MARCO FONTANI* – MARIAGRAZIA COSTA**

Il Crepuscolo degli Elementi Naturali: Il Moldavio (Ml) il Dor (Do) e il Sequanio (Sq)

The Twilight of the naturally occurring elements: Moldavium (Ml), Dor (Do) and Sequanium (Sq)

Summary – The more the vacant boxes in the periodic table diminished, the more scientists increased their efforts in the attempt to identify the missing elements. Although the techniques they used were more and more sophisticated, the elements seemed more elusive and difficult to find. Despite the risk of reporting false discoveries, the number of announcements increased and scientific journals received many papers that endowed many fanciful names for elements 85, 87 and 93. In the years in which physicists were successfully re-assessing the great number of new discoveries that would have led to the synthesis of artificial elements, in Paris Mlle. Yvette Cauchois (1908-1999) and the Romanian physicist Horia Hulubei (1896-1972) was looking for the presence, in nature, of the elements of atomic number 85, 87 and 93.

They prematurely announced these discoveries and prematurely named these elements: dor (symbol Do), moldavium (symbol Ml), and sequanium (symbol Sq). By the end of the 1940s, solid confirmations of their existence by other workers bestowed on them their final names: astatine, francium and neptunium.

Keywords: Missing Elements, Astatine, Francium, Neptunium, x-ray spectroscopy

* Dipartimento di Chimica Organica dell'Università di Firenze.

** Laboratorio di Ricerca Educativa in Didattica Chimica e Scienze Integrate; Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze.

Yvette Cauchois

Yvette Cauchois è stata una famosa donna di scienza che ha profondamente influenzato lo sviluppo dell'ottica e della spettrometria a raggi X. Nata a Parigi il 19 dicembre 1908, frequentò la Facoltà di fisica alla *Sorbonne*, dove nel 1933, culminò i suoi studi sotto la supervisione di Jean Perrin (1870-1942). In quell'anno la Cauchois discusse la sua tesi di dottorato nella quale suggerì l'idea di utilizzare cristalli curvi nella trasmissione e l'analisi ad alta risoluzione di raggi X. Lo stesso anno fu nominata assistente ricercatore presso il CNRS (Centro Nazionale per la Ricerca Scientifica), divenendo ricercatore associato nel 1937. Da allora la sua carriera scientifica si fece molto rapida; professore associato alla *Sorbonne* nel 1945, vinse la cattedra sei anni più tardi.

Lo spettrometro a raggi X, che Cauchois creò agli inizi degli anni trenta, ebbe subito un largo impiego, per molteplici ragioni, non ultime la maneggevolezza e l'alta risoluzione. Con questo strumento ella fu la prima ad osservare (era il 1934) una debole emissione nei gas e in seguito fu in grado di risolverla in numerosi multipletti. Non a caso questo tipo di spettrometro porta tutt'oggi il suo nome.

Sempre nel 1934 Yvette Cauchois riuscì a focalizzare la radiazione X attraverso l'utilizzo di un cristallo curvo [25] impiegato come monocromatore di raggi X diffusi ed in seguito per la spettroscopia ad alta risoluzione di raggi X poco penetranti. Fu anche una pioniera nello sviluppo della tecnica di creazione delle immagini di diffrazione utilizzando sempre cristalli curvi. A cavallo tra gli anni trenta e quaranta, stabilì le energie dei livelli elettronici interni in atomi mono o multi ionizzati. Si occupò dal punto di vista spettroscopico della ricerca di elementi rari come ad esempio il francio, il radon, il polonio e l'astato. I suoi studi con il fisico romeno Horia Hulubei, aprirono la strada all'indagine spettroscopica degli attinidi.

Horia Hulubi

Horia Hulubei nato il 15 novembre 1896 a Iaşi in Romania iniziò gli studi universitari nella città natale, nel 1915, ma nel volgere di poco più di un anno il suo paese entrò nella prima guerra mondiale ed egli andò al fronte come volontario. Tra il 6 e il 20 agosto del 1917 prese parte alla battaglia di Marasesti. Al momento in cui la Romania fu invasa dalle truppe austro-tedesche, riparò in Francia e si arruolò nell'aviazione come pilota di caccia, continuando a combattere al fianco dell'Intesa. Alla conclusione della prima guerra mondiale, fu decorato con la *Legion d'Honneur*.

Al termine del conflitto rientrò in Romania, rimanendo per qualche tempo nell'aviazione civile. Ripresi gli studi, si laureò *Magna cum Laude* nel 1926 all'università di Iaşi. L'anno seguente Horia Hulubei ebbe la possibilità di tornare in Francia con una borsa di studio presso il laboratorio di chimica fisica della Sorbona a Parigi. In quel laboratorio, di cui Jean Perrin era il direttore, conobbe Yvette Cauchois. Horia Hulubei ottenne il dottorato in fisica nel 1933 (lo stesso anno di Yvette Cauchois), discutendo una tesi nel campo della spettroscopia. Egli predisse e successivamente fu in grado di osservare l'effetto Compton multiplo. Nella seconda metà degli anni trenta collaborò con M.lle Cauchois; parte della sua ricerca fu diretta all'identificazione, per via spettroscopica, degli elementi di numero atomico 85, 87 e 93, a suo avviso presenti in tracce modestissime in alcuni minerali. Vincitore per ben due volte del premio dell'Accademia delle Scienze di Parigi, fu per un certo tempo *direttore delle ricerche* al CNRS. Prese attivamente parte alla costruzione del *Palais de la découverte* all'interno dell'Esposizione Mondiale di Parigi del 1937.

L'eka-Cesio: dalla Russia alla Moldavia, passando per la Virginia

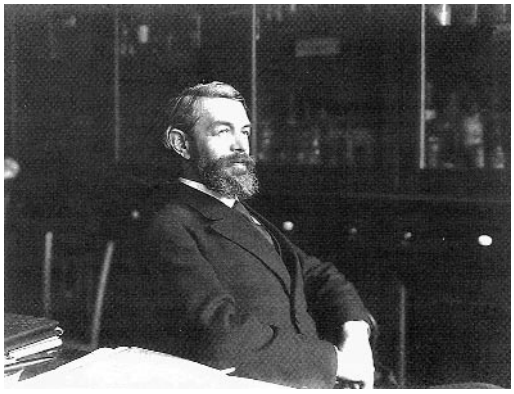
Uno studio critico della ricerca sistematica di questo elemento conferma che dai primi anni del secolo scorso e fino alla fine degli anni trenta, molti scienziati, tra cui tre premi Nobel, credettero nell'esistenza dell'elemento 87 in natura. Fu T.W. Richards [47] (1868-1928) che nel 1903 aprì la strada usando il metodo classico per eccellenza: si basava su misure di peso atomico. La presenza dell'elemento 87 fu cercata anche con tecniche radio-chimiche da O. Hahn [14] (1879-1968) e G. von Hevesy [16] (1885-1966). Questa vera e propria *caccia* si avvalse dell'osservazione alla fiamma, con spettri d'arco [9, 4], ma anche dell'interpretazione di effetti fisiologici degli elementi alcalini sul cuore di rana [36] che portarono il fisiologo olandese Hendrik Zwaardemaker (1857-1930) a credere nella presenza in natura di eka-cesio radioattivo [54]. Solo in seguito gli scienziati si avvalsero del più consolidato studio degli spettri a raggi X [15].

Gerald J.F. Druce (1894-1950) e Frederick H. Loring [11] furono tra i primi ad impiegare quest'ultima tecnica di indagine per la ricerca dell'elemento 87. Il loro

lavoro si protrasse per molti anni e giunsero, sia pure con molta cautela, a proporre il nome *Alcalinio* per questo elemento.

Negli anni a cavallo tra le due guerre alcuni autori, convinti di averlo individuato, per prudenza non vollero dargli alcun nome. Indicarono provvisoriamente l'elemento 87 con il simbolo Eka-Cs.

Mendeleev D.I. (1834-1907) era stato il primo a proporre che l'omologo superiore di un elemento, non ancora noto, venisse indicato col prefisso *eka* seguito dal simbolo dell'elemento che lo precede nello stesso gruppo della tavola periodica. Essendo il cesio l'ultimo degli elementi del primo gruppo, il successivo si sarebbe chiamato, per traslitterazione dal russo, *eka-cesio*, ossia primo dopo il cesio.



Georges Urbain, professore di chimica minerale alla Sorbona, scoprì il neo-itterbio (poi itterbio), il lutezio e il celtio (afnio). Vivace oratore e affascinate didatta, fu anche uno scultore, un pittore e un musicista di talento.

Agli inizi del 1923 il futuro premio Nobel per la fisica Alfred Kastler (1902-1984) allora giovane studente di chimica all'*École Normale Superieure* affascinato dalle lezioni Georges Urbain (1872-1938), chiese al suo maestro di accoglierlo in laboratorio e questi accettò.

Georges Urbain possedeva un campione di pollucite, un minerale ricco di cesio ed incaricò il ragazzo di estrarvi tutto il cloruro di cesio in esso contenuto. Urbain fece fare al giovane studente un esame preliminare sulla radioattività del campione. Come riportò Kastler nelle sue memorie [30]:

> Urbain avait une idée derrière la tête: dans la colonne du tableau périodique contenat les atomes alcalins, le case au-dessuos du césium – celle de l'élément 87 – restait déspérement vide; cette case et voisine de celle du radium, l'élément 88. On pouvait présumer que l'élément 87, encore inconnu, devait lui être fortement radioactif.[1]

Il chimico parigino ebbe la giusta intuizione: l'elemento 87 si sarebbe mostrato radioattivo. I loro esami confermarono una debole radiazione, ma da grande e navigato sperimentatore e cacciatore di elementi, George Urbain, non incorse nell'er-

[1] Urbain aveva un'idea fissa: nella colonna della tabella periodica contenente gli elementi alcalini, la casella successiva al cesio – quella dell'elemento 87 – restava disperatamente vuota; questo tassello mancante era vicino di quello del radio, l'elemento 88. Si poteva supporre che l'elemento 87, ancora sconosciuto, dovesse essere fortemente radioattivo.

rore di annunciare la presenza dell'*eka-cesio* tra i prodotti di frazionamento della pollucite. Da un esame comparato del campione con sali di potassio, Urbain e Kastler poterono concludere che la radioattività presente nella pollicite era dovuta all'isotopo ^{40}K.

Nel 1929 apparve un lavoro originale [3], che portava la firma di Kenneth Tompkins Bainbridge (1904-1996). Egli cercò tale elemento con avanzate tecniche di spettrometria di massa. Si trattava in sostanza di concentrare chimicamente minerali ricchi di elementi alcalini, quali la lepidotite e la pollucite. In un secondo tempo, con l'ausilio di uno spettrometro di massa di tipo Dempster (1886-1950), veniva prodotta per effetto termoionico una corrente di ioni positivi degli elementi K, Rb e Cs e del presunto Eka-Cs, che in precedenza erano stati deposti su un filamento di tungsteno.

Al variare del potenziale di ionizzazione si sarebbe prodotta una debole corrente, caratteristica per ciascun elemento. L'idea di per sé era originale: era possibile analizzare un miscuglio di tutti gli elementi alcalini, senza bisogno di separarli. Questo metodo era davvero sensibile e avrebbe permesso di ovviare al fatto che l'elemento 87 potesse essere radioattivo. Purtroppo la critica maggiore al metodo Bainbridge risiedeva nel metodo; nelle condizioni in cui si era posto erano state osservate anche le ionizzazioni multiple degli elementi alcalini presenti.

Qualche anno prima, nel 1925, il chimico Dimitrii Konstantinovich Dobroserdov (1876-1936) osservò che un campione di potassio in suo possesso era debolmente radioattivo. Pensò che ciò potesse dipendere, non tanto dall'esistenza in natura di un isotopo radioattivo di quell'elemento, ma dalla presenza dell'*eka-cesio* nei suoi preparati [10]. Prontamente battezzò il nuovo elemento *russio* in onore della sua madrepatria. Prima dello scoppio della prima guerra mondiale Dobroserdov era stato professore all'università imperiale di Kazan. Dopo la guerra civile si trasferì al politecnico di Odessa in Ucraina. Nel periodo sovietico spese molte delle sue energie nella divulgazione della chimica e non si interessò più della scoperta che aveva annunciato.

Nel 1930 in America Fred Allison credendo di aver scoperto l'ipotetico effetto *magneto-ottico*, costruì con l'ausilio del suo assistente E.J. Murphy, un apparato in grado di rivelare la presenza dell'elemento 87. Sottopose all'esame del suo strumento una soluzione acida in cui erano stati disciolti campioni di lepidotite e pollucite. Nei suoi campioni Allison era convinto di aver trovato l'elemento 87, che chiamò *virginio* [1], in onore dello stato della confederazione americana. Allison si spinse ben oltre affermando che il *virginio* era costituito da una miscela di sei isotopi stabili. Ben presto ci si accorse che l'effetto *magneto-ottico* non esisteva, così come il *virginio* che Allison asseriva di aver isolato. Il comportamento di Allison rasentò per molti aspetti la disonestà intellettuale e Irving Langmuir (1881-1957) affermò che il lavoro di Allison era un chiaro esempio di *scienza patologica* [35].

Quando ancora l'effetto magneto-ottico di Allison era argomento di critica, i chimici J. Papish e E. Wainer [43] si affrettarono a fare presente che i campioni esaminati da Allison e da Murphy erano stati preparati da loro. Inoltre, essi sottolinearono che erano stati in grado di osservare, con le più tradizionali tecniche di emissione X, le linee L caratteristiche dell'*eka-cesio* anche in un altro minerale.

Avevano lavorato su un campione di dieci chilogrammi di samarskite trovando gli stessi risultati. Per loro fortuna, benché in disaccordo con Allison sia per il nome da attribuire all'eka-cesio sia sulla priorità della scoperta, Papish e Wainer decisero di attendere altre conferme sperimentali prima di proporre un loro nome per l'elemento 87. Conferme che, come sappiamo oggi, non vennero mai.

Si deve giungere al 1936 prima di sentir parlare nuovamente di *eka-cesio*. Come avevano fatto molti chimici prima di lui, il romeno Horia Hulubei studiando un minerale ricco di cesio, la pollucite, credette di avervi trovato l'omologo superiore. Egli si avvalse dell'analisi ai raggi X e del nuovo spettrometro a focalizzazione ideato dalla collega Yvette Cauchois. Egli calcolò teoricamente la lunghezza d'onda caratteristica dell'elemento 87 e ricercò le linee di emissione L dell'*eka-cesio*. Nella regione spettrale esaminata egli osservò tracce di mercurio e di altri elementi. Oltre alle righe $L_{\alpha 1}$ = 1032 Xu, $L_{\alpha 2}$ = 1043 Xu egli fu in grado di riconoscere le righe L_{β} e L_{γ} dell'elemento 87, sebbene fossero poco intense. La sensibilità del diffrattometro di tipo Cauchois, capace di rivelare un elemento presente in quantità relativa di 1 a 10^{-7} in un campione, gli permise di ipotizzare che questo elemento fosse presente in piccolissime quantità. Al termine del lavoro Hulubei propose di nominarlo *moldavio* [19].

Soltanto l'anno successivo, nel novembre 1937, in un articolo che contiene anche una accurata bibliografia ed un confronto critico dei lavori scientifici che lo hanno preceduto, il chimico-fisico romeno annunciò di aver osservato le righe $L_{\beta 1}$ = 838 Xu, $L_{\beta 2}$ = 856 Xu e L_{γ} = 715 Xu dell'elemento 87. Lo scienziato apparve molto prudente, anche se era fortemente convinto che i suoi campioni contenessero l'elemento 87.

Egli si rammaricò di non essere stato in grado di determinare con assoluta precisione le righe $L_{\alpha 1}$ e $L_{\alpha 2}$ a causa dell'estrema debolezza del segnale, ma il fatto di aver ottenuto le stesse righe con due diversi spettrografi, utilizzando cristalli differenti, quarzo e mica, con diversi piani reticolari, rese Horia Hulubei più sicuro dell'esistenza del *moldavio*. Tali conferme indussero Hulubei a pubblicare un dettagliato lavoro nel quale si soffermò anche ad esporre le ragioni del nome da lui proposto:

> Pour cet élément 87 j'ai proposé le nom moldavium (Ml) en l'hommage à la Moldavie, province roumaine, marche avancée vers l'Est de la latinité.[2]

[2] Per questo elemento ho proposto il nome *moldavio* (Ml) in omaggio alla Moldavia, provincia romena, marca avanzata verso l'est della latinità.

Tra le ragioni non scritte, vi era certamente, l'amore per la sua terra natale.

Due anni dopo Horia Hulubei pubblicò l'ultimo lavoro sul *moldavio*. In questa ricerca il chimico-fisico frazionò una quantità maggiore di pollucite, cercando di concentrare il *moldavio*, in soluzione alcolica sotto forma di MlCl. Hulubei lavorò anche con altri minerali: lepidotite e berillo. Quest'ultimo minerale risultò, a suo avviso, non contenere il *moldavio*. Come ultima probabile sorgente prese in esame un minerale radioattivo, l'autunite-columbite proveniente dalla Baviera. Poiché lo spettro per eccitazione indiretta (fluorescenza) necessitava di pose troppo prolungate, a causa della presenza di sostanze molto volatili, Hulubei costruì un particolare tubo a raggi X in cui la griglia veniva mantenuta allo stesso potenziale dell'anticatodo. Il tubo a raggi X in serie con uno spettrografo di tipo Cauchois gli permise di determinare con accresciuta precisione la riga $L_{\alpha 1} = 1028 \pm 1$ Xu.

In quegli anni F.H. Hirsh Jr. [17] criticò aspramente il lavoro di Horia Hulubei e mise addirittura in discussione l'esistenza del *moldavio*. Hirsh prese in considerazione tutti i tentativi fatti in precedenza dai suoi colleghi e cercò di verificare l'infondatezza o la probabile fonte d'errore di tali scoperte. Hirsh riconobbe il buon lavoro di Hulubei, ma insistette nell'impossibilità di trovare l'elemento 87 in natura. Secondo l'autore statunitense, Horia Hulubei fu portato a credere nell'esistenza del *moldavio* per il fatto che i suoi tubi a raggi X erano contaminati da mercurio, che presenta una riga molto vicina a quella che il ricercatore romeno aveva attribuito al Ml.

Alla vigilia dello scoppio della seconda guerra mondiale Hulubei rientrò in Romania, accettando una cattedra all'Università di Iaşi. Durante la guerra scrisse complessivamente una mezza dozzina di lavori, uno dei quali in commemorazione della morte del suo maestro Jean Perrin. Altri lavori apparvero nel periodo 1944-45 [21, 22] e nel primo dopoguerra [23, 24]. Essi contengono una recensione e uno studio bibliografico aggiornato della ricerca degli elementi 85 e 87.

La guerra aveva interrotto lo scambio delle riviste scientifiche tra gli Stati Uniti d'America e la Romania e solo con estremo ritardo Horia Hulubei [24] era giunto a conoscenza delle critiche che Hirsh gli aveva mosso 4 anni prima [18]. Nonostante ciò il 31 marzo 1947 il fisico rumeno rispose alle critiche del collega americano e sebbene l'elemento 87 fosse già stato ufficialmente scoperto, egli non indietreggiò dalle sue convinzioni, ma anzi additò il lavoro di Hirsh come:

> I suggest that his categorical objections are based on very inexact estimates of the emission lines…[3]

[3] Ritengo che le sue categoriche obiezioni siano basate su una valutazione molto inesatta delle linee di emissione…

Rispose alla critica secondo la quale i suoi campioni sarebbero stati inquinati da tracce di mercurio e bismuto e le loro righe potessero venire confuse per quelle del presunto *moldavio*. Egli sostenne che la procedura utilizzata da Hirsh ammetteva questa interpretazione ma il suo esperimento era molto più accurato ed egli aveva tenuto conto di questa eventualità, prendendo le dovute precauzioni.

Hulubei concluse la sua lettera all'editore delle Physical Review sottolineando il fatto che non si poteva escludere la presenza di un isotopo stabile dell'elemento 87 e riaffermando la validità della ricerca che aveva eseguito a Parigi negli anni trenta.

Le critiche dell'americano Hirsh Jr. avevano già minato l'attendibilità della scoperta del *moldavio*, quando si aggiunse il lavoro fondamentale di M.lle Marguerite Perey (1909-1975). La scoperta dell'elemento 87 fu travagliata, e travagliato fu anche l'annuncio della reale scoperta ad opera di M.lle Perey. Nel 1929 Marguerite Perey aveva iniziato a lavorare all'Istituto del radio sotto la diretta supervisione di Marie Curie (1867-1934) appena terminati gli studi tecnici e vi era rimasta fino alla morte di Mme. Curie avvenuta cinque anni dopo. Era poi entrata nel laboratorio della figlia, Irène Joliot-Curie (1897-1956) e alle dipendenze di André Debierne (1874-1949), il nuovo direttore dell'Istituto. Nel gennaio del 1939, dopo numerosi test, poté annunciare la scoperta dell'elemento 87 formatosi per decadimento da un campione di ^{227}Ac puro.

Marguerite Perey aveva scoperto, per via radiochimica, l'unico l'isotopo naturale dell'elemento 87 [44], dalla vita media di quasi 22 minuti. Questa scoperta causò dei malumori all'interno del Laboratorio. Sebbene sia il direttore, Debierne, che Irène Joliot-Curie fossero stati informati dei progressi del lavoro, quando Irène annunciò al superiore che M.lle Perey, sotto la sua direzione, aveva scoperto l'ekacesio, Debierne s'infuriò perché si sentiva egualmente coinvolto. Come conseguenza di questa sfuriata, Irène Joliot-Curie rinunciò al nome sulla pubblicazione e M.lle Perey fu accreditata come l'unica scopritrice dell'elemento [31].

Il premio nobel Jean Perrin, maestro e protettore di Horia Hulubei, presentò la comunicazione di Marguerite Perey all'Académie des Sciences sebbene non fosse del tutto convinto della validità dl lavoro. Egli aveva buone ragioni per dubitare del lavoro della giovane radiochimica perché alcuni anni prima aveva collaborato con Hulubei alla scoperta del *moldavio*, lo stesso elemento ritenuto rarissimo, ma non radioattivo. Perrin ridimensionò la scoperta della Perey e credette che ella avesse scoperto né più né meno un isotopo radioattivo dell'elemento 87 (o *attinio-K*, secondo il nome provvisorio che gli fu dato nel 1939).

Anche la radio-chimica francese cercò di esser il più possibile prudente nei confronti di Horia Hulubei che era professore al CNRS a Parigi e allievo di Jean Perrin. Le critiche a Hulubei si limitano a constatare che la scoperta da lei fatta era diversa da quella del romeno. Se – disse la Perey – entrambi abbiamo osservato l'elemento 87, allora abbiamo scoperto due distinti isotopi. Secondo il suo ragionamento, lei avrebbe scoperto l'isotopo radioattivo, mentre quello stabile sarebbe

stato scoperto da Hulubei. In questo modo, con estrema raffinatezza, separò una ricerca dall'altra e prese le dovute distanze da una scoperta, il *moldavio*, nella quale non credeva affatto. Hulubei, non si stancò mai di ripetere che i suoi lavori erano esenti da errori e che egli effettivamente aveva visto l'elemento 87, ma ufficialmente non prese mai posizione contro la Perey. La storia dell'elemento 87, era giunta quasi all'epilogo: seguendo la proposta di Debierne, Marguerite Perey propose il nome *catium* [13] per l'eka-cesio, ma Irène Joliot-Curie e suo marito Frédérick Joliot (1900-1958) si mostrarono sarcastici all'idea di battezzare l'elemento con un simile nome che nella lingua anglosassone avrebbe ricordato il termine gatto piuttosto che catione. Solo dopo la fine della guerra, nel 1946, l'elemento 87 si fregiò del nome francio e simbolo Fa [46], su indicazione di Marguerite Perey; ma se il nome fu accettato dalla comunità scientifica, la stessa sorte non toccò al simbolo che, di lì a poco, fu mutato in Fr [8].

L'eka-Renio: Cum Caesar in Galliam venit, alterius factionis principes erant Haedui alterius Sequani…[4]

Nel 1934 Fermi aveva aperto l'accesso al nucleo atomico per mezzo del bombardamento con particelle neutre, i neutroni. Da allora numerosi chimici e fisici si erano succeduti, spinti da diverse motivazioni e con diversi intenti, nella ricerca di elementi transuranici [12]. Hulubei e Yvette Cauchois, invece appartenevano a quella schiera di scienziati che non credevano nella necessità di sintetizzare l'elemento 93 per bombardamento dell'uranio con neutroni. Per loro l'elemento 93 era presente in minerali uraniferi, quali la pechblenda e la columbite. I due ricercatori si inserirono in un campo di ricerca già abbondantemente battuto.

Nel primo dopoguerra Richard Swinne (1885-1939) cercò di risalire le proprietà degli elementi mancanti e degli elementi transuranici [48] partendo dalla teoria di Bohr (1885-1962). Pochi anni più tardi, nel 1931, uno studio empirico tra le relazioni esistenti tra i vari isotopi radioattivi gli permise di risalire all'abbondanza relativa dei vari elementi presenti in natura compresi quelli transuranici [49]. Egli credeva che ci potessero essere tracce di questi ultimi elementi in una ipotetica *polvere stellare* racchiusa nei ghiacci della Groenlandia. In particolare Swinne si convinse di aver identificato, dallo spettro di diffrazione X, l'elemento 108 in un campione di questa *polvere artica*.

Nel 1934 l'ingegnere Odolen Koblic (1897 - ca. 1959), studiando della pechblenda proveniente da Jàchymov in Cecoslovacchia, credette di aver isolato l'elemento 93, di cui determinò il peso atomico, 240. Fatto curioso, egli come Hulubei, dopo aver ottenuto un diploma nel suo Paese, era andato a studiare a Parigi alla Sorbona ed aveva approfondito lo studio degli elementi radioattivi presso il Laboratorio di radiologia del Collège de France. Forse l'ottimismo che si respirava in

[4] "Quando Cesare giunse in Gallia, i capi di una fazione erano gli Edui, i Sequani erano i capi dell'altra". Giulio Cesare, *de Bello Gallico*, libro VI, capitolo 12.

quella sede (erano stati scoperti il polonio, il radio e l'attinio) e l'eccessivo entusiasmo giovanile, avevano portato i due scienziati a intravedere elementi che in realtà non esistevano affatto. Nell'estate del '34, un breve resoconto apparve contemporaneamente su tre riviste ed aveva un eloquente quanto semplice titolo: *Boemio* [32]. Koblic così concludeva:

> Všechny provedené zkoukšy souhlasně potvrzují, že se mi podařilo isolovati předpokládaný prvek číslo 93 který na počest své vlasti jmenuji bohemium (Bo).[5]

Nello stesso anno apparve un altro articolo inerente il *boemio* che portava la firma dello stesso autore. Su pressioni di Ida Tacke Noddack (1896-1978),[6] Odolen Koblic ritrattò la scoperta [33]. Nel settembre del 1934 anche Ida Noddack pubblicò una nota [40], successiva a quella del chimico cèco, nella quale confutava l'esistenza del *boemio*. Se la scoperta dell'elemento di numero atomico 93 fu accettata e riportata acriticamente da molte riviste scientifiche sparse nel mondo, la sua scomparsa, dal novero degli elementi realmente esistenti, fu tutt'altro che repentina.

Nel frattempo in Francia nel 1938 altri ricercatori trattarono chimicamente i minerali sospettati di contenere l'elemento 93 allo scopo di concentrarlo. Nei laboratori del CNRS Hulubei e Cauchois sottoposero i campioni arricchiti ad un approfondito esame ai raggi X per determinare le righe d'emissione dell'ipotetico elemento. I valori teorici calcolati, che avrebbero dovuto appartenere all'elemento 93 in base alla legge di Moseley, erano in buon accordo con quelli osservati nell'analisi spettrale. Questa risultò addirittura superiore alle più rosee aspettative; furono identificate le righe della serie L [26]: $L_{\alpha 1}$ = 886.9, $L_{\beta 1}$ = 696.5 Xu $L_{\beta 2}$ = 734.2 Xu e L_{γ} = 596.0 Xu con una precisione, ± 0.5 Xu, superiore a quella che aveva portato alla scoperta del *moldavio*. Questa messe di dati permise ai due di ipotizzare la presenza dell'elemento 93 nei minerali esaminati. Hulubei necessitava di campioni più ricchi e perciò trattò chimicamente molto più materiale grezzo. Un secondo articolo compare l'anno successivo [27].

In esso riportò anche lo studio di altri minerali: tantalite, monazite e betafite dettero risposta positiva, mentre nella molibdenite, gadolinite, fergusonite non trovò traccia dell'elemento 93. Utilizzando lo spettrografo della Cauchois, che aveva dato prova di sensibilità elevatissima, Hulubei ricercò anche la presenza del-

[5] Tutte le ricerche che sono state condotte testimoniano il mio successo nell'isolare il supposto elemento numero 93, al quale do il nome *boemio* (Bo) in onore della mia madrepatria.

[6] La ricercatrice tedesca aveva ricevuto dei campioni del materiale di Koblic con la richiesta di rivelarvi possibili tracce dell'elemento 93. Sia l'analisi chimica che lo spettro X risultarono negativi. Con grande rammarico del chimico cèco, il campione inviato a Ida Noddack si rivelò una miscela di argento, vanadato di tallio e sali di tungsteno. In seguito alla comunicazione personale di Ida Noddack, Koblic pubblicò la ritrattazione del *boemio*, ma nel fare ciò non menzionò né la presenza del vanadio, né quella dell'argento nei suoi campioni. Sebbene la chimica tedesca avesse comunicato per lettera a Odolen Koblic i risultati delle indagini, egli preferì riferire di essere incorso in un non ben precisato errore analitico.

l'elemento 43, allora chiamato *masurio*, e supposto essere presente nei minerali esaminati. I suoi risultati negativi contribuirono a deteriorare la reputazione scientifica dei presunti scopritori, i coniugi Walter Noddack (1893-1960) e Ida Tacke.[7] In quegli anni, Hulubei godeva della fama di essere uno degli spettroscopisti più famosi del continente europeo. La risposta dei coniugi Noddack non tardò [41]: di rimando essi espressero il loro scetticismo sul lavoro del fisico romeno.

Dopo l'attacco acido dei minerali, Cauchois e Hulubei cercarono di precipitare l'elemento 93 come solfuro, utilizzando il solfuro di platino come co-precipitante; seguirono, per via spettroscopica, tutti i passaggi chimici di concentrazione utilizzando cristalli diversi a seconda delle righe cercate: quarzo e mica.

Al termine del loro lavoro riportarono la microfotografia relativa alla $L_{\alpha 1}$. Cauchois e Hulubei osservarono anche una debole radioattività dei loro campioni, ma non riuscirono mai a sapere se ciò fosse dovuta alla presenza di uranio o se fosse intrinseca dell'elemento 93. A loro avviso l'elemento 93 era poco abbondante ma non radioattivo. Era diffusa in loro, come in molti altri scienziati, la convinzione che esso assomigliasse agli elementi di numero atomico 43 (*masurio*) e 61 (*florenzio*), estremamente rari, ma presenti in natura. L'ipotesi poteva avere un certo fondamento per gli elementi 43 e 61 e per chi non conosceva la legge di Mattauch,[8] ma mal si addiceva ad un elemento, il 93, preceduto nella tavola periodica da nove elementi più leggeri, tutti radioattivi. Ciò nonostante, Hulubei e Cauchois ne annunciarono la scoperta. Con queste parole motivarono il nome che avrebbero voluto dare all'eka-renio.

> Nous aimerions que, si l'existence de cet élément 93 est confirmée, on le nommât Sequanium (Sq), en l'hommage à la vaillante et généreuse civilisation qui a fleuri sur les bordes de la Siene.[9]

Se il *moldavio* rendeva omaggio alla regione natale di Hulubei, il *sequanio* fregiava l'*Ilê de France*, regione in cui sorge Parigi, città nella quale si era svolta la ricerca, e dove era nata Yvette Cauchois. Essendo già stato assegnato all'elemento 71 (lutezio) il nome latino di Parigi, *Lutetia Parisorum*, la Couchois e Hulubei optarono per un secondo nome da attribuire all'elemento 93. Scelsero *sequanio*, dal nome dato da Cesare alla popolazione celtica stanziata lungo il corso della Senna.

Il *sequanio* avrà vita davvero breve, poiché la guerra ormai alle porte non per-

[7] Tra gli scopritori del renio e del masurio, va annoverata una terza persona; Otto Berg (1873-1939) era lo specialista in raggi X. Egli apparteneva al mondo industriale e lavorava alla Siemens-Halske di Berlino. A causa di questo fatto e per l'età avanzata egli non prese parte alla annosa e controversa storia seguente all'isolamento dell'ipotetico milligrammo di masurio.

[8] Josef Mattauch (1895-1976) enunciò la seguente legge empirica: "Ad eccezione di rarissimi casi, due nuclei isobari che differiscono nella loro carica elettrica di una unità, non possono essere allo stesso tempo stabili. Uno dei due sarà stabile, l'altro sarà instabile, ossia radioattivo".

[9] Se l'esistenza dell'elemento 93 sarà confermata, ci piacerebbe che prendesse il nome di *sequanio* (Sq) in omaggio alla valorosa e generosa civilizzazione che fiorì sui bordi della Senna.

metterà ai due scienziati di ripetere le misure a cui abbiamo fatto riferimento prima. L'elemento 93 prenderà il nome di nettunio per analogia con l'elemento precedente e sarà scoperto in America durante il *Progetto Manhattan*.

Lunghezza d'onda dei Raggi X: Precisione, Unità e Fattori di Conversione

La conoscenza dei valori assoluti delle lunghezze d'onda dei raggi X è stato un argomento per molto tempo confuso [53]. Questo è in parte dovuto alla coesistenza di tre unità di misura, comunemente impiegate per indicare la lunghezza d'onda delle linee dei raggi X in emissione e ai parametri dei reticoli dei cristalli standard da cui esse dipendono. Solo una di esse, l'ångstrom (Å) è un'unità assoluta (10^{-10} m). Le altre furono introdotte da Siegbahn (1886-1978) nel 1919 (unità X; indicata come Xu) e l'altra da Wilson nel 1943 (chilo Xu o kX). Negli anni venti, trenta e quaranta queste due ultime unità di misura, ebbero larghissima diffusione. Una Xu viene comunemente presa uguale a 10^{-3} Å, ma è definita implicitamente dal valore 3029.04 Xu del reticolo cristallino della calcite a 291 K.

Col passare del tempo, questa definizione, risultò insufficiente, perché le misure relative di lunghezze d'onda dei raggi X non potevano esser fatte con assoluta precisione e perché i parametri del reticolo variavano passando da un cristallo di calcite ad un altro. Pertanto l'*ångstrom* è rimasta l'unica unità di misura dei raggi X.

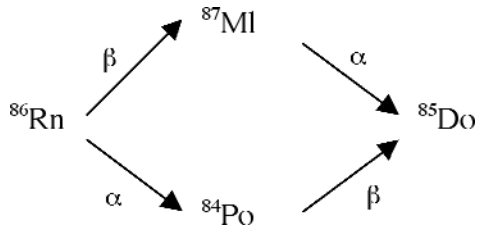
L'eka-Iodio assume (brevissimamente) lo strano nome Dor

Fred Allison pubblicò alcuni lavori scientifici sulla ricerca degli elementi 85 e 87, sfruttando l'effetto magneto-ottico, da lui scoperto. Egli era persuaso di aver trovato questi due elementi in alcuni minerali. Nel 1931 fu la volta dell'elemento 85 che chiamò *alabamio*, in onore dello stato, l'Alabama, nel quale sorgeva il Politecnico in cui insegnava. Al principio lo indicò con le lettere Am, successivamente preferì mutarlo in Ab. Questa ricerca suscitò forti dubbi. Con la strumentazione a sua disposizione era stato in grado di osservare in soluzione, tutta la serie degli alogeno-osso-acidi: HAbO, $HAbO_2$, $HAbO_3$, e $HAbO_4$. Se i suoi connazionali mal tolleravano quel lavoro, i colleghi stranieri, lo ignorarono del tutto, e i *suoi* elementi furono presto rimossi dalla tavola periodica. Miglior sorte toccò ad Allison il quale fu nominato Direttore del Dipartimento di Fisica dell'Università di Auburn in Alabama; i laboratori di fisica dal 1953, anno in cui divenne decano dell'Università, presero il suo nome. Morì carico di anni e di onori nel 1974 all'età di novantadue anni.

Nel 1939 Horia Hulubei e Yvette Cauchois stavano studiando lo spettro di diffrazione del radon. Hulubei era stato il primo ad ottenere un spettro di diffrazione X nei gas utilizzando lo spettrometro Cauchois. Essi presero molte precauzioni per proteggere la lastra fotografica impressionabile dall'azione di radiazioni parassite. Riuscirono così ad osservare le linee di emissione L del polonio, del bismuto e del piombo. Il cristallo curvo di quarzo montato nello spettrometro di

tipo Cauchois, permise di identificare una linea a 151.1 Xu che reputarono dovuta alla presenza dell'elemento 85 [28] (linea di emissione $K_{\alpha 1}$). Lo studio era iniziato cinque anni prima [25], quando la coppia di spettroscopisti costruì una nuova apparecchiatura per diffrattometria a raggi X adatta allo studio della regione spettrale superiore a 350 Xu di un campione di Rn.

La mappatura completa ed esauriente di questo elemento radioattivo mise in luce la possibilità dell'esistenza dell'eka-iodio come sottoprodotto di decadimento α seguito da una concomitante espulsione di un elettrone (β) o come processo inverso (β, α):



Nei primi mesi del 1940, esattamente il 13 marzo, comparve sulla rivista Helvetica Physica Acta un articolo del fisico Walter Minder (1905-1992) [38]. Egli era nato il 6 agosto del 1905 a Scheuren in Svizzera e nel 1931 fu nominato professore di radiologia medica all'Istituto del Radio dell'Università di Berna dove rimase fino al 1964. Attraverso una minuziosa osservazione registrò la formazione dell'elemento 85. Il ricercatore elvetico fu portato a credere di aver scoperto un debolissimo decadimento b del RaA[10] oltre al già noto decadimento α. Egli compì le sue ricerche utilizzando una camera a ionizzazione collegata ad un elettrometro. A questa prima camera a ionizzazione ne pose in serie un'altra collegata da una finestra. Poiché fu in grado di verificare il passaggio simultaneo di corrente in entrambi gli elettrometri, ipotizzò che il RaA seguisse una via di decadimento β. Infatti utilizzando altre sostanze radioattive che erano emettitori α puri[11] non si osservava segnale nella seconda camera a ionizzazione. Come prova chimica dell'esistenza dell'elemento 85, portò il fatto che l'eka-iodio, formato per decadimento, "coagulasse" la soluzione nella quale veniva gorgogliato l'elemento genitore (radon). Lo stesso comportamento si osservava per lo iodio, l'alogeno precedente. Questo test chimico e la scoperta del debole decadimento β del RaA, spinsero Minder a chiamare l'elemento 85 *elvezio*, simbolo Hv, dal nome della popolazione stanziata in epoca romana nell'odierna Svizzera.

Due mesi dopo questa scoperta apparve un articolo di Horia Hulubei e Yvette

[10] Negli anni precedenti la seconda guerra mondiale, il polonio 218, era chiamato RadioA o RaA

[11] Il libero cammino medio nell'aria di una particella alfa è molto minore di quelle di un elettrone.

Cauchois [28] i quali polemizzarono con il collega di Berna. Hulubei e la Cuachois si sentirono profondamente costernati per non esser stati citati da Minder. Hulubei inoltre fece notare come assieme a Yvette Cauchois avesse già riportato l'anno precedente un lavoro esauriente sull'*eka-iodio* completo dell'analisi spettrale. In questo lavoro riportava le lunghezze d'onda dei raggi X per la serie L, caratteristici dell'elemento 85: $L_{\alpha 1}$ = 1082.6 Xu e $L_{\beta 1}$ = 892 Xu. Dalle pagine della stessa rivista la Cauchois e Hulubei fecero presente come essi avessero portato prove tangibili dell'esistenza di questo elemento, mentre le prove del fisico svizzero erano posteriori risalendo al 13 marzo 1940 ed inoltre erano legate ad un test chimico di riconoscimento degli alogeni sensibilmente meno preciso del loro. Come se ciò non bastasse, Hulubei scrisse di Minder:

> Les réactions chimiques tentées par M W. Minder pour appuyer cette interprétation ne peuvent et ne sont, même d'après lui, pas concluantes.[12]

Minder continuò il suo lavoro di identificazione dell'elemento 85. Due anni dopo annunciò nuovamente la scoperta dell'*eka-iodio* assieme alla collega Alice Leigh-Smith [39]. Walter Minder e Ms. Alice Leigh-Smith furono spinti nuovamente alla ricerca dell'*eka-iodio* dai lavori di M.lle Marguerite Perey sull'elemento di numero atomico 87 [45], nonché da alcune considerazioni di Louis Turner [50] sulle regolarità nella distribuzione degli isotopi naturali. I due ricercatori dell'Istituto del Radio di Berna avevano estratto da un campione di 40 mg di Th-A (*radiotorio*)[13] una piccola quantità dell'alogeno e cercarono di caratterizzarlo.

Poiché l'*eka-iodio* è un alogeno, Minder pensò di sfruttare le proprietà di questo gruppo e di sublimare l'elemento radioattivo su un filo conduttore.

Questa volta proposero il nome *angloelvezio*, simbolo Ah, per sottolineare il sodalizio scientifico nato tra Minder e la ricercatrice di nazionalità britannica. Il lavoro fu pubblicato su Nature il 26 dicembre 1942.

Il crollo della Francia, aveva fatto precipitare la ricerca in questo campo per i due ricercatori d'*Oltralpe*. Hulubei era tornato in Romania nel 1938 dove aveva ottenuto una cattedra di struttura della materia a Iaşi (sebbene fosse allo stesso tempo direttore al CNRS a Parigi). I contatti tra Yvette Cauchois e Horia Hulubei non cessarono del tutto, ma i soggiorni di questo ultimo in Francia si andarono sempre più diradando. Nel 1939 si trasferì definitivamente in Romania e nel 1940 vinse l'equivalente cattedra di fisica nella capitale. Dal 1941 al 1944 Hulubei ricoprì la carica di Rettore dell'Università di Bucarest.

Nel mezzo del secondo conflitto mondiale, un giovane fisico portoghese addottoratosi in spettroscopia nei primi anni trenta a Parigi, Manuel Valadares (1904-1982),[14] si trovava nel laboratorio di fisica dell'Istituto Superiore di Sanità a

[12] Le reazioni chimiche tentate dal signor W. Minder per sostenere questa interpretazione non possono e non sono, anche secondo lui, essere conclusive.

[13] Con il nome di *radiotorio* veniva indicato l'isotopo di massa 216 del polonio.

[14] Si osservi la curiosa analogia con la formazione post universitaria di Hulubei e Koblic.

Roma. Tra il 1940 [51] e il 1941 [52] utilizzando un forte preparato di radon (dell'ordine di 600 milli-Curie) riuscì a fotografare nuove righe caratteristiche dell'elemento 85, oltre a quelle registrate da Hulubei e Cauchois. Fu l'unica conferma al lavoro del fisico romeno.

Quando il primo ciclotrone da sessanta pollici divenne operativo a Berkeley, nel 1940, Emilio Gino Segré (1905-1989), Dale R. Corson (n. 1914) e Kenneth R. Mackenzie (1912-2002) riuscirono a creare artificialmente il primo isotopo dell'*eka-iodio* bombardando un campione di bismuto con particelle alfa [5]; successivamente questo elemento fu nominarono astato [6, 2]. Oggi sappiamo che questo elemento è presente in natura, in modestissime quantità, nei minerali di uranio e torio (nella forma degli isotopi di massa 215, 218 e 219). Le prime evidenze sperimentali dell'esistenza di questo elemento [29] furono portate alla luce nel 1943 dalla ricercatrice austriaca Berta Karlik (1904-1990) e dal suo collega Traude Bernert.

Sembra strano che Hulubei e la Cauchois siano stati in grado di rivelarne la presenza, in quanto tutti gli isotopi dell'astato hanno vita molto breve. Ancora più strano appare oggi il comportamento di Hulubei, che nel periodo più tragico per il suo Paese, nella seduta del 6 ottobre 1944 dell'Accademia Reale delle Scienze Romena tenne a riproporre il suo lavoro spettroscopico di identificazione dell'elemento 85 [21, 22]. La ricerca sull'identificazione dell'eka-iodio era stata interrotta nel giugno del 1940, con l'occupazione di Parigi da parte dell'esercito nazista. Nei quattro anni successivi, Hulubei sebbene non più in contatto con la collega Yvette Cauchois, aveva accumulato altri dati, accresciuto faticosamente la bibliografia, ma il bombardamento americano di Bucarest del 15 aprile 1944 aveva devastato l'università di Bucarest e tra le fiamme dell'immenso rogo era anche bruciato il manoscritto che Horia Hulubei stava per dare alle stampe. Egli era a conoscenza dei lavori che vennero portati avanti nei paesi dell'*asse* e in quelli neutrali: Valadares in Italia, Karlik in Austria e Minder in Svizzera. Con Berta Karlik addirittura era in contatto epistolare. Non era neppure all'oscuro del lavoro di sintesi degli isotopi artificiali dell'eka-iodio che Segré e i suoi colleghi avevano eseguito negli Stati Uniti, ma a questa scoperta sembra che non volesse attribuire il giusto peso. Il 6 ottobre 1944 Hulubei presentò il lavoro sull'elemento 85 durante la seduta plenaria all'Accademia Romena delle Scienze di cui era membro e terminò l'allocuzione ai suoi colleghi:

> Maintenant que nous avons une quasi-certitude que nos recherches et affirmations de 1939, sur un élément naturel de numéro atomique 85 sont justes, nous voudron proposer un nom pour cette case du système périodique, cela au cas ou la confirmation de ces expériences serait définitive et la priorité de notre travail officellement admise. Nous désiderons appeler DOR (Do) cet élément. Mon collaborateur. M-lle Cuachois est d'acord pour ce nom. L'élément avait été identifié pendant cette période d'atroce souffrance pour l'humanité. Le nom voudrait, par sa signification en roumain, rappeller **un désir ardent** pour que le moment vienne où la paix mettra une fin à la plus odieuse des guerres que l'historie ait connue...[15]

[15] Ora che abbiamo una quasi certezza che le nostre ricerche del 1939, su l'elemento naturale di numero atomico 85 sono giuste, sarebbe nostro desiderio proporre un nome per esso, nel

Horia Hulubei al termine della guerra non si interessò più alla ricerca ed alla caratterizzazione degli elementi mancanti per via spettroscopica, ma quando nel settembre 1946 si recò a Nizza, dove era organizzato il Congresso per l'avanzamento delle Scienze, rispolverò il suo lavoro sull'elemento di numero atomico 85 [20]. Ancora una volta cercò di convincere il pubblico presente che egli e la sua collega parigina avevano individuato, per mezzo della spettroscopia X, uno o più isotopi naturali dell'ultimo degli alogeni. In questa occasione ebbe durissime parole per il radiochimico austriaco naturalizzato inglese F. A. Paneth (1887-1958) che in un suo articolo [42] di quegli anni aveva indicato i criteri (non menzionando affatto i lavori di Hulubei) per stabilire chi fosse il reale scopritore dei così detti *elementi mancanti*: 43, 61, 85, 87:

> Depuis le dépôt de ce manuscrit, il est paru dans Nature une vue d'ensemble de F. A. Paneth sur l'éléments manquants. Probablement à cause des difficultés du temps de guerre pour la documentation scientifique, Mr. Paneth, n'à semble-t-il, pas pu prendre connaissance de nos travaux de Paris sur l'élément 85 qui ont prècède ceux effectués par M. Valadares. Les chercheurs de Vienne connoissaient nos recherches et ne les ont pas réfutée, contrairement à ce que l'on pourrait penser en lisant l'exposé de Mr. Paneth. Leur critique, à laquelle se réfère Mr. Paneth, porte sur les résultats annoncés par W. Minder.[16]

Tornato definitivamente in Romania partecipò attivamente alla costruzione del primo acceleratore di protoni nel suo Paese. Si impegnò per la costruzione dell'Istituto di Fisica Atomica (IFA), sul modello dei più moderni laboratori occidentali e dedicò gli anni che gli restavano allo studio della fisica subatomica. Fu direttore dell'istituto di Fisica Atomica dalla sua fondazione (1949) all'anno in cui si ritirò a vita privata (1968). Dopo il pensionamento seguì con vivace interesse lo sviluppo della fisica atomica, frequentando l'Istituto fino a pochi mesi prima della morte avvenuta nella capitale romena il 22 novembre 1972.

Nel dopoguerra l'interesse di ricerca di Yvette Cauchois non mutò così radicalmente come era accaduto per Horia Hulubei. Il suo interesse restò *focalizzato*

caso in cui la conferma di queste esperienze fosse definitiva e la priorità del nostro lavoro ufficialmente riconosciuta. Ci piacerebbe chiamarlo DOR (Do). Il mio collaboratore, la Signorina Cauchois è d'accordo per questo nome. L'elemento era stato identificato durante questo periodo di sofferenza atroce per l'umanità. Il nome vorrebbe, con il suo significato in romeno, richiamare un "desiderio ardente", affinché presto torni la pace a mettere fine alla più odiosa delle guerre che la storia abbia mai conosciuto.

[16] Il manoscritto di Paneth, poi apparso su Nature, è sembrato una veduta d'insieme sugli elementi mancanti. Probabilmente a causa delle difficoltà incontrate nel tempo di guerra nel raccogliere la documentazione scientifica, il signor Paneth, non sembra cha abbia potuto prendere conoscenza dei nostri lavori sull'elemento 85 che hanno preceduto quelli effettuati dal signor Valadares. Inoltre i ricercatori di Vienna [Karlik e Bernert] erano a conoscenza delle nostre ricerche e non le hanno confutate contrariamente a quanto si potrebbe pensare leggendo l'articolo del signor Paneth. La critica [dei ricercatori austriaci] alla quale si riferisce il signor Paneth, era rivolta ai risultati annunciati da W. Minder.

sulla spettroscopia X per tutta la vita. La Cauchois fu il primo ricercatore a sviluppare e ad usare come sorgente la luce di sincrotrone, inizialmente nel Laboratorio Nazionale di Frascati vicino Roma, nel biennio 1963-1964 e successivamente nel Laboratorio di Radiazioni Elettromagnetiche ad Orsay. Si interessò anche di sorgenti X extraterrestri, ottenendo, nel 1970, le prime immagini dei raggi X emessi dal sole. Dal 1953 al 1978, quando andò in pensione, Yvette Cauchois occupò la cattedra di chimica fisica che era stata del suo maestro Perrin. Nella sua lunga e fruttuosa carriera la Cauchois raccolse una messe innumerevole di riconoscimenti nazionali ed internazionali a partire dal 1933 in cui ricevette il premio Ancel della Società Francese di Fisica, per concludere con la medaglia d'oro dell'Università di Parigi nel settembre del 1987.

Negli anni sessanta fu nominata cavaliere della Repubblica Francese nonché Ufficiale della *Legion d'Honneur*. Come riconoscimento del suo lavoro di ricerca fu eletta fra gli *Immortali*, all'*Académie Française*.

Sebbene non fosse stata capace di trovare nessuno dei tre elementi, *moldavio*, *dor* e *sequanio*, poco prima di morire "ritrovò" la fede; qualcuno giudicò questa sua "scoperta" *in limine mortis*, assai più importante delle tre che, da giovane, aveva mancato.

> Alla soglia dei novantun anni l'Accademica di Francia arrivò in Romania, più precisamente nella regione di Maramures, per ricevere il battesimo di rito ortodosso. Poco tempo prima la Cauchois aveva conosciuto in Francia Ioan Stoica, un monaco ortodosso romeno. Colpita da una grave forma di bronchite, la professoressa Cauchois rientrava precipitosamente a Parigi all'inizio del mese di novembre 1999. Alcuni giorni dopo, poco prima di morire, chiese di esser sepolta nel cimitero del monastero di Bârsana nel nord della Romania. [...] I monaci hanno affermato che le loro preghiere sono state esaudite e la conversione della Cauchois è stato un chiaro segno di Dio. Al momento dell'interramento hanno salutato la salma con queste parole: - Alleluia, ancora un'anima salvata!

La notizia del decesso di M.lle Yvette Cauchois, avvenuto nella capitale francese il 19 novembre 1999, è stata riportata nell'aprile 2001 dalla rivista *Physics Today*, che a sua volta l'aveva ripresa dal quotidiano rumeno *Dana Aldea*.[17]

Conclusioni

I lavori di Hulubei e Cauchois nel campo della spettroscopia rimangono fondamentali ed innovativi. Il tentativo di individuare alcuni elementi, assai scarsi o assenti in natura non diminuisce il loro merito. Dalla seguente tabella si potrebbe pensare che effettivamente i due fisici siano stati in grado di osservare gli elementi 85, 87 e 93.

[17] Il giornale *Dana Aldea* si può tradurre in italiano come "Il Mattino di Bucarest".

Elementi	$L_{\alpha 1}$ λ in Xu	$L_{\alpha 2}$ λ in Xu	$L_{\beta 1}$ λ in Xu	$L_{\beta 1}$ λ in Xu	L_{γ} λ in Xu
Astato[34]	1085.0	1096.6	893.6	904.3	872.0
Dor	1082.6	---	892	---	---
Francio[34]	1030	1042.1	840	858	824.8
Moldavio	1028	1043	838	856	715
Nettunio[34]	889.3	901.0	698.4	736.2	704.2
Sequanio	886.9	---	696.5	734.2	596.0

Confronto tra la lunghezza d'onda delle righe caratteristiche di emissione X degli elementi di numero atomico 85, 87 e 93, osservate da Hulubei e Cauchois con i dati attuali.

Se piccolissime quantità dell'elemento 87 esistono in natura, sebbene non nei minerali analizzati dai fisici a Parigi, dell'elemento 93, non v'è traccia. Si può quindi affermare senza ombra di dubbio che sia il presunto *moldavio*, sia il primo transuranico dall'armonioso nome *sequanio*, sono stati il frutto di una errata valutazione dei dati in loro possesso. In buona fede, attribuirono a nuovi elementi le righe di altri già noti e presenti, come impurità, nei loro preparati. Questo è il caso delle righe del mercurio e del bismuto confuse con quelle del *moldavio*. Le quantità degli elementi che ricercavano erano dello stesso ordine di grandezza di quello delle impurezze, per cui fu quasi inevitabile che cadessero in questo errore.

Diversa conclusione è possibile trarre per l'elemento 85. Nel supplemento del "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry" di W. J. Mellor del 1956, dedicato all'astato [37], si legge quanto segue:

> Since it is now known Th-At an isotope of element 85 is found as an occasional branch product amongst the radon decay products, it is quite possible Th-At some lines of its X-ray emission spectrum may be found in the radiation from radon seeds. Nevertheless, it is very doubtful if such weak radiation could be detected by Hulubei and Cauchois, even with the focusing spectrograph they used.[18]

Riassunto – Proprio negli anni in cui i fisici si avviavano con successo a riordinare la messe di nuove scoperte che si erano succedute negli anni trenta e che avrebbero aperto la strada alla sintesi degli elementi artificiali, alcuni scienziati, utilizzando consolidate tecniche spettroscopiche, cercarono, senza successo, di evidenziare la presenza in natura di alcuni elementi mancanti. Tanto più si restringeva il numero delle caselle vacanti nella tavola perio-

[18] Poiché è accertato che il Th-Ac, un isotopo dell'elemento 85 è stato occasionalmente trovato in alcune vie di decadimento del radon, è possibile che qualche linea dello spettro di emissione X del Th-Ac possa essere stata trovata esaminando campioni di radon. Tuttavia risulta assai dubbio che queste deboli radiazioni possano essere state osservate da Hulubei e Cauchois, anche con l'ausilio del loro spettroscopio focalizzatore.

dica, tanto più crebbero gli sforzi degli scienziati nel tentativo di identificare tali elementi. Sebbene le tecniche impiegate fossero sempre più sofisticate, gli elementi sembravano comunque sfuggenti e inafferrabili. Era una ricerca, si seppe in seguito, che non avrebbe portato i frutti sperati.

Purtroppo tutti gli scienziati che partivano dal presupposto che gli elementi 43, 61, 85, 87 e 93 potessero esser presenti in natura, in quantità apprezzabile da esser rivelati con tecniche di analisi chimica o spettroscopica, fallirono nella loro impresa [7].

Parole chiave: Elementi mancanti, astato, francio, nettunio, spettroscopia X

BIBLIOGRAFIA

[1] Allison F., E.J. Murphy, 1930. *Physical Review,* **35**, 285.
[2] Anonimo, 1949. *Chemical and Engineering News*, **51**, 2996.
[3] Bainbridge K.T., 1929. Phy*sical Review*, **34**, 752.
[4] Baxter G.P., 1915. *Journal of the American Chemical Society,* **37**, 286.
[5] Corson D.R., K.R. Mackenzie, E.G. Segré, 1940. *Physical Review*, **57**, 459; Corson D.R., K.R. Mackenzie, E.G. Segré, 1940a. *Physical Review,* **58**, 672; Corson D.R., K.R. Mackenzie, E.G. Segré, 1940b. *Physical Review*, **57**, 1087.
[6] Corson D.R., K.R. Mackenzie, E. Segré, 1947. *Nature*, **159**, 24.
[7] Costa M., M. Fontani, P. Papini, P. Manzelli, 1997. *Storia dell'elemento*, *Memorie di Scienze Fisiche e Naturali. «Accademia delle Scienze detta dei XL»*, 431, vol. XXI, serie V, parte II, tomo II; Costa M., M. Fontani, 1999. *Il Chimico Italiano*, **3**, IX, 26.
[8] Crane E.J., 1949. *Chemical and Engineering News*, **51**, 3779; Perey M., 1951. Francium: element 87. *Bullettin de la Société Chimique de France*, **18**, 779.
[9] Dennis L.M., R.W.G. Wyckoff, 1920. *Journal of the American Chemical Society,* **42**, 985.
[10] Dobroserov D., 1925. *Ukrainskii Khem. Zhurnal*, **1**, 491; Dobroserov D., 1926. *Chemische Zentralblat*, **II**, 162.
[11] Druce J.G.F., F.H. Loring, 1925. *Chemical News*, **131**, 289; Druce J.G.F., F.H. Loring, 1925a. *Chemical News*, **131**, 305; Druce J.G.F., F.H. Loring, 1925b. *Chemical News*, **131**, 337; Druce J.G.F., 1925. *Chemical News*, **131**, 273; Loring F.H., 1925. *Chemical News*, **131**, 338; Loring F. H., 1926. *Chemical News*, **132**, 101.
[12] Fontani M., M. Costa, P. Manzelli, 2001. *Finis materiæ*, *Memorie di Scienze Fisiche e Naturali. «Accademia delle Scienze detta dei XL»,* 433, vol. XXV, serie V, parte II, tomo II.
[13] Grinstein L.S., R.K. Rose, M.H. Rafailovich, 1993. Women in Chemistry & Physics, (Greenwood Press London ed.), p. 470.
[14] Hahn O., 1926. *Naturwissenschaft,* 14, 158; Hahn O., O. Erbacher, 1926. *Physikalische Zeitschrift.* **27**, 531.
[15] Hertzfinkiel, 1923. *Comptes rendus Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, **184**, 968.
[16] Hevesy G., 1927. *Chemical Reviews,* **3**, 321.
[17] Hirsh Jr. F.R., 1937. *Physical Review*, **51**, 584.
[18] Hirsh Jr. F.R., 1943. *Physical Review*, **63**, 93.
[19] Hulubei H., 1936. *Comptes rendus Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, **202**, 1927; Hulubei H., 1937. *Comptes rendus Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, **205**, 854.
[20] Hulubei H., 1939. *Comptes rendus Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, **209**, 39.

[21] Hulubei H., 1944. *Bullettin de la Societé Roumaine de Physique*, **45**, N° 82, 3.
[22] Hulubei H., 1945. *Bullettin de l'Académie Roumaine*, **27**, N° 3, 124.
[23] Hulubei H., 1947. *Journal de Chimie-Physique*, **44**, 225.
[24] Hulubei H., 1947. *Physical Review*, **71**, 740.
[25] Hulubei H., Y. Cauchois, 1934. *Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, **199**, 857.
[26] Hulubei H., Y. Cauchois, 1938. *Comptes rendus Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, **207**, 333.
[27] Hulubei H., Y. Cauchois, 1939. *Comptes rendus Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, **209**, 476.
[28] Hulubei H., Y. Cauchois, 1940. *Comptes rendus Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, **210**, 696.
[29] Karlik B., T. Bernert, 1943. *Naturwissenschaften*, **31**, 289; Karlik B., T. Bernert, 1943. *Sitzungsberichte der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Kaiserliche Akademie der Wissenschaft zu Wien*, **152**, 103.
[30] Kastler A., 1973. *Revue de Chimie Minérale*, **10**, 1.
[31] Kauffman G.B., J.P. Adloff, 1989. *Education in Chemistry*, 135.
[32] Koblic O., 1934. *Chem. Obzor*, **9**, 129; Koblic O., 1934. *Chemiker Zeitung*, **58**, 581; Koblic O., 1934. *Osterreichisch Chemiker Zeitung*, **37**, 140.
[33] Koblic O., 1934. *Chem. Obzor*, **9**, 146.
[34] Kynoch (Ed.), 1974. International Tables for X-ray Crystallography vol. IV, Birmingham, UK.
[35] Langmuir I., 1989. *Physics Today,* October, 36, ristampa.
[36] Libbrech, 1920. *Nederlands Tijdschrift voor Geneeskunde*, **65** (II), 796.
[37] Mellor J.W., 1956. Supplement to Mellor's A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. London; New York; Longman (Ed.) p. 1067.
[38] Minder W., 1940. *Helvetica Physica Acta*, **13**, 144.
[39] Minder W., A. Leigh-Smith, 1942. *Nature*, **150**, 767.
[40] Noddack I., 1934. *Zeitschrift fur Angewandte Chemie*, **47**, 653.
[41] Noddack I., 1937. *Travaux du Congrès Jubilaire de Mendeleev*, **2**, 371.
[42] Paneth F.A., 1947, *Nature*, **159**, 8.
[43] Papish J., E. Wainer, 1931. *Journal of the American Chemical Society*, **53**, 3818.
[44] Perey M., 1939. *Comptes rendus Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, **209**, 97.
[45] Perey M., 1939. *Journal de Physique et le Radium*, **10**, 435.
[46] Perey M., 1946. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **43**, 155.
[47] Richards T.W., E.H. Archibald, 1903. *Proceeding of the American Academy of Science*, **38**, 443.
[48] Swinne R., 1926. *Zeitschrift fuer Technische Physik*, **7**, 166; Swinne R., 1926a. *Zeitschrift fuer Technische Physik*, **7**, 205.
[49] Swinne R., 1931. *Wissenschaft Veroffentlich Siemens-Konzern*, 10(No. 4), 137.
[50] Turner L.A., 1940. *Physical Review*, **57**, 950.
[51] Valadares M., 1940. *Rendiconti della Reale Accademia d'Italia*, **2**, 351; Valadares M., 1940. *Rendiconti dell'Istituto di Sanità Pubblica*, **3**, 953.
[52] Valadares M., 1941. *Rendiconti dell'Istituto di Sanità Pubblica*, **4**, 713; Valadares M., 1941. *Rendiconti della Reale Accademia d'Italia*, **2**, 1049.
[53] Wilson A.J.C. (ed.), 1992. International Tables of Crystallography, Dortrecht/Boston/London, Vol. C, 167.
[54] Zwaardemaker H, W.E. Ringer, E. Smith, 1923. *Koninklijke Academie Wetenschappen Amsterdam Proceedings,* 26, 575.