erano stati ancora scoperti, formando così delle lacune nella Tavola Periodica.

La separazione chimica, la purificazione degli elementi e la determinazione del loro grado di purezza per mezzo della spettroscopia a raggi X, prese molto tempo e coinvolse due nuovi ricercatori, Giovanni Canneri (1897-1964) e Lorenzo Fernandes (1902-1977).

Fernandes, confrontando gli spettri X del Neodimio e del Samario, notò che alcune linee della serie K non appartenevano a nessun elemento conosciuto. L'esistenza di un elemento tra il Neodimio (numero Atomico 60) e il Samario (numero Atomico 62) era già stata ipotizzata dal chimico ceco Boguslav Brauner (1855-

1935) nel 1902. I chimici pensarono che questo elemento potesse trovarsi in minerali come la monazite.

All'inizio del 1922 gli scienziati fiorentini registrarono i primi spettri X di campioni concentrati contenenti il presunto elemento 61.

Nel giugno del 1924 Rolla e Fernandes depositarono all'Accademia dei Lincei un plico suggellato contenente i risultati della scoperta del sessantunesimo elemento che chiamarono Florenzio (simbolo Fr) in onore della città di Firenze.

Un industriale genovese, Felice Bensa, donò all'Università di Firenze un milione di lire (oltre due miliardi di quelle attuali) allo scopo di comprare la monazite e gli strumenti necessari per estrarre da essa il Florenzio.

Una tonnellata di monazite arrivò a Firenze nel tardo autunno del 1925. Tra il 1925 e il 1942 più di 40.000 cristallizzazioni frazionate sulle complessive 56.142 furono fatte personalmente da Giorgio Piccardi.

Poco prima della pubblicazione dei risultati parziali di separazione e concentrazione del Florenzio, i chimici americani B.S. Hopkins (1873-1952), L.F. Yntema (1892-1976) e J.A. Harris (n. 1901), annunciarono la scoperta dell'elemento 61 che chiamarono Illinio dal nome dello stato e dell'Università dell'Illinois.

Quella che seguì fu una lunga diatriba accademica per stabilire la priorità della scoperta. Tentativi di ripetere il lavoro di Rolla e Hopkins e di isolare il Florenzio fallirono. Hopkins suggerì che l'elemento 61 avrebbe potuto essere radioattivo con una vita media molto breve.

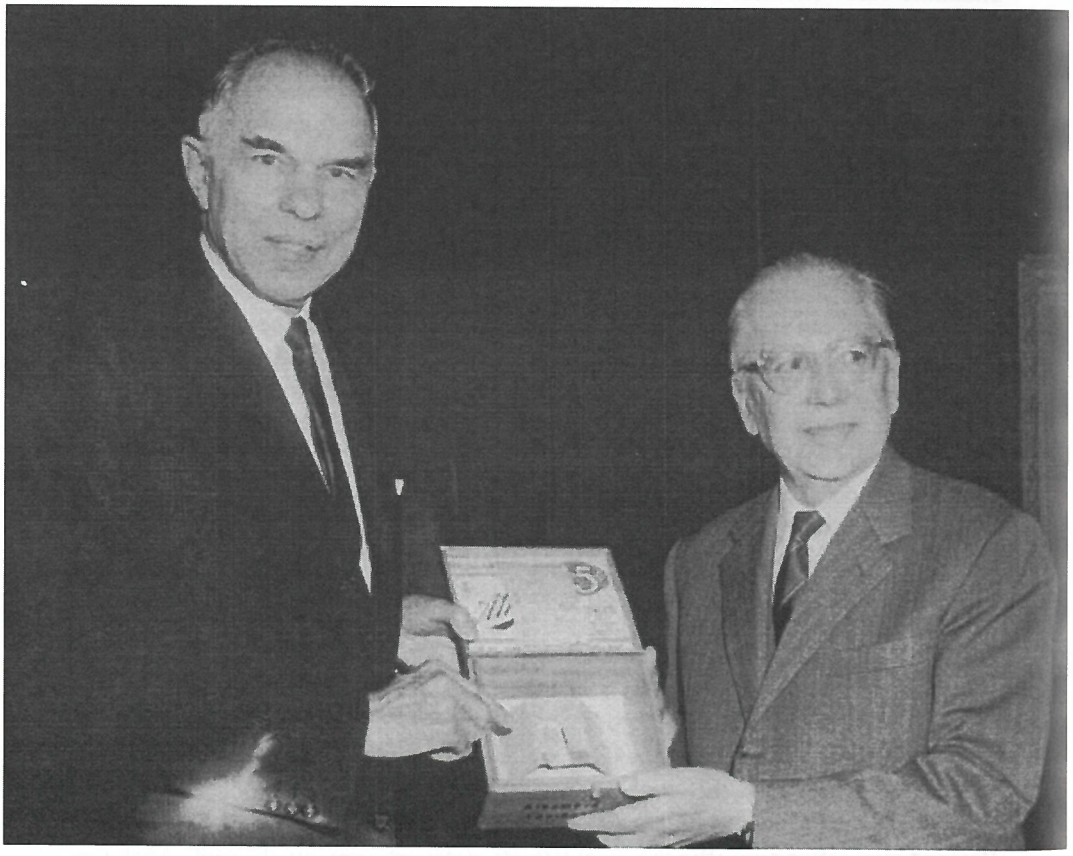
Nel 1938 i fisici dell'Ohio State University M.L. Pool, L.L. Quill, H.B. Law, D.C. MacDonald e J.D. Kurbatov condussero i primi esperimenti per la sintesi artificiale dell'elemento 61. Bombardando una targhetta di Neodimio con Deuteroni (nuclei di Idrogeno pesante con simbolo D), credettero di aver creato l'elemento 61 con la seguente reazione:

$$\mathrm{Nd} + \mathrm{D} \longrightarrow 61 + \mathrm{n}$$

Essi chiamarono l'elemento Ciclonio (da ciclotrone, simbolo Cy) ma i loro risultati non chiarirono sufficientemente l'esistenza dell'elemento 61 nei loro campioni. Rolla donò a Emilio Gino Segrè (1905-1989) alcuni campioni di Neodimio, Praseodimio e Samario affinché ripetesse gli stessi esperimenti di Pool. Anche in questo caso i risultati non furono soddisfacenti.

Nel 1945, con lo sviluppo della cromatografia a scambio ionico applicata ai radioisotopi, Ch. Coryell (1912-1971), L. Glendenin (n. 1918) e J. Marinsky (n. 1918), riuscirono a separare due radioisotopi di massa 147 e 149 dell'elemento 61 tra i prodotti di fissione del primo esperimento atomico. Dopo la guerra, quando pubblicarono i loro risultati, suggerirono di chiamare questo elemento Promezio, dal mito di Prometeo.

Infine, nel 1965, piccolissime quantità di Promezio naturale furono trovate da O. Erämetsä in alcuni minerali radioattivi.



G.T. Seaborg e E.G. Segrè presentano un campione di Plutonio alla Smithsonian Institution il 28 Marzo 1966.

Astato (At, numero Atomico 85). La storia della scoperta di questo elemento riguarda solo marginalmente scienziati italiani; Emilio Segrè infatti scoprì questo elemento con altri due scienziati statunitensi, quando si trovava negli Stati Uniti ed era in attesa di riceverne la cittadinanza.

Nel 1931 lo statunitense Fred Allison (1882-1974) annunciò di aver scoperto l'elemento 85 con l'ausilio di una nuova tecnica di analisi da lui inventata. La tecnica magneto-ottica era, secondo lo scopritore, così sensibile da permettere di distinguere isotopi differenti di uno stesso elemento. Il professor Allison frazionando sabbie monazifere, e servendosi della tecnica di analisi da lui messa a punto sostenne di aver scoperto l'elemento 85 che chiamò Alabamio (simbolo Am) in onore allo stato dell'Unione e dell'Università in cui lavorava.

Sebbene ci fossero state in un primo momento delle conferme alla sua scoperta, l'esistenza dell'Alabamio fu presto messa in discussione e la tecnica basata sull'effetto magneto-ottico fu considerata dubbia. Pochi anni dopo i risultati di Allison furono riconosciuti errati.

Nel 1940 E.G. Segrè suggerì l'idea di utilizzare il nuovo ciclotrone da 60 pollici dell'Università di Berkeley per accelerare particelle alfa ad un'energia sufficientemente elevata per penetrare la barriera di potenziale di elementi pesanti. E.G. Segrè con D.R. Corson (n. 1914) e K.R. Mackenzie (n. 1912) bombardò una targhetta di Bismuto con particelle alfa ottenendo l'elemento 85, secondo la seguente reazione:

$$\mathrm{Bi} + \alpha \longrightarrow 85 + \mathrm{n}$$

Il nome attualmente accettato per l'elemento 85 è Astato (dal greco instabile); gli scopritori suggerirono tale nome per sottolineare il fatto che tutti gli isotopi di questo elemento sono radioattivi.

Ausonio (Ao, numero Atomico 93); **Esperio** (Hs, numero Atomico 94). Entrambe le storie dietro gli elementi Ao e Hs sono correlate con il tentativo di Fermi di sintetizzare elementi transuranici.

Nel 1934 Enrico Fermi (1901-1954) e i suoi collaboratori Franco Rasetti (n. 1901), Oscar D'Agostino (1901-1975), E.G. Segrè, Edoardo Amaldi (1908-1989) e Bruno Pontecorvo (1913-1993) rilevarono una nuova proprietà nell'Uranio bombardato con neutroni. Come Fermi irradiava l'Uranio-235, esso assorbiva i neutroni, trasformandosi in un isotopo di massa 239. Poiché questo isotopo aveva un eccesso di neutroni mostrava una tendenza ad emettere particelle β. La reazione avrebbe dovuto essere:

$$^{239}\mathrm{U} \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}93$$

La verifica dei nuovi elementi transuranici fu fatta attraverso tecniche radiochimiche. Fu dimostrato che l'attività indotta dai neutroni nell'Uranio, apparente-

mente, non apparteneva a nessuno degli elementi che lo precedono nel sistema periodico. L'elemento 93 sembrava avere le proprietà del Manganese.

Nel 1934 la notizia della sintesi del primo elemento transuranico trapelò alla stampa e la scoperta fu arricchita da dettagli inesistenti.

Fermi estrasse due sostanze β attive della targhetta di Uranio irradiata con neutroni. L'elemento 93 essendo β attivo si trasformava nel successivo elemento di numero atomico 94. Inizialmente Fermi e i chimici O. Hahn (1879-1968) e F. Strassmann (1902-1980), credettero che gli elementi transuranici fossero omologhi del Renio e dell'Iridio e di conseguenza dovessero essere posti nel settimo periodo della Tavola Periodica.

Nel 1938, durante la cerimonia dell'assegnazione del premio Nobel, il professor H. Pleijel, Presidente del Comitato Nobel per la Fisica della Reale Accademia delle Scienze Svedese, nell'esporre al re di Svezia e ai presenti i meriti scientifici per i quali Fermi aveva meritato il premio, usò queste parole: —"*Fermi's researches on Uranium made it most probable that a series of new elements could be found, which exist beyond the element up to now held to be the heaviest, namely Uranium with rank number 92. Fermi even succeeded in producing two new elements, 93 and 94 in rank number. These new elements he called Ausenium and Hesperium*"—.

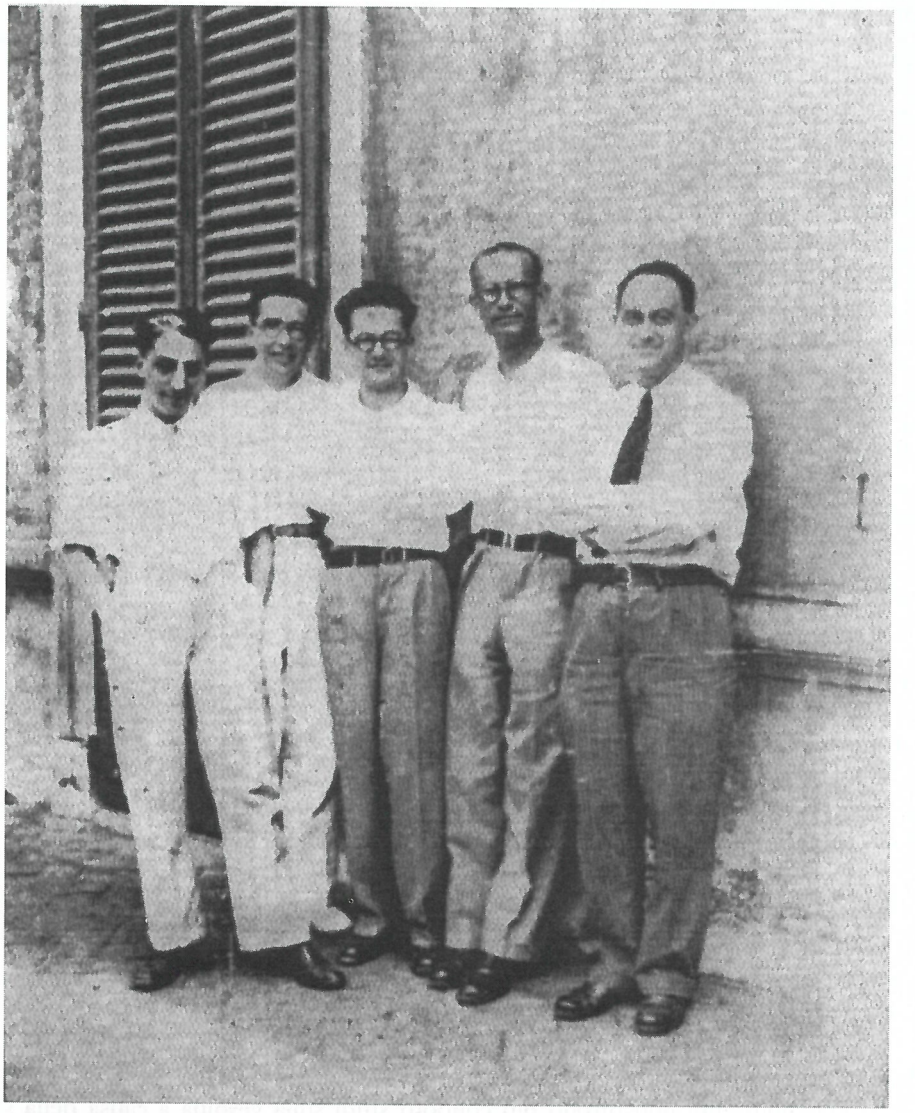
In quella occasione e per la prima volta furono ufficialmente nominati Ausonio ed Esperio gli elementi 93 e 94, da antichi nomi greci usati per designare l'odierna Italia. Fermi descrisse la serie di reazioni nucleari nel seguente modo:

$$^{238}U + n \longrightarrow {}^{239}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}Ao \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}Hs$$

Non potè scegliere un momento peggiore per fare questa affermazione; pochi giorni dopo Hahn e Strassmann scoprirono la fissione dell'Uranio. Si accorsero così che i prodotti ottenuti dal bombardamento dell'Uranio non erano gli elementi Ao e Hs, ma frammenti dei nuclei di Uranio. L'Ausonio e l'Esperio durarono *l'espace du matin*. Atomi di numero atomico 93 effettivamente si trovano tra i frammenti di fissione dell'Uranio, ma nel 1934, era impossibile scoprirne la presenza.

Gli elementi 93 e 94 furono preparati attraverso reazioni nucleari nel 1940. Il primo fu sintetizzato da E.M. McMillan (1907-1991) e P.H. Abelson (n. 1913). Più tardi lo chiamarono Nettunio dal pianeta Nettuno. Il secondo, Plutonio, fu scoperto nella forma dell'isotopo ^{238}Pu da G.T. Seaborg (1912-1999), A.C. Wahl e J.W. Kennedy (1916-1957). Gli fu dato questo nome dal pianeta Plutone, seguendo la tradizione usata per nominare l'Uranio e il Nettunio.

Vesbio (Vb, numero Atomico 23). Nel 1879 il mineralogista Arcangelo Scacchi (1810-1893) descrisse le croste gialle che ricoprivano le fessure dei torrenti di lava che fuoriuscirono dal cratere del Vesuvio durante l'eruzione del 1631. Egli suggerì che in quella roccia fosse presente un nuovo elemento chimico che chiamò



O. D'Agostino, E. G. Segrè, E. Amaldi, F. Rasetti, E. Fermi a Roma nel 1934.

Vesbio dall'antico nome latino del Vesuvio, già ricordato da Galèno (*ca.*130-201) in *De morbis curandis*. Alla sostanza che formava la crosta, che credeva fosse composta da un ipotetico vesbiato di Alluminio, dette il nome di vesbina. Il saggio di riconoscimento e isolamento del metallo si basò su un attacco acido del materiale crudo e su successive precipitazioni per eliminare la presenza di altri metalli nel materiale originario, in particolare Argento e Rame.

Al termine delle sue analisi chimiche Scacchi ottenne circa tre grammi di un ossido dalla stechiometria incerta: AgO,VbO_3 o AgO,VbO_5. Da queste molecole risalì all'ipotetico peso atomico del Vesbio che sarebbe stato di 81,29 $gmol^{-1}$ se si fosse rivelata corretta la prima molecola; 65,29 $gmol^{-1}$ nel caso in cui fosse giusta la seconda. Se il peso atomico della seconda molecola (65,29 $gmol^{-1}$) quasi coincide con quello dello Zinco (65,38 $gmol^{-1}$) quello del complesso AgO, VbO_3 (81,29 $gmol^{-1}$) non corrisponde a nessun peso di elemento esistente, essendo intermedio a quello del Bromo (79,904 $gmol^{-1}$) e quello del Kripton (83,80 $gmol^{-1}$).

Ben presto lo stesso Scacchi si rese conto di non sapere bene che cosa avesse tra le mani. Le conoscenze chimiche dell'epoca e le continue scoperte di nuovi elementi[4] in quegli anni non fecero che avvalorare la possibilità dell'esistenza del Vesbio. In più la scarsa accuratezza nella determinazione del peso atomico negli anni intorno al 1880 era aggravata dal fatto che questo ipotetico elemento fosse contenuto in una specie molecolare dalla stechiometria incerta.

In una memoria del 1880 Scacchi si accorse che molti dei saggi chimici da lui condotti sul materiale di partenza non erano decisivi e altri erano facilmente spiegabili con la presenza di altri elementi in piccole tracce. Più tardi il famoso mineralogista si convinse della possibilità che il Vesbio potesse essere Vanadio.

Il Vanadio era già stato scoperto dal chimico Andres Manuel del Rio nel 1801, il quale lo chiamo Eritronio, ma la sua storia è ricca di colpi di scena. Il chimico spedì a Parigi i campioni del nuovo elemento per ottenere conferma della sua scoperta. Purtroppo i chimici francesi dichiararono erroneamente che quel campione non fosse un nuovo elemento ma Cromo allo stato molto impuro.

Del Rio accettò il giudizio dei colleghi e si persuase di aver commesso un errore. Fu così che l'elemento di numero atomico 23 venne riscoperto nel 1830 dal chimico svedese Nils Gabriel Sefström (1787-1845) che lo chiamò Vanadio (dal nome della divinità scandinava dell'amore: *Vanadis*) a causa della bellezza dei suoi composti multicolori.

Quello che lo Scacchi studiò, durante i suoi saggi chimici sulla vesbina, fu con molta probabilità V_2O_5.

Per molti anni non furono più condotti studi sulla vesbina a causa della sua rarità. Solo nel 1910 il chimico e mineralogista Ferrùccio Zambonini (1880-1932)

[4] Il Gallio fu scoperto nel 1875, l'Ytterbio nel 1878. Lo Scandio, il Tulio e il Samario furono scoperti nel 1879; infine il Gadolinio nel 1880.

Elementi	*Anno*	*Avvenimenti Scientifici*	*Avvenimenti nel Mondo*	*Avvenimenti in Italia*
Vb (Vesbio)	1878-79	• Muore J. Maxwell (1879). • Nasce A. Einstein (1879). • Scoperta dell'Yb (1878); Tm, Ho, Sm, Sc (1879).	• Conferenza di Berlino (1878).	• Re Vittorio Emanuele II e papa Pio IX, muoiono. Gli succedono Umberto I e Leone XIII.
Fr (Florenzio)	1924-42	• Sviluppo della meccanica quantistica. • 1925 Scoperta del Renio. • 1926 Scoperta della Penicillina; Fleming (1881 1955). • 1929 Muore Auer von Welsbach. • 1932 Scoperta del Neutrone e del Deuterio; Chadwick (1891-1974) e Urey (1893-1981). • 1933 Radioattività artificiale; Frédèric (1900-1958) e Irenè (1897-1956) Joliot-Curie. • 1939 M.lle M. Perey (1909-1975) scopre il Francio.	• 1925 Coolidge rieletto con lo slogan: «Keep cool with Coolidge». • 1927 Traversata dell'Atlantico senza scalo (Lindberg). • 1929 Hoover alla Casa Bianca con lo slogan: «La ricchezza è dietro l'angolo». Sei mesi dopo crolla Wall Street. • 1933 Hitler al potere. • 1939 Seconda Guerra Mondiale.	• 1924 Delitto Matteotti. • 1926 Premio Nobel a G. Deledda (1871- 1936). • 1934 L. Pirandello (1867-1936) laureato Nobel. • 1929 Concordato Stato-Chiesa.
Ao - Es (Ausonio - Esperio)	1934-38	• 1934 Muore M.me Curie. • 1935 Muoiono Grignard e Brauner. • 1938 Muore Urbain. Scoperta della Fissione dell'Uranio; Hahn (1879-1968) e Strassmann (1904-1980).	• Patto di Monaco fine della Cecoslovacchia. • Chamberlain dichiara cinicamente «Peace for our time». • Annessione dell'Austria.	• 1935-36 guerra d'Etiopia. • 1938 Leggi razziali. • Muore G. D'Annunzio.
Tc (Tecnezio)	1937	• Muoiono Guglielmo Marconi e Lord Rutherford.	• Guerra di Spagna. • «Purghe Staliniane».	• Amedeo d'Aosta (1898-1942) viceré d'Etiopia.
At (Astato)	1940	• Progetto Manhattan.	• La Germania invade Danimarca, Norvegia, Olanda, Belgio e Francia.	• Dichiarazione di guerra alla Francia e alla Gran Bretagna.

riuscì ad effettuare una completa analisi della vesbina dalla quale emerse che essa altro non era che un vanadato. Infine nel 1927 F. Zambonini e Guido Carobbi (1900-1983) condussero un esauriente studio spettroscopico sulla vesbina che rivelò la presenza di molti elementi della prima serie di transizione delle terre rare.

BIBLIOGRAFIA

ROLLA L., «Un nuovo elemento: il Florenzio», *Atti Soc. It. Progresso Sci.*, discorso a classi riunite, riun. 15, 58 (1926).

ROLLA L., FERNANDES L., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 157, 571 (1926).

ROLLA L., FERNANDES L., *Le Terre Rare*, Bologna, Ed. Zanichelli, 1929.

ROLLA L., FERNANDES L., *Gazz. Chim. It.*, anno LVI, fasc. VII, 535 (1926).

ROLLA L., FERNANDES L., *Gazz. Chim. It.*, anno LVII, fasc. IX, 704 (1927).

HOPKINS B.S., HARRIS J.A., YNTEMA L.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1585, 1594 (1926).

TRIFONOV D.N., TRIFONOV V.D., *Chemical Elements, how they were discovered*, Moscow, MIR Publishers, 1982.

SEGRÈ E.G., *Scientific Montly*, 57, 12 (1943).

MARINSKY J., GLENDENIN L.E., CORYELL Ch.D., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, 2781 (1947).

GROSSE A. VON, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 440 (1935).

SEGRÈ E.G., *Phys. Rev.*, 55, 1104 (1939).

SEABORG G.T., SEGRÈ E.G., *Nature*, 159, 863 (1947).

LAW H.B., POOL M.L., QUILL L.L., KURBATOV J.D., *Phys. Rev.*, 59, 936 (1941).

POOL M.L., KURBATOV J.D., QUILL L.L., MACDONALD D.C., *Phys. Rev.*, 61, 106 (1942).

AMALDI E., D'AGOSTINO O., FERMI E., RASETTI F., SEGRÈ E.G., *La Ricerca Scientifica*, 5, n. 1, 452 (1934).

AMALDI E., D'AGOSTINO O., FERMI E., RASETTI F., SEGRÈ E.G., *La Ricerca Scientifica*, 5, n. 2, 21 (1934).

AMALDI E., D'AGOSTINO O., FERMI E., RASETTI F., SEGRÈ E.G., *La Ricerca Scientifica*, 5, n. 2, 467 (1934).

AMALDI E., D'AGOSTINO O., FERMI E., PONTECORVO B., RASETTI F., SEGRÈ E.G., *La Ricerca Scientifica*, 6, n. 1, 435 (1935).

BOYD G., *J. Chem. Educ.*, 36, 3 (1959).

CORSON D.R., MACKENZIE K.R., *Phys. Rev.*, 57, 459 (1940).

CORSON D.R., MACKENZIE K.R., *Phys. Rev.*, 58, 672 (1940).

SEABORG G.T., SEGRÈ E.G., *Nature*, 159, 863 (1947).

PERRIER C., SEGRÈ E.G., *Rend. Acad. Lincei*, 25, serie 6, 723 (1937).

PERRIER C., SEGRÈ E.G., *Rend. Acad. Lincei*, 27, serie 6, 579 (1937).

PERRIER C., SEGRÈ E.G., *Journ. of Chem. Phys.*, 5, 712 (1937).

PERRIER C., SEGRÈ E.G., *Journ. of Chem. Phys.*, 7, 155 (1939).

SCACCHI A., *Atti Accad. Sci. Napoli*, 13 Dic. 1879.

SCACCHI A., *Rendiconti Reale Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli*, fascicolo 3°-4°, Marzo-Aprile, 1 (1880).

ZAMBONINI F., *Mineralogia Vesuviana*, 315 (1910).

ZAMBONINI F., CAROBBI G., *The American Mineralogist*, 12, n. 1, 1 (1927).