

FRANCO CALASCIBETTA (*)

Problemi teorici e sperimentali nella scoperta delle «terre rare» (1897-1914) ()**

Theoretical and experimental problems in the discovery of the «rare earths» (1897-1914).

Summary - As is well known, historical reconstruction of the discovery of the elements in the so-called «rare earth» group (the lanthanides, scandium, yttrium and some other elements close to these) is a rather complex task. Starting from 1794, the date of discovery at Ytterby, Sweden, of a mineral containing yttrium, one of the metals in the group, dozens and dozens of real or more often presumed new elements were announced and then refuted. The vast number in the family, their appearance, multiplication and then disappearance have several times been linked, in both the last and the current century, to important theoretical aspects of chemistry, including Mendeleev's periodic system and later Moseley's discovery and the new definition of atomic number.

At the root of this tangled chapter in the history of science there certainly lies the great similarity in behaviour of these elements, which creates considerable difficulties for their separation and purification. The article will particularly emphasize the experimental aspects of the search for procedures that could finally solve this complicated chemical problem.

Specifically for this purpose, we will dwell on the work done in the late 19th and early 20th centuries by various research groups working in various countries. Thanks to the perfecting of very laborious fractionation separation procedures, chemists like B. Brauner, C. Auer von Welsbach and especially the French chemist G. Urbain were substantially able to determine the number of elements in the group and find a correct atomic weight even before publication of Moseley's research.

Un contributo quasi doveroso

Prima di iniziare l'illustrazione del tema indicato dal titolo, una ricostruzione storica delle ricerche sugli elementi appartenenti al cosiddetto gruppo delle «terre rare» (oltre ai lantanidi, l'ittrio, lo scandio ed alcuni altri ad essi affini)

(*) Università «La Sapienza», Roma.

(**) Relazione presentata al VII Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (L'Aquila, 8-11 ottobre 1997).

con particolare attenzione agli anni immediatamente a cavallo tra il XIX e il XX secolo,¹ permettetemi un'introduzione di carattere quasi personale.

Il mio primo incontro con le «terre rare» e la loro storia risale a qualche anno fa, nel corso di miei studi sui rapporti tra sistema periodico di Mendeleev e ipotesi di Prout. Infatti, come ricorderemo anche in questo articolo, la questione del numero di elementi delle terre rare, proprio negli anni in esame, finì per costituire un problema per la sistemazione mendeleeviana degli elementi chimici e soprattutto per l'identificazione del peso atomico come loro proprietà fondamentale, alla base delle concezioni dello scienziato russo e dei suoi seguaci.²

Successivamente nella preparazione di una serie di seminari sulla storia delle tecniche cromatografiche e delle loro applicazioni, ho affrontato di nuovo le «terre rare» ed in particolare il ruolo che per la loro sistematica separazione ebbe, a partire dagli anni della seconda guerra mondiale, la cromatografia per scambio ionico.

Infine ancora, nel corso di ricerche sull'inventore della polarografia J. Heyrovský e più in generale sulla chimica nella repubblica ceca negli anni tra le due guerre mondiali, mi sono di nuovo occupato di B. Brauner, che fu uno degli scienziati che ebbero un ruolo fondamentale nella Chimica delle terre rare negli anni in oggetto.³

In tutte queste occasioni mi è capitato sovente di interrogarmi sull'immane lavoro sperimentale a cui si sottoposero per anni alcuni gruppi di chimici allo scopo di arrivare alla chiarificazione del problema di quanti e quali elementi appartenessero alla famiglia, e di meravigliarmi sui notevoli risultati che, con i mezzi a disposizione, riuscirono a raggiungere. Questo mio contributo, se volete, ha quindi anche lo scopo di un omaggio postumo non tanto a chi guidò tali ricerche, scienziati che comunque un posto più o meno di riguardo nella storia della disciplina se lo sono assicurato, ma ai loro meno conosciuti o del tutto ignoti collaboratori che, ripetendo giorno dopo giorno, per anni, le stesse tediose e delicate operazioni di laboratorio, diedero un contributo fondamentale alla risoluzione del problema.

¹ Le date riportate nel titolo, come spesso in tali casi, sono solo orientative e simboliche. In particolare ho scelto il 1897 e il 1914 che rappresentano rispettivamente l'anno in cui iniziò la produzione scientifica di Urbain, uno delle figure più importanti nella mia ricostruzione e quello della pubblicazione della scoperta di Moseley sulla natura del numero atomico. Tale scoperta, come ricordato più oltre nel presente articolo, portando una indipendente chiarificazione su quali e quanti dovessero essere gli elementi del gruppo, testimoniò l'ottima qualità e la completezza del lavoro sperimentale compiuto dai chimici che si erano occupati delle terre rare negli anni immediatamente precedenti.

² Tali studi sono stati esposti in F. CALASCIBETTA «L'evoluzione delle idee di D. Mendeleev rispetto all'ipotesi di Prout (1869-1889)», *Rendiconti della Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL: Memorie di Scienze Fisiche e Naturali* (1992), 110, 301-312.

³ F. CALASCIBETTA, «Chemistry in Czechoslovakia between 1919 and 1939: J. Heyrovský and Prague Polarographic School», *Centaurus* (1997), 39, 368-381.

La scoperta degli elementi delle «terre rare»: un albero genealogico assai intricato

A grandi linee forse molti dei lettori conoscono la storia degli elementi appartenenti al gruppo, storia che comincia a cavallo tra il '700 e l'800 con la scoperta di minerali contenenti terre sino ad allora sconosciute, vale a dire, come vennero chiamate, una «terra cerica» e una «terra ittrica». Da queste, attraverso l'opera di molti ricercatori nell'arco di oltre un secolo, furono scoperti quasi tutti gli appartenenti alla famiglia. Lo schema riportato in Figura 1, cerca di riassumere sommariamente l'intera vicenda.⁴ Già così essa, come si vede, appare sicuramente abbastanza intrecciata. Tuttavia una rappresentazione del genere può essere valida solo come ricostruzione a posteriori, che tiene conto della effettiva successiva sistemazione del problema e non ci dà affatto l'idea di quella che era in realtà la confusione che ad un certo punto nella seconda metà del XIX secolo si ebbe su quali e quanti fossero realmente gli elementi del gruppo. Ciò risulta ancor più evidente dall'analisi della tabella, riportata in Figura 2, in cui viene presentato l'elenco ordinato cronologicamente di tutti gli appartenenti alla famiglia delle terre rare annunciati in oltre 100 anni. In tale tabella, come si vede, vengono riportate circa una settantina di talvolta vere ma più spesso presunte scoperte.⁵

Dietro questa confusione c'era innanzi tutto la caratteristica peculiare degli elementi del gruppo di essere presenti spesso tutti insieme nei relativi minerali, di avere praticamente tutti proprietà chimiche quasi coincidenti, di formare con i vari acidi sali isomorfi e di essere quindi molto difficilmente separabili e purificabili con gli ordinari mezzi chimici. Fino alla introduzione di tecniche di tipo spettroscopico l'unico controllo delle procedure di separazione era per così dire visivo, nel senso che, se ad esempio trattando un ossido con acido nitrico diluito si riusciva ad ottenere mediante tale procedimento la separazione in due diversi componenti caratterizzati magari da colore differente, si poteva supporre di essere in presenza di due diversi elementi (questo è in forma un po' semplificata quanto fece nel 1843 Mosander per la separazione tra lantanio ed il cosiddetto didimio). Gli elementi del gruppo così riconosciuti fino ad oltre il 1870

⁴ Lo schema è tratto da R.J. MEYER, «Die Elemente der Cerit- und Ytterterden» in *Abegg's Handbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. III.1, Leipzig, 1906, p. 140. Schemi del tutto simili si possono trovare nei vari testi moderni di storia della Chimica che trattano l'argomento, come ad esempio A. IHDE, «The Development of Modern Chemistry», N. York, 1964, pp. 376-77. Per una storia più completa sulla scoperta degli elementi del gruppo delle terre rare la lettura più utile ed esauriente, anche per la ricca bibliografia citata, resta comunque senza dubbio quella di M.E. WEEKS, «Discovery of Elements», Easton PA, 1968, pp. 695-727, da cui sono riprese molte delle notizie riportate nel presente articolo, quando non diversamente specificato.

⁵ La Tabella è tratta da J.W. MELLOR, «A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry», London, 1924, Vol. 5, p. 504.

Schema zur Entdeckungsgeschichte der seltenen Erden.

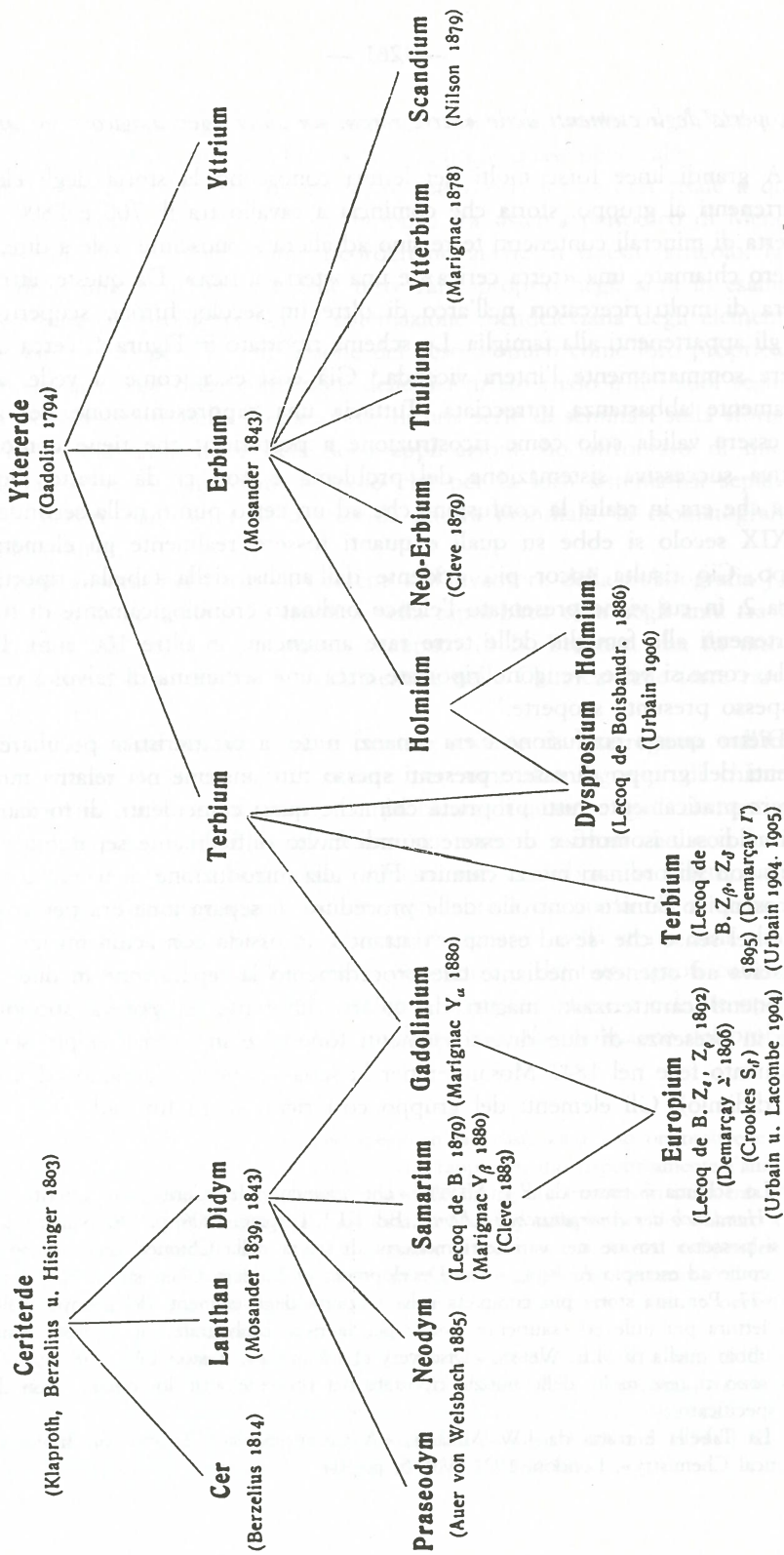


Fig. 1 - L'albero genealogico dei metalli delle «terre rare» (vedi nota 4).

furono in tutto sei (ittrio, erbio, terbio, cerio, lantanio, didimio). Di essi era possibile ricavare un peso equivalente che per alcuni (ad esempio lantanio e didimio) risultava praticamente coincidente e pari a poco meno di 50 rispetto all'idrogeno. Per passare poi dal peso equivalente al peso atomico era ovviamente necessario stabilire la valenza degli elementi. Questa veniva ritenuta da alcuni pari a 2 per la notevole basicità presentata dagli ossidi, analoga a quella mostrata dagli ossidi dei metalli alcalino-terrosi. Mendeleev aveva proposto al contrario una valenza pari a 3 che consentiva di porre almeno alcuni degli elementi della famiglia in posizioni plausibili del sistema periodico (ad esempio ittrio ed erbio rispettivamente nel sesto e decimo periodo del III gruppo).⁶

La situazione mutò con la nascita e lo sviluppo delle varie tecniche spettroscopiche di emissione e di assorbimento, a partire dall'introduzione dello spettroscopio da parte di Kirchhoff e Bunsen nel 1860.⁷ La possibilità di ottenere spettri caratteristici dai vari materiali fornì sicuramente un mezzo di analisi assai più sensibile, che consentì come è noto di ampliare notevolmente il numero di elementi chimici conosciuti. Nel campo delle terre rare lo sviluppo di tali metodologie provocò per altro, quanto meno per un certo periodo di tempo, un'ulteriore confusione. Molti ricercatori infatti finirono per fissare la propria attenzione su una particolare tecnica o addirittura su una particolare zona dello spettro con essa ottenuto. Ogni frazione ricavata mediante procedimenti chimici di separazione veniva analizzata. La nascita di una nuova banda, il suo accentuarsi o il suo sdoppiarsi, venivano immediatamente presi come indizio della scoperta di un nuovo elemento. Il combinarsi di tecniche, sensibili ma ancora quasi del tutto sconosciute dal punto di vista teorico, con metodi di separazione chimica insufficienti produsse la proliferazione di presunte scoperte di nuovi appartenenti al gruppo delle terre rare che si ebbe negli anni '80 dello scorso secolo, documentata dalla tabella di Figura 2. Ciò determinò anche il nascere di idee circa la insita indeterminatezza dello stesso concetto di elemento chimico quale emerge dalla teoria dei «meta-elementi» di Crookes⁸ o da alcune affermazioni di altri ricercatori, affermazioni riassumibili nell'assioma «una riga spettrale-un elemento».⁹

⁶ D. MENDELEEV, «Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente», *Ann. Supplementband* (1871), 8, 133-229.

⁷ R.W. BUNSEN, G. KIRCHHOFF, «Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen», *Pogg. Ann.* (1860), 110, 161-189.

⁸ Sull'argomento si veda F. CALASCIBETTA, «L'evoluzione delle idee di D. Mendeleev rispetto all'ipotesi di Prout (1869-1889)» (*op. cit.*, nota 2), e la bibliografia *ivi* riportata.

⁹ G. KRÜSS, L.F. NILSON, «Studien über die Componenten der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden», *Ber.* (1887), 20, 2134-2171 (cfr. *Chem. News* (1887), 56, 74-77, ... 172-173).

CHRONOLOGICAL VIEW OF REPORTED ELEMENTS OF THE RARE EARTHS.

Year.	Reported Element.	Source.	Discoverer.	Remarks.
1794	Yttrium	Gadolinite	J. Gadolin	Impure yttria.
1804	Cerium	Cerite	J. J. Berzelius, etc.	Impure ceria.
1811	Junonium	Allanite	T. Thomson	Erroneous analysis.
1817	Thorine	Cerite	J. J. Berzelius	Yttrium phosphate.
1818	Vestium	Allanite	L. W. Gilbert	Unverified.
1828	Thorium	Thorite	J. J. Berzelius	Element.
1839	Lanthanum	Ceria	C. G. Mosander	Element.
1842	Didymium	Ceria	C. G. Mosander	Mixture.
1843	Terbium	Yttria	C. G. Mosander	Erbium since 1860.
1843	Erbium	Yttria	C. G. Mosander	Terbium since 1877.
1851	Donarium	Orangeite	C. Bergemann	Mixture.
1862	Wasmium	Orthite	J. F. Bahr	Mixture.
1878	Mosandium	Samarskite	J. L. Smith	Mixture.
1878	Phillipium	Yttria	M. Delafontaine	Mixture.
1878	Decipium	Samarskite	M. Delafontaine	Mixture.
1878	Ytterbium	Erbia	J. C. G. de Marignac	Mixture.
1878	X	Erbia	J. L. Soret	Holmium.
1879	Scandium	Ytterbia	L. F. Nilson	Element.
1879	Samarium	Didymia	L. de Boisbaudran	Element.
1879	Thulium	Erbia	P. T. Cleve	Element.
1879	Holmium	Erbia	P. T. Cleve	Element.
1880	γ_a	Samarskite	J. C. G. de Marignac	Gadolinium after 1886.
1880	γ_β	Samarskite	J. C. G. de Marignac	Samarium.
1884	Columbium	Samarskite	J. L. Smith	Mixture (not niobium).
1884	Rogierium	Samarskite	J. L. Smith	Mixture.
1885	Neodymium	Didymia	C. A. von Welsbach	Element.
1885	Praseodymium	Didymia	C. A. von Welsbach	Element.
1885	Z_a	Terbia	L. de Boisbaudran	Dysprosium.
1885	Z_β	Terbia	L. de Boisbaudran	Terbium.
1886	Z_γ	Terbia	L. de Boisbaudran	Dysprosium.
1886	Z_δ	Terbia	L. de Boisbaudran	Terbium.
1886	S_1	Samaria	E. Demarçay	Possibly ε below.
1886	Dysprosium	Holmia	L. de Boisbaudran	Element.
1886	Austrium	Orthite	E. Linnemann	Impure gallium.
1886	Meta-elements	Various	W. Crookes	<i>Vide supra.</i>
1887	Meta-elements	Various	G. Krüss, etc.	<i>Vide supra.</i>
1887	Russium	Monazite	K. von Chrustchoff	Mixture.
1892	Masrium	Egyptian alum	H. D. Richmond, etc.	Unverified.
1892	Z_e	Samaria	L. de Boisbaudran	Europium.
1892	Z_ζ	Samaria	L. de Boisbaudran	Europium.
1894	Demonium	Yttria	H. E. Rowland	Dysprosium.
1895	Metacerium	Cerite	E. Brauner	Unverified.
1896	Damarium	Monazite	K. Lauer and P. Antsch	Unverified.
1896	ε	Yttria	E. Demarçay	Europium.
1896	Lucium	Yttria	P. Barrière	Mixture.
1896	Kosmium	Yttria	B. Kosmann	Mixture.
1896	Neokosmium	Yttria	B. Kosmann	Mixture.
1897	Glaucodymium	Didymia	K. von Chrustchoff	Unverified.
1898	Monium	Yttria	W. Crookes	Victorium.
1899	Victorium	Yttria	W. Crookes	Mixture.
1900	r	Terbia	E. Demarçay	Terbium.
1900	Δ	Terbia	E. Demarçay	Dysprosium.
1900	n	Yttria	E. Demarçay	Unconfirmed.
1900	o	Yttria	E. Demarçay	Unconfirmed.
1901	Euxenium	Euxenite	K. A. Hofmann, etc.	Unverified.
1904	Carolinium	Thorite	C. Baskerville	Unverified.
1904	Berzelium	Thorite	C. Baskerville	Unverified.
1905	Incognitum	Yttria	W. Crookes	Terbia-gadolinia.
1905	Ionium	Yttria	W. Crookes	Terbia-gadolinia.
1905	Neoytterbium	Ytterbia	G. Urbain	Element.
1905	Lutecium	Ytterbia	G. Urbain	Element.
1907	Aldebaranium	Ytterbia	C. A. von Welsbach	Neoytterbium.
1907	Cassiopëium	Ytterbia	C. A. von Welsbach	Lutecium.
1910	E	Terbia	F. Exner and E. Haschek	Mixture.
1911	Celtium	Gadolinite	G. Urbain	Lutecium.
1912	Tb ₁ , Tb ₂ , Tb ₃	Terbia	C. A. von Welsbach	Unconfirmed.
1916	Denebium	Ytterbia	J. M. Eder	Unconfirmed.
1916	Dubhium	Ytterbia	J. M. Eder	Unconfirmed.
1917	Eurosamarium	Samarskite	J. M. Eder	Unconfirmed.
1920	Welsium	Terbia	J. M. Eder	Unconfirmed.

Fig. 2 - Gli elementi delle terre rare annunciati dal 1794 al 1920 (vedi nota 5).

La rivolta dei mendeleeviani

A queste posizioni si opposero un certo numero di chimici, tra cui ricordiamo soprattutto qui il ceco B. Brauner ed il francese G. Urbain, che potremo definire «mendeleeviani». Penso sia possibile chiamarli così non tanto in quanto essi fossero animati soprattutto dallo scopo di salvare quel che restava dell'ordine realizzato con la sistemazione periodica mendeleeviana (motivazione che certo fu pure presente nell'opera di Brauner). La loro ferma posizione a mio parere si basò essenzialmente sulla volontà di salvaguardare la definizione lavoisieriana classica di elemento chimico, a cui Mendeleev con la sua opera aveva dato più solido fondamento. Secondo tali autori, si poteva operativamente accettare, fino a prova contraria, l'idea che si fosse arrivati ad isolare un elemento solo se, attraverso diverse procedure di purificazione a partire da minerali differenti, si otteneva comunque un qualcosa caratterizzato da un set di proprietà chimiche e fisiche invariati (peso atomico, spettri di vario tipo, suscettibilità magnetica ecc.).

Questa opera di risistemazione del problema delle terre rare si avvale innanzi tutto della relativamente maggiore abbondanza di materiali su cui operare i processi di separazione, che si ebbe negli anni in questione come sottoprodotto delle ricerche minerarie volte alla individuazione di minerali contenenti torio (monazite, samarskite ecc.). L'ossido di torio infatti era un costituente importante per la costruzione delle reticelle per lampade Welsbach, dal nome dell'inventore, Carl Auer von Welsbach, altro personaggio importante nella storia delle terre rare, a cui si deve tra l'altro la separazione del didimio in praseodimio e neodimio (1885).¹⁰

La separazione degli elementi: procedure e risultati

A parte comunque questo miglioramento nella disponibilità del materiale di partenza, essenziale per il successo dell'impresa fu la definizione di un preciso metodo generale di lavoro e l'attenersi con coerenza e chiarezza alla definizione chimica classica di elemento. Tale metodo sistematico fu ricalcato sui procedimenti di distillazione frazionata che proprio in quegli anni soprattutto in Francia iniziavano ad essere messi a punto ad opera di E. Sorel, e altri.¹¹ Non essendo possibile ovviamente utilizzare composti delle terre rare volatili, la separazione si basò su procedure di precipitazione frazionata (con ammoniaca, idros-

¹⁰ C. AUER VON WELSBACK, «Die Zerlegung des Didyms in seine Elemente», *Monatsb.* (1885), 6, 477-491.

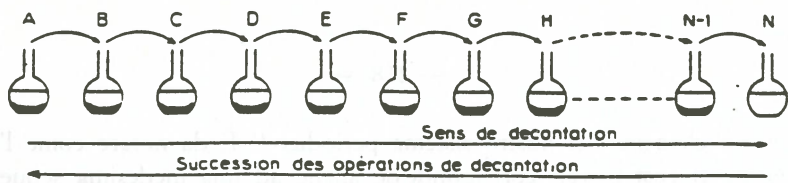
¹¹ Ci limitiamo qui a ricordare i primi lavori di Sorel, pubblicati a partire dal 1889, e precisamente: E. SOREL, «La rectification de l'alcohol», *Compt. Rend.* (1889), 58, 1128-1131, 1204-1207, 1317-1320; *Compt. Rend.* (1894), 68, 1213-1216.

sido di magnesio, anilina in soluzione alcoolica, o anche acido ossalico) o di cristallizzazione frazionata di sali solubili quali i nitrati o gli etilsolfati. Ho citato appena alcuni dei metodi proposti e utilizzati dai vari gruppi di ricercatori operanti nel settore negli anni immediatamente a cavallo tra il XIX e XX secolo (oltre ai gruppi guidati da Urbain, Brauner e von Welsbach citiamo quelli di Hoffmann in Germania, Holmberg in Svezia, James negli Stati Uniti). È importante sottolineare come questa molteplicità di metodi risultò essenziale perché con una sola procedura di frazionamento si poteva arrivare ad una apparente costanza di peso atomico e di proprietà chimico-fisiche, costanza che però si riferiva in quel particolare caso non ad un elemento vero e proprio ma ad una miscela non ulteriormente purificabile con quel metodo. Solo l'uso di più metodi diversi e la messa a comune di dati di vari laboratori permise faticosamente di stabilire quali fossero gli elementi in grado di superare questo vaglio collettivo e poter essere quindi a ragione definiti come tali.

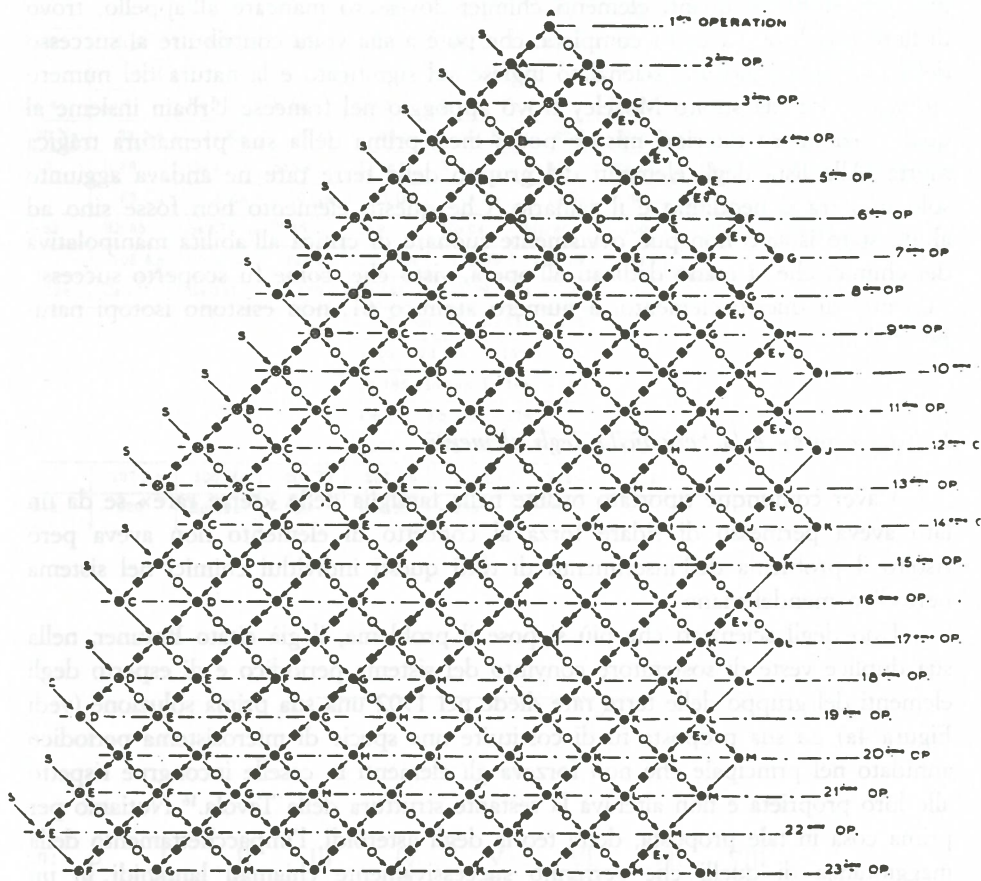
A raccontare così le cose probabilmente non si riesce a dare l'idea del lavoro sperimentale che tutto ciò comportò. In Figura 3 viene schematizzato graficamente in che cosa consisteva il procedimento di cristallizzazione frazionata.¹² Le operazioni richieste erano in sé semplici: si trattava in definitiva di effettuare delle normali attività di laboratorio quali decantare, sciogliere dei cristalli, concentrare a caldo. Il problema era che esse dovevano essere ripetute migliaia di volte per arrivare a qualche risultato. Urbain nei suoi lavori con un pizzico di enfasi parla di 300.000 cristallizzazioni necessarie per separare e purificare gli elementi dall'europio al lutezio, di 800 cristallizzazioni al giorno effettuate in alcuni periodi da lui e dai suoi collaboratori, di 300 beute messe contemporaneamente a scaldare su piastre metalliche. E mano a mano che si separavano le varie frazioni, occorreva testare il peso atomico del presunto elemento, trasformando il sale cristallizzato nel solfato e poi nell'ossido corrispondente, il che comportava tutte le delicate operazioni dell'analisi gravimetrica (precipitazione, lavaggio dei precipitati, essiccamento, pesata ecc.).

Questa ripetitiva, noiosa, certosina opera portò comunque al risultato cercato, vale a dire ad una chiarificazione della situazione nell'ambito delle «terre rare» dopo il terremoto degli anni precedenti. Negli anni che vanno tra il 1900 ed il 1910, in articoli, trattati, relazioni di Commissioni internazionali, poterono con certezza essere elencati 14 elementi dal lantanio al lutezio pienamente corrispondenti nel nome, nel peso atomico e nelle proprietà chimico-fisiche princi-

¹² Lo schema è tratto da P. PASCAL, «Nouveau Traité de Chimie Minérale», Paris, 1959, Vol. VII, pp. 259-260. In tale trattato, temporalmente molto più vicino a noi, veniva tuttavia dato ancora ampio spazio ai metodi di separazione degli elementi delle terre rare messi a punto nei primi anni del nostro secolo, metodi che solo da pochi anni erano stati definitivamente soppiantati dalla cromatografia per scambio ionico.



a)



SCHEMA D'UN DÉBUT DE FRACTIONNEMENT ABOUTISSANT A UNE MISE EN ÉQUILIBRE POUR 9 A 10 FRACTIONS

- b)
- LÉGENDE
- . Cristaux
 - . Solution
 - ⊙. Eau-mère
 - S → Apport de solvant pur
 - Ev. Evaporation

Fig. 3 - Schema delle procedure di cristallizzazione frazionata (vedi nota 12). A partire da un recipiente A contenente cristalli ed una loro soluzione satura, si passava per decantazione la soluzione in un recipiente B sottoponendola poi a concentrazione a caldo. Sui cristalli rimasti in A si poneva del solvente fresco, si scaldava per discioglierli, quindi si raffreddava, ottenendo alla fine due recipienti A e B contenenti entrambi cristalli e soluzione satura. Si continuava il processo in maniera del tutto identica (a) finché i cristalli del recipiente A erano del tutto esauriti, e così pure successivamente i cristalli del recipiente B ecc., mentre comparivano delle nuove frazioni D, E, F, ..., N. Raggiunto l'equilibrio con un numero di frazioni costanti, il recipiente N mandava la sua soluzione sul recipiente (N + 1) e riceveva la soluzione dal recipiente (N - 1). Nella parte inferiore (b) si dà una idea dell'insieme delle operazioni. Occorre sottolineare che ogni operazione veniva compiuta lungo le linee orizzontali.

pali con gli elementi del nostro sistema periodico.¹³ È da notare come l'ordine degli elementi così trovati corrispondesse anche ad una medesima sequenza di alcune proprietà chimiche (basicità, solubilità dei corrispondenti sali ecc.), in quello che venne da Urbain chiamato «l'ordine seriale delle terre rare».

Allorché nel 1914, sulla base delle sue ben note esperienze, Moseley operò una previsione su quanti elementi chimici dovessero mancare all'appello, trovò di fatto una lista già quasi completa, che poté a sua volta contribuire al successo della ipotesi del giovane scienziato inglese sul significato e la natura del numero atomico.¹⁴ Fin da subito Moseley trovò appoggio nel francese Urbain insieme al quale anzi operò ulteriori misure pochi mesi prima della sua prematura tragica morte. Alla lista degli elementi del gruppo delle terre rare ne andava aggiunto solo uno tra il neodimio e il samario. Che questo elemento non fosse sino ad allora stato isolato non può ovviamente suonare di critica all'abilità manipolativa dei chimici che si erano dedicati all'opera, visto che, come fu scoperto successivamente, di questo elemento, a numero atomico 61, non esistono isotopi naturali stabili.¹⁵

Le «terre rare» e la periodicità degli elementi

L'aver comunque riportato ordine nella famiglia delle «terre rare» se da un lato aveva permesso di ridare forza al concetto di elemento non aveva però risolto il problema dell'inserimento di tutti questi individui chimici nel sistema periodico mendeleeviano.

Uno degli scienziati che più si pose il problema, il già citato Brauner, nella sua duplice veste di sostenitore convinto del sistema periodico e di esperto degli elementi del gruppo delle terre rare diede nel 1902 una sua prima soluzione (vedi Figura 4a) La sua proposta fu di costituire una specie di microsistema periodico annidato nel principale che non forzava gli elementi in caselle incongrue rispetto alle loro proprietà e non alterava la restante struttura della Tavola.¹⁶ Notiamo per prima cosa in tale proposta, detta teoria degli asteroidi, l'impacchettamento della maggioranza di quelli che verranno successivamente chiamati lantanidi in un

¹³ Si veda ad esempio l'elenco riportato in G. URBAIN, «Europium, Gadolinium, Terbium, Neoytterbium and Lutecium», *Chem. News* (1909), 100, 73-75.

¹⁴ H.G.J. MOSELEY, «The High-Frequency Spectra of the Elements», *Phil. Mag. S. 6* (1914), 27, 703-713.

¹⁵ Sulla ricerca dell'elemento 61 negli anni che intercorsero tra la pubblicazione delle ricerche di Moseley e il 1948, ricerca in cui fu impegnato tra gli altri anche il gruppo guidato dal fiorentino L. Rolla, si veda M. FONTANI, M.G. COSTA, P. MANZELLI, P. PAPINI, «Storia della scoperta dell'elemento 61», presentato in questo stesso volume, e la bibliografia *ivi* riportata.

¹⁶ B. BRAUNER, «Ueber die Stellung der Elemente der seltenen Erden im Periodischen System von Mendelejeff», *Zeitschr. Anorg. Chemie* (1902), 32, 1-30.

A. Periodisches System der Elemente (volle Gestalt).

Reihe	Gruppe 0	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI	Gruppe VII	Gruppe VIII			
	—	—	—	—	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH	—			
	R	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₃	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄			
1		1 H										
2	He 4	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19				
3	20 Ne	23 Na	24 Mg	27 Al	28 Si	31 P	32 S	35.5 Cl				
4	A 40	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56	Co 59	Ni 59	Cu 63
5		63 Cu	65 Zn	70 Ga	72 Ge	75 As	79 Se	80 Br				
6	Kr 82	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 90	Nb 94	Mo 96	-100	Ru 102	Rh 103	Pd 106	Ag 108
7		108 Ag	112 Cd	114 In	119 Sn	120 Sb	128 Te	127 J				
8	Xe 128	Cs 133	Ba 137	La 139	Ce 140 Pr 141 Nd 144 -145							
					-147 Sm 148 Eu 151 -152							
					-155 Gd 156 -159 -160							
					Tb 163 Ho 165 Er 166 -167							
					Tm 171 Yb 173 -176							
					-178	Ta 182	W 184	-190	Os 191	Ir 193	Pt 195	Au 197
9		197 Au	200 Hg	204 Tl	207 Pb	209 Bi	212 -	214 -				
10	-218	-220	Rd 225?	-230	Th 233	-235	U 239					

a)

Gruppen:	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
8. Reihe:	128	132,9	137,4	139,0	140,25	140,97	143,9	150,44	151,93
9. Reihe:				Gd	Tb	Dy	Er u. seine Bestandteile		
				157,24	159,2	162,5	164-170		

b)

Fig. 4 - La sistemazione degli elementi delle «terre rare» nella Tavola Periodica secondo B. Brauner: a) nel 1902 (vedi nota 16); b) nel 1906 (vedi nota 18).

casella del 4° gruppo 8° periodo insieme al cerio, ponendo da solo il lantanio nella casella precedente. Poiché per proprietà il cerio sembrava pure collocabile nel 4° gruppo (in mancanza all'epoca del legittimo proprietario, l'hafnio), gli altri elementi del gruppo dovevano comunque seguirlo e non precederlo, stante l'ordine mendeleviano, da rispettare, imposto dal peso atomico. Un'altra caratteristica è la presenza di alcune caselle vuote, ipotizzate per una regolarità o simmetria del tutto e forse anche per un più o meno sensibile scarto in alcune delle proprietà degli elementi effettivamente isolati.

Da alcuni¹⁷ questa proposta è stata vista a posteriori come una previsione dell'elemento 61, con scarso fondamento secondo me tanto più che alcuni anni dopo (vedi Figura 4b) lo stesso Brauner preferì in maniera più mendelevianamente rigorosa provare a porre tutti gli elementi conosciuti della famiglia all'interno delle varie caselle del canonico sistema periodico a 9 colonne (stavolta senza caselle vuote tra neodimio e samario).¹⁸

La proposta di Brauner del 1902 a mio parere può piuttosto in qualche misura ricollegarsi all'ipotesi di tavola periodica avanzata da Werner nel 1905 (Figura 5). Werner si pose il problema di modificare la forma grafica della tavola periodica, aumentando il numero dei gruppi e quindi quello delle colonne, allo scopo di trovare un posto per i metalli delle terre rare e di eliminare analogie forzate tra gli elementi, Sulla base poi di presunte regolarità matematiche nell'aumento medio di peso atomico tra un elemento e l'altro, Werner giunse a lasciare nella sua proposta di tavola periodica oltre a varie altre caselle vuote, lo spazio per due nuovi individui chimici prima del samario.¹⁹

Sicuramente nel senso di un'effettiva previsione sulla base del già ricordato empirico «ordine seriale delle proprietà» è invece un articolo di C. James e altri in cui gli autori studiarono la velocità di idrolisi dei carbonati delle terre rare. Essi notarono come per gli elementi dal praseodimio all'itterbio l'ordine era lo stesso della sequenza di numero atomico e come potesse risultare anche prevedibile l'esistenza di un altro appartenente al gruppo tra il neodimio ed il sama-

¹⁷ Tale affermazione è riportata ad esempio nello «Obituary article» per Bohuslav Brauner pubblicato su *Nature* (1935), 135, 497-498 a firma J.H. e in R.C. VICKERY, «Chemistry of Lantanons», London, 1953, p. 7.

¹⁸ B. BRAUNER, «Atomgewichte der Elemente der Seltenen Erden», in «Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie», Bd. III.1, Leipzig, 1906, p. 172.

¹⁹ A. WERNER, «Beitrag zum Ausbau des periodischen Systems», *Ber.* (1905), 38, 914-921. Della tavola di Werner, riportata in Figura 5, desidero evidenziare qui solo ciò che riguarda più strettamente gli elementi del gruppo delle terre rare. Tralascio quindi di soffermarmi su altre pure notevoli peculiarità (ad esempio un periodo di 3 elementi completamente vuoto prima dell'idrogeno, o la presunta esistenza di un elemento tra idrogeno ed elio). Si noti comunque la proposta di inversione dell'ordine di massa atomica sulla base delle proprietà chimiche anche per neodimio e praseodimio.

rio.²⁰ Tale articolo però è del 1921, successivo quindi alla scoperta di Moseley, che viene infatti citata in supporto ai risultati ottenuti e definita «idea derivata dagli studi dei numeri atomici».

Conclusioni

Credo che al di là di previsioni od anticipazioni più o meno fondate di nuovi elementi, il grosso ed incancellabile merito degli scienziati e ricercatori citati sopra e degli altri che con essi collaborarono in questa impresa collettiva fu quello di avere risolto un problema quanto mai complesso sulla base di procedure chimiche delicate e sistematiche e fondandosi su uno dei concetti basilari della Chimica del XIX secolo (la definizione lavoisieriana di elemento). Lo stesso Urbain ricorderà in un suo articolo sul *Chemical Reviews* del 1924,²¹ come la definizione ottocentesca di elemento fosse a quel punto ormai di interesse storico, una volta che gli elementi potevano essere definiti sulla base del numero atomico. Questo è certamente vero ma, se negli anni immediatamente precedenti ai fondamentali articoli di Moseley, la definizione lavoisieriana si apprestava a lasciare la scena, possiamo comunque affermare che, con il successo ottenuto nella risoluzione del problema delle terre rare, essa, se ci passate l'espressione, chiudeva davvero in bellezza.

²⁰ P.H. BRINTON, C. JAMES, «The Rates of Hydrolysis of the Rare Earth Carbonate and the Serial Order of Rare Earth Elements», *Journ. Am. Chem. Soc.* (1921), 43, 1446-1451.

²¹ G. URBAIN, «Twenty-five Years of Research on the Yttrium Earths», *Chem. Rev.* (1924), 1, 143-185.