MARCO FONTANI[a] – MARIAGRAZIA COSTA[b] – ARNALDO CINQUANTINI[c]

La congiura di Copenaghen: dall'eclissi dell'aldebaranio e del cassiopeio al conflitto di priorità tra celtio e afnio*

The Copenhagen conspirancy: from the passing of Aldebaranium and Cassiopeium to the conflict between Celtium and Hafnium

Summary – Georges Urbain was already famous all over the world[1] when he started to process many minerals searching for the 72nd element. Born in Paris on April 12th 1872 he took up chemistry and later worked under Charles Friedel (1832-1899) till 1899. He spent more than a quarter of a century studying mineral chemistry[2] and discovered three elements: *neoytterbium*, Ny (later ytterbium), *lutecium*, Lu (later lutetium)[3] and finally *celtium*, Ct.[4] He was the first to purify many oxides of the rare-earths elements and obtained samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium and holmium in metallic state.[5] In 1906 he split

[a] Università di Firenze, Dipartimento di Chimica Organica «U. Schiff».

[b] Università di Firenze, L.R.E. Dipartimento di Chimica.

[c] Università di Siena, Dipartimento di Chimica.

* Relazione presentata al X Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (Pavia, 22-25 ottobre 2003).

[1] PAUL JOB, *Notice sur la vie et le travaux de Georges Urbain (1872-1938)*, «Bulletin de la Société Chimique de France», (1939) 5e Sér. T. 6, 49 – Mémoires; GEORGERS CHAPETIER, CHARLOTTE H. BOATNER, *Georges Urbain*, «Journal of Chemical Education», 17, 1940, p. 103; Mémoires et Communication, *Séance du Lundi 7 Novembre 1938*, «Comptes Rendus de l'Académie des Sciences», 207, 1938, p. 66.

[2] GEORGES URBAIN, *Sur la nature de quelques éléments et méta-éléments phosphorescents de Sir W. Crookes,* «Comptes Rendus de l'Académie des Sciences», 145, 1907, p. 1335; G. URBAIN, GUSTAV JANTSCH, *Sur le magnétisme des terres rares*, «Comptes Rendus de l'Académie des Sciences», 147, 1908, p. 1286; G. URBAIN, *Sur la loi de l'optimum des phosphorescences cathodiques des systèmes binaires*, ivi, p. 1472; ID. *Recherches sur le terres rares*, «Journal de Chimie-Physique», 1906, 2iéme mémoire, [iv], p. 31; ID., S*ur l'analyse magnéto-chimique des terres rares*, «Comptes Rendus de l'Académie des Sciences», 150, 1910, p. 913.

[3] G. URBAIN, *Sur le lutécium et le néo-ytterbium*, «Comptes Rendus de l'Académie des Sciences», 146, 1908, p. 406.

[4] G. URBAIN, *Sur un nouvel élément qui accompagne le lutécium et le scandium dans le terres de la gadolinite: le celtium*, «Comptes Rendus de l'Académie des Sciences», 152, 1911, p. 141.

[5] G. URBAIN, *Twenty-five years of research on the yttrium earhts*, «Chemical Review», 1, 1924-25), p. 143.

the presumptive Marignac's ytterbium into two distinct elements that he named *neoytterbium* and *lutecium*.[6] Finally, in 1911 Urbain announced the discovery of element 72. The preliminary paper was partially incorrect and it had to be confirmed by further researches only in 1922. The name *celtium* was given to element 72 after the Celtic population that in pre-Roman age settled the border of the region which now corresponds to France. Urbain fitted this new element as the last one of the rare-earths group. Few months after Urbain's claim, in 1923, two scientists identified the 72nd element and named it hafnium. Although the second discovery of *celtium* was right, and the announcment was published six months before the hafnium one, the element took the second name. It may sound strange but the reason of this decision was due to the decline and loss of power of the French Chemical Society among the International Community.

Anamnesi: le Terre Rare

Nel 1794 il finlandese J. Gadolin (1760-1852) scoprì il primo elemento delle terre rare in alcuni minerali nei pressi dei giacimenti di Ytterby. Chiamò con il nome di *itterbia* l'ossido del nuovo elemento che isolò e itterbite il minerale dal quale aveva estratto il nuovo elemento. Tre anni più tardi A.G. Ekeberg (1767-1813) verificò le scoperte di Gadolin e propose il nome di *ittria* (o terre ittriche) per l'ossido e gadolinite per il minerale. Per molti anni i chimici, tra i quali L.N. Vauquelin (1763-1829), J.J. Berzelius (1779-1848) e M.H. Klaproth (1743-1817) si erano posti il problema se l'ittrio di Gadolin non fosse un corpo semplice ma in realtà contenesse altri elementi.

Nel 1842 il chimico svedese C.G. Mosander (1797-1858) descrisse come, per mezzo di precipitazioni frazionate di ossalati da soluzioni diluite di acido ossalico e dal trattamento degli idrossidi con soluzioni ammoniacali diluite, fosse riuscito a estrarre tre nuovi elementi. Il primo fu l'ittrio, il più basico; seguì l'erbio, il meno basico; la frazione intermedia la chiamò terbio. I nomi terbio, erbio e itterbio derivano dalla località svedese dove si trova il giacimento minerario, Ytterby. I nomi che Mosander dette ai tre elementi derivano dalla sequenza con la quale li separò: il nome ittrio non fu mutato per rispetto a Gadolin. Il primo elemento che estrasse lo chiamò terbio il successivo erbio. Tolse una lettera alla parola terbio, poiché l'aveva isolato successivamente.

Negli anni successivi si scoprì che sia l'erbio che il terbio non erano singoli elementi, ma un miscuglio di elementi ancora ignoti. Si consolidò l'abitudine, che potremo definire *entente cordiale*, quando gli scopritori scindevano un presunto elemento nei suoi costituenti, di lasciare ad uno di essi il nome che gli era stato imposto dal precedente scienziato. Quest'usanza fu rispettata da tutti fin ultimo

[6] G. Urbain, *Un nouvel élément: le lutécium, résultant du dédoublement de l'ytterbium de Marignac*, «Comptes Rendus de l'Académie des Sciences», 145, 1907, p. 759.

Urbain nel 1907, con i nomi *neoitterbio* e *lutecio*.[7] Solo Auer von Welsbach non rispettò questo tacito *gentlemen's agreement* e chiamò gli elementi di numero atomico 70 e 71 con i nomi di *aldebaranio* e *cassiopeio*.[8]

Le luci di Parigi oscurano le stelle

Poche settimane dopo l'annunciò dell'identificazione del *neoitterbio* e del *lutecio*, un celebre chimico austriaco ripeteva le stesse scoperte di Urbain. Il barone Carl Auer von Welsbach,[9] nato a Vienna il 1 settembre 1858, studiò nella capitale asburgica e successivamente andò a perfezionare gli studi ad Heidelberg sotto la guida di Robert Bunsen (1811-1899). Agli inizi degli anni ottanta del XIX secolo Auer von Welsbach pubblicò i suoi primi lavori sulle terre rare. Nel 1885, dopo un minuzioso lavoro di separazione, si accorse che il *didimio* non era un elemento, ma un miscuglio di due corpi semplici. Egli cristallizzò le soluzioni di *didimio* con nitrato di ammonio e ricavò dei cristalli verdi. Il metallo contenuto nel sale lo chiamò praseodimio. Dalla soluzione delle acque madri isolò un sale rosa e da esso un nuovo elemento che chiamò *neodidimio*. Successivamente il nome di questo elemento mutò nell'attuale neodimio. Al volgere della penultima decade del XIX secolo Auer von Welsbach si interessò ad alcuni problemi industriali, come la sintesi di nuove leghe per filamenti di lampade ad incandescenza e mantelli riscaldanti. A quegli anni risalgono numerosi brevetti. Riuscì a mettere su una propria azienda che gli permise di accumulare una notevole fortuna. Ricevette il titolo di barone dall'imperatore Francesco Giuseppe (1830-1916); il motto che scelse per l'occasione, risultò inerente al lavoro che gli procurò fama e denaro: *plus lucis*!

Nel 1905 fece una comunicazione assai limitata alla *Akademie der Wissenschaften* di Vienna. In questa riconobbe la complessità dell'itterbio scoperto da Marignac. Già dal 1904 Urbain che lavorava a Parigi iniziò ad indagare sulla presunta natura elementare dell'itterbio. Molti sostenitori di Auer narrarono quest'episodio negli anni seguenti, quando sorse il problema della priorità della scoperta dei due nuovi elementi.[10] Auer riportò le sue convinzioni secondo le quali l'itterbio isolato da Jean de Marignac nel 1878 non era un corpo semplice ma un miscuglio di più elementi.[11] Purtroppo non riportò i risultati. Anche Urbain aveva avuto le

[7] URBAIN, *Un nouvel élément* cit.

[8] AUER VON WELSBACH, *Über die elemente der Yttergruppe*, «Kaiserisch Akademie Wissenschaft Wiener (Math. Natur. Klasse)», 1907, p. 468.

[9] VIKTOR GUMTANN, *More Light. A short historical sketch of Carl Auer von Welsbach*, «Journal of Chemical Education», 47, 1970, p. 209.

[10] G. URBAIN, *Zur Zerlegung des Ytterbiums in seine Komponenten. Neoytterbium und Lutetium oder Aldebaranium und Cassiopeium*, «Chemiker Zeitung», 32, 1908, p. 730; AUER VON WELSBACH, *Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente*, «Monatshefte für Chemie und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften», 29, 1908, p. 181; G. URBAIN, *Lutetium und Neoytterbium oder Cassiopeium und Aldebaranium*, «Zeitschrift für anorganische Chemie», 68, 1910, p. 236.

[11] AUER VON WELSBACH, *Notiz über die Elemente des Thuliums*, «Monatshefte für Chemie

stesse intuizioni, ma fu più rapido nel trarre le conclusioni ed identificare i due nuovi elementi: li separò e li caratterizzò.[12] Mantenne immutato il nome del primo, vi pose unicamente il prefisso «neo» ma alterò il simbolo chimico (Ny), in onore del lavoro svolto dal collega ginevrino Jean de Marignac. L'altro elemento lo chiamò *lutecio*, simbolo Lu, in onore di Parigi, dal latino *Lutetia parisorum*.

Poco dopo, sempre nel 1906, Auer von Welsbach individuò per via spettroscopica due nuovi elementi. Li separò con il metodo classico di cristallizzazione frazionata e li chiamò *aldebaranio*, [Ad, numero atomico 70 corrispondente all'attuale itterbio] e *cassiopeio*,[13] [Cp, numero atomico 71 corrispondente all'attuale lutezio] in onore delle costellazioni aldèbaran e cassiopèa. I nomi di questi due elementi non entrarono mai nell'uso comune, fatto eccezione per il *cassiopeio* che talvolta comparve nelle riviste scientifiche di lingua tedesca. La comparsa del nome *cassiopeio* sulle riviste scientifiche, o meglio la sua ricomparsa, si ebbe nel 1923, in seguito all'opera intimidatoria che de Hevesy e Coster condussero, con notevole accanimento nei confronti di Urbain. Il lavoro sul *cassiopeio* e sull'*aldebaranio* di Auer von Welsbach era posteriore, sebbene di poco, a quello del francese per cui sorse quasi inevitabilmente una lunga e poco edificante controversia sulla priorità delle scoperte.

Urbain pose con risolutezza, sul tavolo della discussione, la data delle due pubblicazioni e a nulla valse il prestigio del vecchio chimico austriaco. Nel 1909 la Commissione Internazionale di Pesi Atomici sciolse la diatriba, pronunciandosi in favore delle scoperte di Urbain. Alcuni detrattori hanno affermato come il francese avesse condizionato le scelte della Commissione, essendo egli membro della stessa dal febbraio del 1907, quando succedette ad Henri Moissan. La presenza di Urbain tra i membri della Commissione non tolse alcunché alla priorità delle scoperte del *neoitterbio* e del *lutecio*, sebbene G. de Hevesy (1885-1966) e D. Coster (1889-1950), negli anni venti, insinuassero il contrario.

Nessuno dei nomi proposti da Urbain, comunque ebbe la fortuna di rimanere immutato. Il primo cambiò in itterbio poco dopo, mentre il nome *lutecio*, sopravvissuto al suo scopritore, fu alterato in lutezio nel 1949 dalla commissione IUPAC.

Tra gli inizi del XX secolo e lo scoppio della prima guerra mondiale Auer von Welsbach si interessò alla ricerca di altri elementi mancanti e nel primo dopoguerra cercò attivamente l'elemento di numero atomico 61. Si occupò anche dell'estrazione degli elementi radioattivi dai giacimenti di pechblenda a Joachimstad. Nel 1911, quando Urbain riportò il primo annuncio della scoperta del *celtio* da cam-

und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften», 32, 1911, p. 373; ID., *Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente*, «Monatshefte für Chemie und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften», 34, 1913, p. 1713.

[12] GEORGES URBAIN, FRANÇOIS BOURION, MAILLARD, *Extraction du lutécium des terres rares de la gadolinite*, «Comptes Rendus de l'Académie des Sciences», 149, 1909, p. 127.

[13] WELSBACH, *Über die elemente Yttergruppe*, cit.

pioni di gadolinite, Carl Auer von Welsbach era impegnato nel frazionamento del tulio.[14] Auer era convinto che questo elemento al pari del *didimio* di Mosander o dell'itterbio di Marignac, potesse contenere tre nuovi elementi che chiamò provvisoriamente *tulioI*, *tulioII* e *tulioIII*. La ricerca fu pubblicata su *Monatshefte für Chemie und Verwandte Theile anderer Wissenschaften* dello stesso anno e non passò inosservata, per lo meno nel mondo tedesco, sebbene nelle traduzioni dei testi anglosassoni fu confuso il tulio con il terbio. Auer riportò un dettagliato studio spettroscopico dello spettro, d'arco e d'incandescenza, dei tre nuovi elementi ma non fu in grado di separare chimicamente i tre elementi; si rammaricò che i tre corpi TmI, TmII e TmIII avessero proprietà così simili da non poter esser separati con le tecniche analitiche del tempo. Sembrarono così simili poiché i tre elementi non esistevano affatto.

Ogni anno, a partire dal primo dopo guerra fino all'anno della sua morte, fu candidato al premio Nobel per la chimica. Come Urbain, si avvicinò moltissimo a questo traguardo ricevendo numerose preferenze degli accademici svedesi. Poco dopo, a 70 anni d'età, il barone Carl Auer von Welsbach si spense nel suo castello a Welsbach in Carinzia. Era il quattro agosto del 1929.

Il forte attrito tra il vecchio austriaco e il chimico francese, in seno alla Commissione Internazionale di Pesi Atomici, si protrasse ben oltre la sua scomparsa e lasciò il mondo scientifico, che gravitava nell'orbita tedesca, profondamente frustrato.

Il Neoceltio

L'annuncio della scoperta del *celtio* del 1911 passò inosservata.[15] Nel 1922 dopo molti anni passati lontano da questa tematica, Urbain pubblicò una seconda nota sul *celtio*.[16] Anche questa volta la comunità scientifica internazionale non accolse la scoperta con favore, sebbene risultasse corretta e gli spettri X caratteristici confermassero la presenza dell'elemento 72 nei suoi preparati.

Nel 1922 la legge di Moseley era al tempo stesso *condizione necessaria e sufficiente* per individuare un nuovo corpo semplice. Ed infatti Urbain al tempo del secondo annuncio della scoperta del *celtio*, si basò su questa semplicissima ed elegante legge sperimentale. L'annuncio della scoperta del *celtio* nel 1911 era stata un errore: i dati erano falsati dalla presenza di grosse quantità di lutezio. Dovette aspettare oltre dieci anni e nel 1922, Urbain annunciò inequivocabilmente la scoperta del *neoceltio*, per distinguerlo della precedente scoperta. C'è chi parlò di riscoperta poiché il nome mutò nuovamente in *celtio*.

[14] WELSBACH, *Notiz über die Elemente des Thuliums* cit.

[15] URBAIN, S*ur un nouvel élément* cit.

[16] G. URBAIN, *Le numéros atomiques du néo-ytterbium, du lutécium et du celtium*, «Comptes Rendus de l'Académie des Sciences», 174, 1922, p. 1349.

In un primo tempo egli aveva pensato che il celtio avesse proprietà chimiche simili agli elementi delle terre rare. Nel giugno del 1914 i coniugi Urbain fecero un viaggio in Inghilterra in compagnia di Sir William Ramsay (1852-1916). Si recarono ad Oxford dove Ramsay presentò il chimico francese al celebre spettroscopista H. Moseley (1887-1915).[17] Urbain soggiornò un breve periodo da Moseley, finché quest'ultimo terminò di studiare i campioni che il francese aveva portato con sé. L'esito fu negativo: nelle frazioni di terre rare di Urbain non era presente l'elemento 72. Nell'agosto del 1914 scoppiò la prima guerra mondiale. Moseley con risolutezza tutta britannica si arruolò entusiasta. Morì l'anno seguente sulle spiagge dei Dardanelli. Urbain interruppe il lavoro, tornò in Francia, ed entrò nella difesa nazionale. Fu congedato nel 1919 e nel maggio del 1922 fece l'annuncio della scoperta del *celtio*. Contemporaneamente Alexandre Henri Georges Dauvillier osservava le righe del nuovo elemento.[18, 19]

Nel gennaio 1923 de Hevesy e Coster annunciarono, a loro volta la scoperta dell'elemento di numero atomico 72, che chiamarono afnio:[20] non potendo basare la priorità del loro lavoro sul fattore temporale fu giocata la carta del discredito dell'avversario. Quando i colleghi di N. Bohr (1885-1962) all'università di Copenaghen, annunciarono la scoperta dell'afnio, il mondo scientifico accettò quasi unanimemente la scoperta perché confermava le nuove teorie di Bohr. Grazie al peso immenso della sua popolarità, quest'ultimo trascinò il nome dell'afnio ben oltre i limiti della scoperta. All'inizio del XX secolo le divergenze tra la fisica e la chimica vennero fuori con tutte le loro incongruenze. Erano due modi di affrontare e studiare la materia che si basavano su due differenti approcci concettuali: sperimentale ma rigorosamente matematico il primo, più empirico e applicativo il secondo. Quando le due discipline finirono a studiare lo stesso fenomeno, fu chiaro che sarebbero sorti forti attriti e che una delle due discipline avrebbe finito col soccombere. Bohr fu uno dei brillanti fisici del ventesimo secolo che contribuì a vincolare prepotentemente le scienze chimiche alla fisica. All'inizio degli anni venti, suggerì un modello di tavola periodica *a guscio*, basato sul riempimento degli orbitali con elettroni *s*, *p*, *d*, *f*. Sebbene tale modello sia corretto, non ha soppiantato la vecchia *tavola mendeleviana*.

L'ostilità del mondo accademico che Urbain doveva superare era un ostacolo di lunga data, al quale si sommava l'errore iniziale del 1911. Infatti al momento del

[17] JOHN L. HEILBRON, *H.G.J. Moseley – The life and Letters of an English Physicists – 1887-1915*, Berkeley, Unversity California Press, 1974.

[18] ALEXANDRE DAUVILLIER, *Sur la séries L du lutécium et de l'ytterbium et sur l'identification du celtium avec l'élément de nombre atomique 72*, «Comptes Rendus de l'Académie des Sciences», 174, 1922, p. 1347.

[19] A. DAUVILLIER, *High-frequency Lines of Celtium*, «Chemistry and Industry», 42, 1923, p. 1182.

[20] DIRK COSTER, GEORGE DE HEVESY, *On the Missing Element of Atomic Number 72*, «Nature», 1923, 111, 79.

primo annuncio della scoperta del *celtio* non era stata postulata la legge di Moseley che permetteva di correlare il numero atomico di un elemento con la lunghezza d'onda dei raggi X diffratti da un campione di quell'elemento. Urbain isolò il *celtio* allo stato molto impuro. Le proprietà chimiche e magnetiche del *celtio* risultarono essere simili a quelle degli elementi delle terre rare. In realtà non è così. Il *celtio* è il primo elemento dopo il gruppo delle terre rare. Le sue proprietà chimiche sono diverse dagli elementi appartenenti a questa famiglia. Poiché i primi campioni di Ct contenevano in gran parte Lu, Urbain osservò erroneamente la trivalenza tipica dei lantanidi anche per il *celtio*. Questo fatto portò in un primo tempo Urbain a ritenere che le terre rare includessero anche il suo nuovo elemento. Come sappiamo oggi il *celtio*, o afnio, ha le proprietà chimiche degli elementi del quarto gruppo al quale appartiene.

Nel primo dopoguerra Georges Urbain riprese la sua ricerca nel settore delle terre rare. Sebbene i suoi impegni accademici fossero cresciuti notevolmente dopo che nel 1921 fu eletto all'*Académie des Sciences*, ebbe ancora la soddisfazione di compiere un'ultima scoperta veramente importante: il *celtio*. Il 22 maggio 1922 con due comunicazioni distinte all'Accademia delle Scienze di Parigi, Georges Urbain e Alexandre Henri Georges Dauvillier annunciarono di essere giunti alla definitiva identificazione dell'elemento di numero atomico 72.[21, 22] Il 17 giugno lord Rutherford pubblicò di suo pugno un articolo sulla rivista *Nature*, nel quale elogiava il lavoro dei colleghi francesi e ne riportò tradotte alcune parti.[23]

Dauvillier era nato il 5 maggio 1892 a Saint-Lubin-des-Joncherets. Era stato allievo di Urbain prima della guerra. Richiamato al fronte iniziò ad occuparsi di radiologia. Al termine della guerra conseguì la laurea in fisica e nel 1920 entrò all'*Ecole des Haute-Etudes* sotto la guida di Maurice de Broglie (1875-1960). Si specializzò in diffrattometria a raggi X. Morì nel 1979.

La ricerca spettroscopica del *celtio* era iniziata nel 1914 sotto la guida di Moseley, l'allievo prediletto di E. Rutherford (1871-1937). Quest'ultimo rimase per tutta la vita un fisico classico e malgrado la simpatia per un altro suo mirabile allievo, Bohr, non accettò pienamente la nuova teoria quantistica.[24] Rutherford era ambivalente rispetto alla teoria: troppo intelligente per non capirne l'importanza, ma con un interesse assai limitato nei *quanti* e nelle nuove grandi idee che cominciavano a farsi strada in fisica.

In quest'ottica egli prediligeva le scoperte di Moseley che non erano in contrasto con la fisica classica. Il *celtio* era frutto della legge di Moseley e non della teoria quantistica di Bohr. Anche per questo motivo esaltò il lavoro di Urbain.

[21] DAUVILLIER, *Sur la séries L* cit.

[22] URBAIN, *Le numéros atomiques* cit.

[23] ERNEST RUTHERFORD, *Identification of a Missing Element*, «Nature», 109, 1922, p. 781.

[24] HELGE KRAGH, *Anatomy of a Priority Conflict: The Case of Element 72*, «Centaurus», 23, 1980, p. 275.

Bohr non restò imparziale, sebbene fosse il direttore del centro dove de Hevesy aveva scoperto l'afnio. Esercitò forti pressioni sul direttore di *Nature* per poter sapere in anticipo ciò che il francese avrebbe pubblicato. La stampa anglosassone era divisa: se la rivista *Chemistry & Industry* si mostrava a favore del *celtio*, il direttore di *Nature* era smaccatamente di parte nei confronti dell'afnio.[25, 26, 27, 28, 29, 30, 31]

Dopo una breve parvenza di imparzialità, Bohr tempestò il vecchio Rutherford con lettere incresciose, additando Urbain di incompetenza. Anche un altro fisico, Friedrich Adolf Paneth (1887-1957), era fortemente convinto della inesistenza del *celtio*.[32] Convinse buona parte dei suoi colleghi che Urbain aveva fatto un lavoro a dir poco dilettantesco. Paneth era così malevolmente predisposto nei confronti di Urbain da convincere lo svedese Karl Manne Georg Siegbahn (1886-1978) ad andare appositamente a Parigi. Siegbahn si recò nel laboratorio di Dauvillier per osservare le lastre fotografiche e le righe caratteristiche del *celtio*. Al ritorno a Stoccolma Siegbahn si lasciò andare a poco edificanti commenti:

> Non ho osservato le righe del celtio sulla lastra fotografica che Dauvillier mi ha mostrato. Del resto credo che esse siano visibili solo ai francesi.[33]

L'eco della lettera piena di sarcasmo montata ad arte per screditare tutta la scienza francese in genere, arrivò a Parigi. Fino a quel momento il risentimento dei francesi era stato molto timido e per di più limitato all'ambito Accademico. Urbain fu sempre correttissimo. Non andò oltre la ferma determinazione nel rivendicare le sue scoperte:

> Mes efforts n'ont abouti qu'à des séparations bien imparfaites, mais seules, elles ont été suffisantes pour permettre aux spectres de haute fréquence d'attribuer sans ambiguïté aux trois constituants que j'ai découverts leurs numéros atomiques: (neo) ytterbium: 70; lutécium: 71; celtium: 72.[34]

Una strategia e una correttezza che furono pagate a caro prezzo. Nessun elemento mantenne il nome datogli dal legittimo scopritore.

La stampa francese, dopo la maldestra uscita di Siegbahn, non attese altro e sui giornali comparvero titoli infuocati all'indirizzo dei ricercatori scandinavi.

[25] D. Coster, G. de Hevesy, *On the New Element Hafnium*, «Nature», 111, 1923, p. 182.

[26] G. Urbain, A. Dauvillier, *On the Element of Atomic Number 72*, «Nature», 111, 1923, p. 218.

[27] D. Coster, G. de Hevesy, *On the New Element Hafnium* cit., p. 252.

[28] D. Coster, G. de Hevesy, *On Celtium and Hafnium*, «Nature», 111, 1923, p. 462.

[29] G. Urbain, *Should Element of the Atomic Number 72 be called Celtium or Hafnium?*, «Chemistry and Industry», 42, 1923, p. 764.

[30] Bohuslav Brauner, *Hafnium or Celtium*, «Chemistry and Industry», 42, 1923, p. 884.

[31] Editoriale, *Celtium or Hafnium?*, «Chemistry and Industry», 42, 1923, p. 782.

[32] Friedrich Adolf Paneth, *Über das Element 72 (Hafnium)*, «Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften», 2, 1923, p. 160.

[33] Heilbron, *H.G.J. Moseley* cit.

[34] Urbain, *Le numéros atomiques* cit.

In un susseguirsi sempre più bieco di meschinità, Bohr accusò il francese di utilizzare la memoria dello scomparso Moseley per commuovere Rutherford ed influenzare il pubblico anglosassone. Bohr era amico del direttore di *Nature* e in un suo articolo non mancò di ringraziarlo per avergli fatto pervenire le bozze che Urbain avrebbe voluto pubblicare sulla stessa rivista!

L'attentato alla credibilità scientifica di Urbain fece molto eco. Contemporaneamente Coster e de Hevesy lo accusarono di plagio nei confronti di von Welsbach.

Nel 1923 Rutherford pubblicò un articolo in favore di Urbain per i lettori di *Nature*. Cercò di chiudere la partita indirizzando la ricerca e l'interesse dei giovani ricercatori danesi verso la scoperta di quegli elementi che ancora mancavano all'appello. Era un segnale agli uomini di Bohr perché riconoscessero la scoperta del *celtio* come un fatto incontrovertibile. Rutherford era un grande uomo oltre che un genio riconosciuto unanimemente e lo si osserva nelle parole:

> In two recent communications to the Paris Academy of Science by M.A. Dauvillier and Prof. G. Urbain respectively, very definitive conclusions have been reached as to the identity of celtium with the missing element of number 72 on the Moseley classification … now the missing element 72 has been identified, there remain only three vacant places of ordinal number – 43, 61, 75 – between hydrogen and bismuth in Moseley's classification of the elements.[35]

Il lavoro di Urbain e Dauvillier, trovò comunque una favorevole accoglienza anche fuori dai confini della Francia. Oltre al già citato giudizio di Rutherford, si aggiunsero gli apprezzamenti di Bohuslav Brauner (1855-1935), Blas Cabrera (1878-1945) ed altri.[36] Tuttavia essi non bastarono a salvare il *celtio* dall'oblio. Urbain ricevette la simpatia di molti fisici e dei chimici, nulla più. L'uscita di scena di Dauvillier e dei fratelli de Broglie, che volsero la loro attenzione ad altri campi della fisica, facilitò l'affermarsi dell'afnio. Nel saggio del danese Helge Kragh ieraticamente si trova la seguente frase:

> When, in the summer of 1923, the controversies were de facto settled in favour of hafnium, the priority conflicts had worked as a fine propaganda for Bohr's ideas on atomic structure.[37]

Il Celtio non ha una sola gamba su cui star ritto

Quando nel 1923, Dirk Coster e George von Hevesy rivendicarono la scoperta dell'elemento 72, Urbain si trovò praticamente solo nel difendere la priorità del suo lavoro. L'inconciliabilità che Urbain aveva mostrato con Welsbach, nel 1907, scavò un solco incolmabile con buona parte del mondo scientifico dell'epoca, che quindici anni dopo si rivoltò contro di lui e la sua scoperta.

[35] RUTHERFORD, *Identification of a Missing Element* cit.
[36] BRAUNER, *Hafnium or Celtium* cit.
[37] KRAGH, *Anatomy of a Priority Conflict* cit.

Secondo la teoria di Bohr, l'elemento 72, sarebbe stato l'omologo superiore dello zirconio: fu così, che de Hevesy e Coster passarono all'esame i minerali zirconiferi.[38, 39, 40, 41, 42] Il lavoro di estrazione fu molto più semplice di quello di Urbain, che invece ricercò questo elemento tra le terre rare. Il tenore dell'elemento 72 in questi minerali è molto minore di quello che si ritrova nello zircone. De Hevesy e il suo collega Coster ebbero dalla loro la teoria di Bohr, ma ciò nonostante non riuscirono a portare evidenze sperimentali dell'afnio che sei mesi dopo Urbain.

Ad Urbain va il riconoscimento della scoperta dell'elemento 72 a de Hevesy e Coster va il merito del suo isolamento. Già alla fine del 1923 il team danese siglò un accordo con la Philips per lo sfruttamento commerciale del nuovo elemento.

Nella loro prima pubblicazione, nel gennaio 1923, de Hevesy e Coster proposero il nome di afnio per l'elemento di numero atomico 72. *Hafnia* è il nome latinizzato della capitale danese, luogo dove sorgeva l'Istituto di Fisica Teorica e dove erano stati svolti tutti i loro lavori. Il direttore di questo istituto era il giovane quanto famoso Niels Bohr. Egli avrebbe voluto che questo elemento prendesse il nome *danio*, da Danimarca, ma de Hevesy e Coster rifiutarono categoricamente, poiché nessuno di loro era danese.[43]

Appena uscì la pubblicazione dei risultati sulla rivista *Nature*, divampò violento lo scontro che oppose da una parte Georges Urbain, scopritore del *celtio*, e dall'altra de Hevesy e Coster che lo avevano isolato. Rutherford e Brauner si schierarono a favore del francese, ma non mancarono personalità importanti anche tra le altre fila: Bohr, nonché gran parte del mondo scientifico tedesco e scandinavo furono tra questi. Purtroppo il *celtio* non fu isolato né in quantità apprezzabile né fu possibile determinarne le proprietà chimiche.[44] Queste erano le esigenze indispensabili per poter reggere il confronto con gli agguerriti ricercatori danesi.

Nel frattempo i due distinti gruppi di ricerca si affannarono a estrarre l'elemento dai minerali con estrema rapidità. Urbain da un lato aveva un gruppo di ricerca più numeroso di quello del giovane ungherese che lavorava a Copenaghen, ma si sforzava a cercare il *celtio* in minerali ittrici dal basso tenore di questo ele-

[38] G. DE HEVESY, *Über die Auffindung des Hafniums und den gegenwärtigen stand unseren Kenntnisse von diesen Element*, «Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft», 56, 1923, p. 1503.

[39] G. DE HEVESY, *Note on the Chemistry of Hafnium*, «Chemical News», 127, 1923, p. 33.

[40] D. COSTER, *On the X-Ray Spectra of Hafnium and Thulium*, «Philosophical Magazine», 46, 1923, p. 956.

[41] G. DE HEVESY, THAL JANTZEN, *The Hafnium content of Zirconium Ores*, «Journal of the Chemical Society of London», 123, 1923, p. 3218.

[42] G. DE HEVESY, MADSEN, *Über Gesetzmäßigkeiten innerhalb der seltenen Erden und der Titangruppe*, «Zeitschrift angewandte Chemie», 38, 1925, p. 228.

[43] HEILBRON, *H.G.J. Moseley* cit.

[44] G. URBAIN, *Sur le celtium, l'élément de numéro atomique 72*, «Comptes Rendus de l'Académie des Sciences», 176, 1923, p. 469.

mento. Avrebbe potuto spazzare via ogni velleità dell'afnio se solo avesse analizzato i minerali zirconiferi che aveva nel suo laboratorio. Erano campioni provenienti dal Madagascar; sono tra i minerali più ricchi di *celtio* in assoluto. Urbain si era impegnato pubblicamente nel sostenere la presenza dell'elemento nel gruppo delle terre rare.[45] Tra queste lo aveva osservato e da queste lo voleva estrarre. La presenza di *celtio* in questi minerali è molto scarsa: l'ordine di grandezza è dell'1%, mentre nello zircone si trova in quantità fino al 17%.[46]

Perse così del tempo prezioso e molti suoi ricercatori furono impiegati in una ricerca sterile. In conclusione, pagò amaramente la sua ostinazione. Coster e de Hevesy lavorando nel modo sopra accennato riuscirono ad estrarre l'afnio con netto anticipo e con purezza sorprendentemente maggiore. A questo punto Urbain ammise, sebbene con ritardo, di aver creduto che il *celtio* fosse un elemento delle terre rare, come aveva scritto nel 1911; riconobbe la priorità di Coster e de Hevesy nell'estrazione del metallo da minerali zirconiferi. La scoperta però, sottolineò il francese, era il frutto del suo lavoro e della collaborazione con Dauvillier. Di nessun altro. La data era il maggio 1922. La concessione che egli fece era propria dell'indole mite e corretta di Urbain. Fu invece interpretata come un segno di cedimento e di debolezza e la comunità scientifica reagì di conseguenza.

La stampa francese aveva accolto la rivendicazione danese facendo quadrato attorno ad Urbain. In una vertigine di nazionalismo alcuni giornali riportarono la scoperta dell'afnio diffamando i danesi. Uno di essi riportò il seguente titolo: «*Ça pue le boche*».[47] Il riferimento era scontato. De Hevesy aveva militato nell'esercito austriaco contro l'Intesa e, nel 1923, la Francia piangeva ancora i suoi morti. Era il paese più spossato tra i vincitori. Simili sentimenti erano diffusi in tutto il mondo occidentale. Oltremanica, il direttore della rivista *Chemical News*, nonché presidente della Royal Society W.P. Wynne ebbe a dire:

> We adhere to the original name word celtium give to it by Urbain as a representative of the great French nation which was loyal to us throughout the war. We do not accept the name which was given by the Danes who only pocketed the spoil after the War.[48]

Urbain però non si scostò mai dalla correttezza professionale che lo contraddistingueva e non trasse profitto da simili episodi. Aveva dedicato l'intera esistenza a chiarire il dilemma delle terre rare: gli dovette sembrare quasi ineluttabile, sebbene beffardo che il primo elemento oltre le terre rare gli fosse scappato tra le mani nel momento di mietere gli allori.

Urbain era stato in quegli anni piuttosto lontano dal lavoro manuale del labo-

[45] URBAIN, *Sur le celtium* cit.

[46] DE HEVESY, MADSEN, *Über Gesetzmäßigkeiten innerhalb der seltenen Erden und der Titangruppe*, cit.

[47] «Il fetore del crucco»: PANETH, *Über das Element 72* cit.

[48] KRAGH, *Anatomy of a Priority Conflict* cit.

ratorio, sia per via dell'età (aveva passato la cinquantina) sia a causa di gravosi impegni Accademici, quali la nomina all'Accademia Francese, l'elezione alla Royal Society nonché il lavoro alla Commissione Internazionale dei Pesi Atomici.

L'immenso lavoro che aveva portato all'estrazione del lutezio nel 1906 fu realizzato con oltre 300,000 cristallizzazioni frazionate, in gran parte eseguite da lui. Se lo sforzo tecnico e la lena dei dieci anni precedenti fossero stati mantenuti non v'è dubbio che Urbain avrebbe ottenuto *celtio* in maggiori quantità.

Coster era un semplice ricercatore come de Hevesy; quest'ultimo ottenne la cattedra a Copenaghen nel 1926 (in riconoscimento per l'estrazione dell'afnio). Essi imboccarono la strada giusta e nel 1926 de Hevesy fu in grado di riportare le proprietà chimiche, fisiche, magnetiche dell'afnio. Nel lungo trattato sull'elemento 72, tuttavia non si mostrò umanamente corretto quanto lo era stato scientificamente. In apertura del suo lavoro riportò la storia della scoperta dell'afnio in cui non lesinò critiche al collega francese del quale riportò unicamente gli episodi meno precisi dei lavori del 1911.

Inoltre avanzò forti perplessità sulle effettive scoperte di Urbain del 1906: il *neoitterbio* e *lutecio*. Sollevò un gran polverone nel tentativo di trascinare il vecchio Auer von Welsbach nell'agone. Il chimico austriaco era troppo vecchio per intervenire attivamente, ma a de Hevesy bastò soltanto mandare un implicito quanto inequivocabile segnale a Urbain: il suo riconoscimento al *neoitterbio* e *lutecio* era vincolato a quello del francese per l'afnio. Urbain non si piegò mai a queste condizioni e per il resto della sua vita continuò a ignorare l'afnio. La comunità internazionale sembrò aver capito meglio di lui il pragmatismo dell'ungherese e già prima della morte di Urbain gli voltò le spalle.

Quanto fece Coster invece fu platealmente disonesto. Si recò in Austria in apparenza a trovare il vecchio barone. Auer si era costruito un laboratorio nel proprio casello e lì tentava di estrarre l'elemento 61 da rocce monazifere. Dirk Coster si offrì di portare a Copenaghen alcuni campioni purificati e studiarne gli spettri alla ricerca dell'elemento 61. La condizione che poneva a Auer von Welsbach era che rigettasse il verdetto del 1909 della Commissione Internazionale dei Pesi Atomici dove era stata accolta la proposta di Urbain di nominare gli elementi 70 e 71 con i nomi di *neoitterbio* e *lutecio*. L'austriaco accettò e con lui tutta la comunità scientifica tedesca. Ribattezzarono l'elemento 71 col vecchio nome di *cassiopeio* datogli da Auer. La scienza lasciò il passo al più bieco nazionalismo. Per l'altro elemento, il 70, fu deciso di mantenere il nome di itterbio e non mutarlo in *aldebaranio*. La scelta fu motivata non tanto per rispetto alla scoperta di Urbain ma come omaggio al lavoro di Marignac del 1878 che era di nazionalità svizzera e non francese. Urbain si trovò a dover difendere la propria credibilità scientifica dagli attacchi congiunti di Auer von Welsbach, de Hevesy e Coster.

Un aiuto inaspettato ad Urbain arrivò dal sessantottenne chimico cecoslovacco Bohuslav Brauner. Uno dei motivi che spinse Brauner a scendere spontaneamente in campo a fianco del francese, a differenza di quello che successe da parte di Auer

von Welsbach, parte da lontano. Il *didimio* metallico scoperto nel 1841 da Mosander (1797-1858) era stato esaminato spettroscopicamente da Brauner nel 1882 il quale osservò due bande di assorbimento una nel blu e l'altra nella regione del giallo. A quel tempo non pensò seriamente che avesse potuto osservare le bande di due distinti elementi costituenti il *didimio*. Fu solo nel 1885 che Auer riuscì a scindere il *didimio* nei suoi elementi costituenti, per i quali propose i nomi di *neodidimio* e praseodimio.

Sebbene Brauner non avesse mai (e non lo farà mai nell'arco di tutta la sua vita) rivendicato ufficialmente la scoperta di questi elementi, egli si considerava il vero scopritore e sentiva che Auer von Welsbach aveva plagiato i suoi lavori. In tarda età confidò ad Urbain i suoi sentimenti verso l'austriaco

> … it is interesting that Auer von Welsbach often did the same as I. I learned from Bunsen in 1878-79 how to work with the rare earths; he [Auer von Welsbach] did the same in 1883, but when I was visiting in the same place, he did not present himself. I found in 1882, through study of the decomposition products of the old didymium, that it can be split into two eraths and published a note on it in the Wiener Anzeiger. He published his work on praseodymium and neodymium in 1885.[49]

I colpi bassi attraverso i quali Coster e de Hevesy coinvolsero Auer von Welsbach contro Urbain fece ritornare in mente a Brauner il suo vecchio attrito con l'austriaco. Brauner informò Urbain del rischio a cui era esposta la sopravvivenza del *lutecio*. Georges Urbain ricambiò la correttezza del chimico cecoslovacco e trovò parole serene e al tempo stesso ferme tanto per ringraziarlo quanto per condannare il tentativo di Auer, Coster e de Hevesy di screditarlo a livello internazionale.

> Il est notoire que le Lutecium a failli répéter l'historie du Praséodyme, et vous tremblez plus que mois pour le sort du Celtium. Je souhaite que cette argumetation fasse pencher dans l'avenir la balanche en votre faveur, et que justice soit enfin universellement rendue à votre mérite.[50]

Urbain si mostrò straordinarimante cauto e corretto. Ringraziò Brauner, ma non approfittò del suo aiuto per alimentare la polemica internazionale. Si limitò, legittimamente, ad augurargli che in seguito egli potesse esser additato, al pari di Auer, come lo scopriotore dei due elementi.

Purtroppo col tempo la silenziosa congiura di Copenaghen fu accolta a malincuore da tutti i ricercatori, francesi compresi.

Dopo un'interminabile *querelle*, disputata quasi interamente sulle pagine di *Nature* e *Chemistry & Industry*, la Commissione Internazionale di Pesi e Misure giunse ad una sofferta e deludente conclusione: l'elemento 72 avrebbe avuto due

[49] MARY ELVIRA WEEKS, *Discovery of the Elements*, Easton, PA, «Journal of Chemical Education» ED., 1968, p. 689.

[50] G. URBAIN, *Discours sur les éléments chimiques et les atomes. Hommage au Professeur Bohuslav Brauner*, Recherche Travaux Chimique Pais-Bas (1925) 44, 281.

nomi.[51] Sarebbe stato corretto chiamarlo afnio o *celtio*. Entrambi i simboli, *Hf* e *Ct* sarebbero stati corretti. Questa decisione non lasciò nessuna parte soddisfatta. Nel volgere di pochissimi anni prima che la Commissione Internazionale cancellasse il nome *celtio*, esso andava già sostituendosi. I sostenitori del *celtio* erano eminenti scienziati accomunati da un unico *difetto*: appartenevano alla vecchia generazione che si andava velocemente assottigliando. Consumata dalle radiazioni M.me Curie fu portata via da un'anemia perniciosa a metà del '34. Sotto il peso dei suoi ottant'anni nel febbraio 1935 morì Bohuslav Brauner, un fervido sostenitore del lavoro di Urbain. Sul finire dello stesso anno morì un altro amico e sostenitore di Urbain, Victor Grignard. Nell'ottobre 1937 fu la volta del grande Rutherford. Urbain non sopravvisse che altri tredici mesi. Morì a Parigi il 5 novembre 1938. Tra le conseguenze che la guerra, che si profilava all'orizzonte, avrebbe portato, ci sarebbero state nuove scoperte. Agli uomini sarebbe stato permesso di creare nuovi elementi: i primi elementi artificiali o sintetici. Il lavoro dei chimici che, al pari di Urbain, avevano cercato gli ultimi elementi in natura sembrò d'un tratto anacronistico. Nel chiudere gli occhi ad Urbain il *fato* volle anche chiudere un'epoca.

Riassunto – La fama di cui Georges Urbain godeva internazionalmente era già grande quando si dedicò alla ricerca del *celtio*. Nato a Parigi il 12 aprile 1872 lasciò il laboratorio di Charles Friedels (1832-1899) nell'anno della morte del maestro, e si dedicò con successo allo studio della chimica minerale. Questo lavoro lo assorbì per oltre 25 anni e lo portò ad isolare tre nuovi elementi: il *neoitterbio*, Ny (poi itterbio), il *lutecio*, Lu (in seguito lutezio) e infine il *celtio*, Ct. Partendo dalla purificazione di un gran numero di elementi delle terre rare, isolò per primo allo stato elementare, il samario, l'europio, il gadolinio, il terbio, disprosio e l'olmio; nel 1906 giunse a scindere il presunto itterbio di Jean de Marignac (1817-1894) in due elementi che chiamò *neoitterbio* e *lutecio*. Infine nel 1911 Urbain annunciò la scoperta dell'elemento di numero atomico 72. Il lavoro, preliminare ed in buona parte impreciso, fu confermato da successive indagini soltanto nel 1922. Il nome, *celtio*, fu dato in onore alle popolazioni celtiche che in epoca preromana abitavano l'odierna Francia. Il chimico inorganico posizionò il nuovo elemento come l'ultimo delle terre rare. Nel 1923 due scienziati che lavoravano a Copenaghen identificarono il 72° elemento che chiamarono afnio. Sebbene la *seconda* scoperta del *celtio* fosse considerata da tutti corretta e anteriore a quella dell'afnio, l'elemento prese il secondo nome. Può sembrare un paradosso ma tale decisione risulta invece chiara se si considera, come fattore trainante della disputa tra i due nomi, la potenza della Società Chimica Francese che stava attraversando un periodo di declino in seno alla comunità internazionale.[52]

[51] F.W. Aston, Gregory P. Baxter, Bohuslav Brauner, André Debierne, A. Leduc, T.W. Richards, Frederick Soddy, Georges Urbain, *Second Report of the International Committee of the International Union of Pure and Apllied Chemistry on Chemical Elements, Intenrational Atomic Weights*, «Journal of the Chemical Society of London», 127, 1925, p. 913.

[52] José M. Claro Gomes, *Georges Urbain (1872-1938) Chimie et Philosophie*, These pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Paris X Nanterre, 2003.