

L'appetito (di nuove scoperte) vien errando...

di Marco Fontani e Mariagrazia Costa

La storia di Eder e della sua ricerca degli elementi ancora mancanti nella tavola periodica è così fantasiosa che merita di essere ricordata. Durante la prima guerra mondiale il chimico austriaco Josef Maria Eder intravide la presenza di nuovi elementi nei suoi preparati di terre rare. Prematuramente annunciò la loro scoperta e altrettanto prematuramente li chiamò: neotulio, denebio, dubio, eurosamario e welsio. La presenza di questi elementi era stata ipotizzata su evidenze di natura spettroscopica. Purtroppo per Eder non fu possibile isolare questi elementi, neppure in tracce. Oggi possiamo dire che egli registrò lo spettro di una complessa miscela di elementi già noti.



Figura 1 - J.M. Eder in un ritratto fotografico del 1915

“Se si ama la ricerca e la si coltiva senza superbia, questa non è mai avara di risultati”. Con questa frase il professor Giorgio Piccardi concludeva la sua ultima lezione e dava il commiato ai suoi allievi esortandoli a svelare i segreti che la Natura tiene in serbo. La cosa più naturale che possa capitare ad uno scienziato durante la sua carriera, è annunciare una scoperta. Talvolta può anche capitare che un qualche incidente di percorso faccia rivendicare prematuramente una scoperta che nuova non è affatto o che non esiste. Tutto ciò è comune nella vita scientifica. Si va avanti per tentativi ed errori, fino a giungere alla verità. Non bisogna quindi biasimare i giovani che animati da eccessivo zelo, commettono molti più errori dei pazienti cultori della terza età. Fuori da queste linee si pose Josef Maria Eder che fu *carnefice* e *vittima* di sé stesso allo stesso tempo. Lo strano caso di Eder dovrebbe far riflettere. Al culmine della carriera e della fama Josef Maria Eder, ormai ultra sessantenne decise di abbracciare un campo di ricerca a lui relativamente nuovo: l'isolamento degli ultimi elementi delle terre rare, purtroppo un terreno molto ricco di insidie.

Tra il 1916 e il 1923 si fece trascinare dall'euforia in sempre più azzardate rivendicazioni ed in tal modo collezionò ben cinque scoperte fasulle. L'imbarazzo della ritrattazione di una scoperta rivelatasi falsa deve costare molto sia sul piano accademico sia in termini di salute. Una celebre eccezione si ritrova nella persona di

Eder. Sebbene avesse annunciato la scoperta di cinque nuovi elementi, non si curò mai di rettificare la sua posizione e visse apparentemente tranquillo fino alla soglia dei novant'anni.

Un lungo esordio

Josef Maria Eder (Figura 1) nacque in Austria, a Krems sul Danubio, il 16 marzo 1855. Dopo aver frequentato la locale scuola superiore si trasferì a Vienna. Nella capitale asburgica seguì i corsi sia all'Università sia al Politecnico. Già durante gli anni di studio si interessò alle basi chimiche della nascente fotografia. Con Viktor von Tóth sviluppò i metodi di colorazione con il ferricianuro. Intorno al 1879 assieme a G. Pizzighelli (1849-1912) introdusse preziose modifiche sulle lastre fotografiche, utilizzando gelatina con cloruro di argento. Qualche tempo più tardi Eder perfezionò la gelatina *impressionabile* introducendovi il bromuro di argento. Queste due scoperte fruttarono un immediato successo e gli permisero di produrre su grande scala pellicole fotografiche fotosensibili. Nel 1882 Eder fu nominato professore di chimica e fisica nella più prestigiosa scuola professionale di Vienna.

Il 1° marzo 1888, su un suo personale progetto di ristrutturazione di un edificio del 1857, fu istituito il Höhere Graphische Bundes Lehr (Scuola Superiore Federale di Arti Grafiche). Un anno più tardi ne fu eletto direttore. In quegli anni sviluppò il concetto di fotochimica, sebbene i suoi interessi rimasero sempre legati agli aspetti pratici di questa disciplina. Con un personale costituito da dieci tecnici e 108 allievi, Eder ebbe



Figura 2 - Hofrat Eduard Valenta (1857-1937)

M. Fontani, Dipartimento di Chimica - Università di Siena; M. Costa, Laboratorio di Ricerca Educativa in Didattica Chimica e Scienze Integrate - Dipartimento di Chimica - Università di Firenze. fontanim@unisi.it

modo di compiere importanti ed innovative esperienze di fotometria e fotografia a raggi X. Nel 1892 fu chiamato ad insegnare al Technischen Hochschule (Politecnico di Vienna). Nel 1885 Eder aveva sposato Anna Valenta. Con il cognato Hofrat Eduard Valenta (Figura 2) aveva iniziato un'ottima collaborazione scientifica, un lavoro interamente svolto nel laboratorio al Scuola Federale Superiore di Arti Grafiche. Sotto la loro guida questo istituto divenne un importante centro di riferimento e di formazione tecnico-scientifica.

La svolta verso la chimica pura

Alla vigilia della *Grande Guerra* Eder, ormai sessantenne, si sentì pronto per compiere il grande balzo: dalla ricerca applicata alla ricerca *pura*. Utilizzando spettroscopi ad alta risoluzione e la raffinata attrezzatura fotografica a sua disposizione, volle cimentarsi nell'identificazione di alcuni elementi mancanti.

Purtroppo Eder non era rimasto al passo con i progressi della scienza. Il grosso limite dello scienziato austriaco, che condizionò tutta la sua ricerca, fu rappresentato dalla mancanza di aggiornamento.

La caratterizzazione dei nuovi elementi

Per caratterizzare i presunti nuovi elementi Eder si avvaleva di spettri di assorbimento o emissione nel visibile. Prima di lui scienziati quali Robert Bunsen (1811-1899), sir William Crookes (1832-1919), Paul Emile Lecoq de Boisbaudran (1838-1912) ed altri ancora avevano utilizzato le stesse tecniche di indagine. Tutti questi scienziati comunque appartenevano alla generazione precedente. La generazione successiva, rappresentata dai suoi coetanei, Bohuslav Brauner (1855-1935) e da Karl Auer von Welsbach (1858-1929), si comportò in maniera diversa: il primo abbandonò questo tipo di ricerca verso l'inizio del secolo quando si accorse che ricercatori più agguerriti di lui stavano soppiantando il suo lavoro. Auer invece fu attivo nella ricerca delle terre rare per tutta la vita. L'apporto costante e continuativo di giovani scienziati nel suo laboratorio costituì un ausilio non indifferente nel lavoro. Inoltre la freschezza delle nuove tecniche di indagine e lo zelo introdotto dai giovani ricercatori resero le sue ricerche al passo con i tempi.

Negli anni Dieci, quando Eder, ormai non più giovane, intraprese le sue ricerche, tutti i ricercatori già utilizzavano spettrometri a raggi X e nello spettro X essi andavano cercando le righe caratteristiche di nuovi elementi. La schiera dei nuovi cacciatori di elementi che si distinsero, o semplicemente si cimentarono nella ricerca, nel primo quarto del XX secolo, furono Georges Urbain (1872-1938), B. Smith Hopkins (1873-

1952), Charles King James (1880-1928), Luigi Rolla (1882-1960), George de Hevesy (1885-1966) e Walter Noddak (1893-1960). Tutti mossero i loro passi sulla base delle più recenti scoperte della fisica. Se Eder avesse saputo della scoperta di Moseley del 1913, certamente non avrebbe immaginato che le terre rare potessero contenere un numero di elementi così spropositato quale lui propose.

Nel 1916 Eder presentò all'Accademia delle Scienze di Vienna alcune misure di lunghezza d'onda di molti elementi delle terre rare: *cassiopeio* (Cp^1), *aldebaranio* (Ad), erbio (Er), e tulio (Tm). Egli aveva ottenuto le righe spettrali di tutti questi elementi utilizzando un reticolo di diffrazione concavo, del tipo costruito dal celebre fisico americano Henry Augustus Rowland (1848-1901). Eder aveva confrontato i suoi risultati con quelli dello spettro ad arco del ferro. Assieme a questo lavoro riportò lo spettro ad arco con elettrodi in

carbonte del *cassiopeio* (lutezio). Nella regione compresa tra 7.237 e 2.392 Å comparvero le 260 righe di emissione ottenute per eccitazione del metallo. Oltre al classico spettro a linee il lutezio ne presentava anche uno caratteristico a bande. Eder osservò molte più righe (630) nello spettro ad arco dell'*aldebaranio* (itterbio). Di queste solo 422, secondo l'autore, appartenevano all'itterbio.

Le altre sarebbero state del cassiopeio e del tulio. Un paio di anni prima F. Extner e E. Haschek avevano trovato cinque righe in comune negli spettri di *cassiopeio* e di *aldebaranio* estremamente puri. Essi credettero che queste righe

fossero dovute a tracce di un nuovo elemento presente nei due campioni. Lo battezzarono provvisoriamente e senza troppa fantasia elemento X. Josef Maria Eder ripeté gli stessi esperimenti di Extner e Haschek e riconobbe l'inconsistenza del loro lavoro in quanto che delle cinque righe del presunto elemento X, quattro appartenevano a tracce di *aldebaranio* nel campione di $Cp_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ e l'altra al tulio presente anche nei suoi campioni di $Ad_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.

La relazione di Eder proseguiva con lo studio di un terzo preparato, che data la sua complessità, aveva attirato l'attenzione del ricercatore austriaco. I campioni che egli analizzò erano stati preparati con cura dal grande studioso di terre rare,

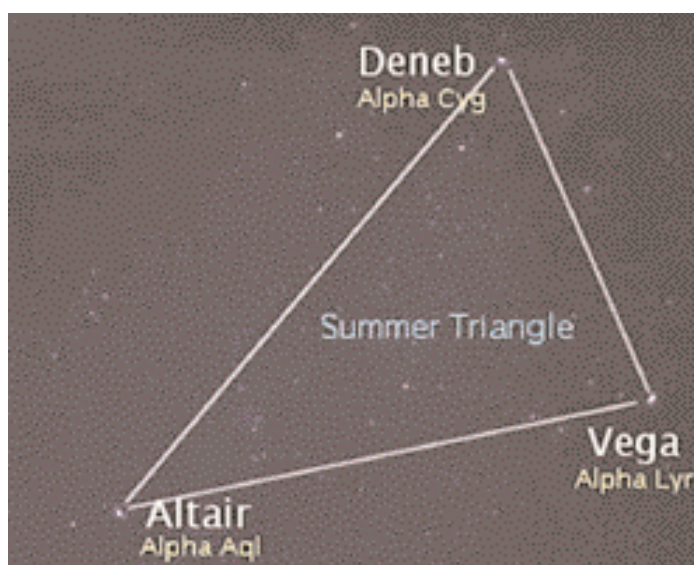


Figura 3 - Le stelle di prima grandezza che compongono il triangolo dell'estate: Vega nella costellazione della Lyra; Deneb in quella del Cygnus e Altair nell'Aquila

¹ Per oltre quaranta anni, dalla data del loro isolamento nel 1907 al 1949, gli elementi di numero atomico 70 e 71, hanno avuto doppi nomi, rispettivamente *aldebaranio* e *cassiopeio*, nel mondo scientifico orbitante nell'area tedesca; itterbio e lutezio in quello francese e anglosassone. Nel 1949 la Iupac ha stabilito di uniformare tali nomi. La Commissione Internazionale per la Nomenclatura in Chimica Inorganica ha ufficialmente chiamato itterbio e lutezio gli elementi di numero atomico 70 e 71, riconoscendo la priorità della scoperta di Urbain e mantenendo i nomi che da lui vennero proposti.

suo connazionale e amico, Auer von Welsbach. Auer aveva separato il campione di tulio in tre frazioni. I due chimici austriaci non erano affatto convinti che il tulio fosse un elemento, ma una miscela di più corpi semplici. Nel primo preparato, che Welsbach aveva chiamato *aldebaranio-tulio* I, Eder intravede delle nuove righe che ritenne dovute alla presenza di un nuovo metallo, che chiamò *denebio*. La seconda frazione di Welsbach molto impura, *aldebaranio-tulio* II, mostrava la maggior parte delle righe del tulio. In omaggio al lavoro di Per T. Cleve (1840-1905) scopritore del tulio, Eder propose di chiamarlo *neotulio*, modificando leggermente il nome proposto dal chimico svedese nel 1879.

La terza frazione preparata da Welsbach col nome di *aldebaranio-tulio* III, dette una serie di nuove righe spettrali, che subito Eder attribuì alla presenza di un terzo elemento. Chiamò il nuovo elemento *dubio*. La relazione che tenne di fronte all'Accademia delle Scienze terminava con l'analisi e l'interpretazione degli spettri di campioni di erbio. Anche in questo caso Eder si persuase che l'erbio non fosse un corpo semplice, ma una miscela di più elementi. Per il momento non seppe dire quanti, ma si limitò a constatarne la complessità. Nel dare i nomi agli elementi ricavati dalle frazioni *aldebaranio-tulio* I, II e III, egli volle imitare il suo grande amico Auer von Welsbach. Questi aveva dato il nome *aldebaranio* e *cassiopeio* ai due nuovi metalli di numero atomico 70 e 71, nomi che derivano dalla costellazione Cassiopea e dalla stella Aldebaran. Purtroppo Auer era stato preceduto di pochi mesi dal lavoro dell'infaticabile Georges Urbain e gli unici nomi rimasti, sono quelli proposti dal francese: (neo)itterbio² e lutezio. Eder era così convinto dei suoi risultati che assieme al nome tracciò anche i simboli dei nuovi elementi. Il *denebio*, il cui nome derivava dalla stella Deneb, nella costellazione del Cigno, ebbe simbolo De (Figura 3). Il secondo elemento ebbe il privilegio di non mutare drasticamente il nome, *neotulio*, ma solo il simbolo, Nt. Infine il terzo elemento prese il nome *dubio* dalla stella Dubhe. Dubhe, l'orso, è la traduzione della frase araba *Thahr al Dubb al Akbar* che significa *il dorso del grande orso*. La stella Dubhe si trova appunto sul dorso della costellazione dell'Orsa Maggiore. Il simbolo proposto per questo elemento fu Du, sebbene in alcune pubblicazioni successive lo si trovi sostituito da Db³.

Nel 1917, l'anno successivo all'annuncio della scoperta degli elementi De, Nt e Du, Eder presentò una seconda comunicazione all'Accademia viennese delle Scienze. Lo spunto di questa lunga dissertazione coincideva con lo studio lasciato

in sospenso l'anno prima sulla complessità della natura dell'erbio. Egli sorvolò sullo studio di questo elemento, sebbene l'anno precedente avesse lasciato intendere che l'erbio in realtà era costituito da un miscuglio di più elementi.

Nella seconda comunicazione infatti Eder disse di aver esaminato approfonditamente campioni di europio. Lo spettro dell'europio era molto facile da riconoscere per le sue righe caratteristiche particolarmente brillanti e ben evidenti. Eder si fece mandare da Urbain a Parigi alcuni preparati di europio per confrontarli con quelli fornitigli da Auer von Welsbach. Secondo il chimico francese i suoi campioni contenevano europio allo stato estremamente puro. Questa certezza non era condivisa da Josef Maria Eder. Egli esaminò anche due preparati di Auer von Welsbach; uno proveniente da un frazionamento del gadolinio e l'altro dal samario. Utilizzando uno spettroscopio di tipo Rowland, egli misurò 1171 righe dell'eu-

ropio. Alcune linee ricavate da campioni non inquinati dal samario, secondo lui, sarebbero appartenute ad un nuovo elemento che egli non tardò a battezzare *eurosamario*.

Sul finire della *Grande Guerra* Eder studiò lo spettro del disprosio. Questo elemento, ha numero atomico 66 e segue il terbio nella tavola periodica. Alcuni frazioni non purificate di terbio e disprosio trassero in inganno l'anziano ricercatore austriaco. Per avere la piena certezza e verificare le sue intuizioni Eder si fece mandare dal suo amico Auer del $Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ purissimo. Eder convertì il solfato nel più volatile cloruro e studiò l'intero spettro del disprosio. Infatti gli spettri ad arco dei cloruri degli elementi delle terre rare danno migliore risoluzione di quelle dei solfati. Eder contò 4.385 linee, di cui alcune sconosciute nel rosso, nel giallo e in prossimità della regione ultravioletta. Il disprosio ha una prevalenza di righe nel verde. Eder tentò in

vario modo di separare l'elemento, a suo avviso, presente nel disprosio, ma com'è ovvio non vi riuscì. Non tanto per le sue buone tecniche di frazionamento e le ancor migliori indagini spettroscopiche per controllare il raffinamento del prodotto, ma per via del fatto che il disprosio che Auer von Welsbach gli aveva donato, era un corpo semplice e non poteva scindersi in più elementi. Poiché Josef Maria Eder non si sentì così sicuro dei risultati delle sue ricerche, terminò la comunicazione all'Accademia Viennese delle Scienze astenendosi dal dare un nome al presunto nuovo elemento.

Un finale di errori

L'ultima stazione, potremo così dire della *via crucis* di Eder cominciò nel 1920, ma le radici di questo insuccesso erano ben più profonde nel tempo. Nel 1909 Eder e suo cognato avevano studiato, per via spettroscopica, la natura elementare del terbio. A differenza dei maggiori spettroscopisti del suo tempo Eugene A. Demarçais (1852-1904), Marc A. De-



Figura 4 - Karl Auer barone von Welsbach. Intimo amico di Eder, nel 1920, ebbe il discutibile onore di trovarsi dedicato il nome di un elemento inesistente: il *welsio*

² Il nome *neoittebio*, proposto da Urbain nel 1907, mutò repentinamente nell'attuale itterbio.

³ Per pura coincidenza nel 1996 la Commissione Iupac per la Nomenclatura in Chimica Inorganica ha dato lo stesso simbolo, Db, al dubnio, il 105° elemento.

lafontaine (1837-1911) e Georges Urbain, Eder non credeva che il terbio fosse un elemento, ma una miscela di più corpi semplici. Nello stesso lavoro Eder aveva confutato la ricerca di due suoi colleghi, Exner e Haschek i quali studiando alcuni preparati di Auer von Welsbach (Figura 4) credettero di aver scoperto un nuovo elemento intermedio fra il Tb e il Gd, che chiamarono elemento "E".

Eder fu abile nel ricostruire lo spettro dell'ipotetico elemento "E" come la sovrapposizione di alcune righe del gadolinio a quelle del terbio. Fu però cieco di fronte ai medesimi errori che stava commettendo egli stesso: annunciò una scoperta che poggiava sugli stessi presupposti errati di quella che aveva demolito. Secondo Eder non tra il gadolinio e il terbio si trovava l'ultimo degli elementi da scoprire, ma tra il disprosio e il terbio. Fu così che fece il suo quinto errato annuncio, affermando che, nella frazione di terbio e disprosio fornitagli dal sempre disponibile Auer von Welsbach, aveva trovato 300 nuove righe di un elemento sconosciuto. Eder volle chiamarlo *welsio* in onore del suo "fornitore privato" di campioni di terre rare, appunto il barone Karl Auer von Welsbach. Successivamente Eder confrontò i campioni di Auer con quelli di altri due colleghi: Eberhard e Urbain. I campioni provenienti dal francese non erano in buon accordo con gli altri.

Al principio ciò poté far dispiacere ad Urbain, ma col passare del tempo gli studi di Eder furono una pericolosa arma proprio nei confronti dell'amico Auer, i cui campioni furono additati dai colleghi come fortemente impuri. Urbain scoprì infatti che lo spettro di un elemento delle terre rare può essere modificato sensibilmente dall'aggiunta di tracce di altri elementi. In un magistrale lavoro analitico Urbain aveva confutato l'esistenza dei *metaelementi* di Crookes, il quale circa dieci anni prima di Eder aveva fatto i suoi stessi errori. L'unico vincitore in questa lotta tra le intricate linee spettroscopiche fu Urbain, il quale ottenne una doppia soddisfazione. Scopri la causa degli errori, provando al tempo stesso la superiore purezza dei suoi campioni rispetto a quella del rivale Auer von Welsbach.

Nonostante tutte queste vicende nel 1922 Eder ripropose la scoperta del nuovo metallo compreso tra il terbio e il disprosio. A differenza dell'annuncio del 1920 non si limitò a riportare una lista di 300 righe spettrali ma l'intera mappatura del nuovo elemento delle terre rare. Il computo completo delle righe del *welsio* si aggirava su diverse migliaia.

⁴ Unione, sottintesa con la Germania. Per traslato il termine *Anschluss* si riferisce alla fine della Repubblica Austriaca sorta nel 1918 dalle ceneri del millenario Sacro Romano Impero, poi impero d'Austria-Ungheria.

Note conclusive

Nella vita privata Eder fu un più che abile tecnico di fotografia. Fu tra i primi a ottenere fotografie a raggi X (Figura 5). Creò una personale collezione fotografica, che nel 1922 vendette alla società Kodak. Nel 1949 una delle più grandi collezioni fotografiche al mondo apparteneva alla società Eastman Kodak Research Laboratory, creata nel corso degli anni dall'inventore e pioniere della fotografia George Eastman (1854-1932). Una considerevole parte di questa sterminata collezione è costituita

dal fondo Cromer e da quello Josef Maria Eder. Nel 1923 Josef Maria Eder lasciò la direzione della Scuola Federale Superiore di Arti Grafiche a suo cognato Hofrat Eduard Valenta e l'anno seguente si ritirò dall'insegnamento universitario. Continuò saltuariamente a pubblicare alcuni lavori di spettroscopia. Per il resto la sua vita fu lo specchio dei tempi. Dopo aver visto nel 1918 il crollo dell'impero asburgico e la fuga dell'imperatore Carlo I (1887-1922) da Vienna, nel marzo 1938, ormai vecchissimo, assistette all'*Anschluss*⁴. Eder dette alle stampe la sua ultima pubblicazione nel marzo 1938, pochi giorni prima dell'annessione dell'Austria alla Germania hitleriana. Amareggiato, lasciò Vienna e si ritirò a vivere nel Tirolo. Josef Maria Eder si spense a Kitzbuehel il 18 ottobre 1944, durante il periodo più drammatico della seconda guerra mondiale, quando la geografia del suo Paese natale veniva letteralmente spianata dai pesanti bombardamenti alleati.



Figura 5 - Il serpente di Esculapio: Josef M. Eder, foto ai raggi X del 1896

Bibliografia

- [1] J.M. Eder, *Sitzungsber. K. K. Akad. Wiss. Vienna IIa*, 1915, **123**, 2290.
- [2] J.M. Eder, *ibid.*, 1916, **124**, 242.
- [3] J.M. Eder, *J. Chem. Soc.*, 1916, **110**(2), 277.
- [4] J.M. Eder, *Sitzungsber. K. K. Akad. Wiss. Vienna IIa*, 1916, **125**, 1467.
- [5] J.M. Eder, *ibid.*, 1917, **126**, 473.
- [6] J.M. Eder, *ibid.*, 1918, **127**, 1100.
- [7] J.M. Eder, *Sitzungsber. K. K. Akad. Wiss. Vienna IIa*, 1920, **129**, 421.
- [8] J.M. Eder, *ibid.*, 1922, **131**, 199.
- [9] F. Extnet, E. Haschek, *ibid.*, 1913, **121**, 1075.
- [10] G. Urbain, *Compt. Rend.*, 1907, **145**, 1335.
- [11] *Photographische Korrespondenz, Chem. Soc. Transactions*, Nr. 1091 der ganzen Folge, Nr. 6/1955, p. 91.
- [12] <http://www.aeiou.at/aeiou.encyclop.e/e133192.htm>
- [13] http://www.graphische.at/Multimedia-Kmm1/san_feu/eder.html
- [14] http://www.graphische.at/Multimedia-Kmm1/san_feu/Direktoren.html
- [15] http://www.graphische.at/Multimedia-Kmm1/san_feu/intro.html