

Palermo 4/5/87

A 50 ANNI DALLA SCOPERTA DEL TECNEZIO

Emilio Segre

In questi tempi quando la scienza è spesso accusata di ogni sorta di nequizie e si dimenticano i benefici che ci ha dato, mi fa piacere di parlare di una scoperta che ha solo applicazioni buone.

Prima di entrare nel soggetto specifico guardiamo un momento, come preparazione, alla storia affascinante della scoperta degli elementi chimici. I primordi risalgono agli albori della civilizzazione e le scoperte dell'oro, rame, carbonio, zolfo ed altre sostanze che si trovano allo stato nativo sono preistoriche; gli ultimi successi d'altro lato sono del presente.

Come regola generale si trova che l'introduzione di nuove tecniche fisiche o chimiche produce la scoperta degli elementi. La Fig 1. mostra in ordine cronologico le scoperte e si vede subito che esse sono raggruppate nel tempo. Così si può dire che il Na e il K sono figli dell'elettrolisi; il Rb, Cs, Ga, sono figli della spettroscopia ottica, il Po e il Ra sono figli della radioattività, Hf e Re sono figli della spettroscopia a raggi X; i gas nobili sono figli della criogenia e della distillazione frazionata.

La definizione di elemento chimico si è evoluta nel tempo via via che le conoscenze sulla struttura atomica si approfondivano. Omettendo definizioni metafisiche, nella scienza moderna, si trova già verso il secolo XVIII una definizione operativa: "Un elemento è una sostanza che non può essere ulteriormente decomposta chimicamente". Questa definizione basta per la chimica pratica, per quanto lasci aperto quali siano i metodi usabili per la decomposizione.

Mendeleev fece un gran progresso nel 1869, sistemando gli elementi allora conosciuti nel suo sistema periodico. Naturalmente per costruire una sistematica bisogna conoscere un buon numero di elementi; Mendeleev ne conosceva 59. La gran forza del sistema periodico era che in molti casi, ma non sempre, permetteva di predire nuovi elementi assegnandone con abbastanza precisione le

proprietà. Ciò si verificò presto con la scoperta dell'Eka B, Eka Al, ed Eka Si, che sono rispettivamente lo Sc, Ga e Ge. D'altra parte la mancanza di un fondamento teorico nella struttura atomica, fece sì che Mendeleev saltò l'intera colonna dei gas nobili: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Em.

Fino a poco prima della prima guerra mondiale, la abilità analitica del chimico, aiutato magari dallo spettroscopio, forniva il criterio per accettare una aggiunta alla lista degli elementi. Non c'è quindi da meravigliarsi che uno storico della chimica abbia potuto contare 177 false scoperte tra il 1777 e il 1903. Il caso delle terre rare è particolarmente ricco; si arrivò perfino a fare l'ipotesi che si passasse con continuità dall'una all'altra. . In tempo più recenti io stesso ricordo il virginio, l'alabamio, il florenzio e qualche altro. Gli aspiranti scopritori dettero spesso alle loro creature nomi fantastici, non di rado patriottici, che però durarono poco. Nel caso specifico, di quello che è oggi il Tc, esso fu "scoperto" nel 1843 e chiamato "ilmenio" (risultò essere un miscuglio di Nb e Ti); nel 1877 esso fu scoperto di nuovo e chiamato "davyo" in onore di Sir Humphry Davy, ma un errore nella determinazione del peso atomico presto annullò la scoperta. La volta successiva, nel 1896, fu chiamato "lucio" (era Yt impuro); nel 1908 fu annunciato come "nipponio", ma poi non se ne sentì più parlare. Più tardi fu suggerito il nome di Moseleyo in onore del giovane grande fisico perito in guerra ai Dardanelli. Finalmente nel 1925 si ebbe l'ultima falsa scoperta da parte di Ida Tacke nata Noddack e del suo marito Walter Noddack, su cui tornerò più tardi. Nessuno di questi pseudoscopritori sospettava che la sostanza che cercavano semplicemente non esisteva sulla terra.

Ometto tracce di Tc che si possono trovare in natura e che provengono dalla fissione spontanea o meno dell'uranio. Si tratta di quantità dell'ordine di 10^{-11} atomi di Tc per ogni atomo di uranio. Kuroda e altri, nel 1961 usando tutte le tecniche e cognizioni allora disponibili, sono riusciti a dimostrarle. C'è chi ha proposto l'ipotesi che i Noddack possano effettivamente aver visto Tc di questa origine, ma ciò è del tutto inverosimile sia per le tecniche da loro impiegate che per la

storia degli eventi successivi alla loro prima pubblicazione. Anche i neutrini di origine solare possono formare Tc sulla terra, ma per ora Tc di questa origine non e' stato ancora rivelato.

Si doveva attendere fino al 1912 e al lavoro di Moseley per arrivare a una comprensione piu' approfondita del concetto di elemento e al concetto di numero atomico Z, il numero di elettroni presenti nell'atomo neutro. Moseley scopri' una regolarita' negli spettri di raggi X che permette di misurare agevolmente il numero atomico di un elemento. Basta mettere la sostanza sull'anticatodo di un tubo a raggi X e misurare le frequenze emesse. Si hanno righe caratteristiche la cui frequenza e' proporzionale a Z^2 . Circa alla stessa epoca si stabilì il concetto di isotopia per gli elementi sia radioattivi che stabili e si riconobbe che gli elementi dei chimici erano miscugli di isotopi inseparabili a tutti gli effetti pratici. Cio' porto' una gran chiarificazione in molti problemi allora correnti, per esempio il numero di terre rare. Dopo la morte prematura di Moseley, il suo metodo rivelò alcuni nuovi elementi; degni di nota il Hf e Re.

Negli anni successivi le conoscenze sulla struttura atomica fecero progressi giganteschi e con la scoperta del principio di esclusione da parte di Pauli il sistema periodico trovo' una spiegazione razionale profonda.

Nel 1930 rimanevano da scoprire solo 4 elementi piu' leggeri dell'uranio, che segnava la fine del sistema periodico perche' elementi piu' pesanti sono instabili. Gli elementi mancanti avevano i numeri atomici 43, 61, 85 e 87. Oggi sono tutti conosciuti. Il 43 e' il Tc; il 61, Pm e' una terra rara scoperta da Coryell e Marinsky tra i prodotti di fissione dell'uranio, l'85 At, e' un omologo dello iodio formato col ciclotrone da Corson, McKenzie allora miei studenti e me, nel 1940; l'87 Fr e' un omologo del Cs scoperto da Perey tra le sostanze radioattive naturali della catena dell'U nel 1940. Non parlero' in questa occasione dei transuranici e dell'estensione del sistema periodico.

Fino al 1934 la caccia agli elementi sembrava avesse

raggiunto un punto morto. La sola sorgente di nuovi elementi erano i minerali terrestri eccezion fatta per l'elio che si era prima visto spettroscopicamente nelle stelle. Se un elemento non esisteva nei minerali non c'era nulla da fare.

La situazione cambio` radicalmente nel 1934 con la grande scoperta della radioattivita` artificiale da parte dei Curie Joliot e con l'uso dei bombardamenti neutronici da parte di Fermi e compagni a Roma. Noi, ossia Amaldi, D'Agostino, Fermi, Rasetti e io, creammo molti nuovi isotopi radioattivi tra cui il P^{32} e lo I^{128} . Queste scoperte aprirono la via a cambiare il numero atomico di una sostanza con bombardamenti nucleari. Si trattava del vecchio sogno degli alchimisti di trasmutare gli elementi. Da un punto di vista pratico queste scoperte di nuovi isotopi radioattivi aprivano possibilita` mai sognate per il metodo dei traccianti inventato molto prima da G. Hevesy e F. Paneth.

E ora vengo finalmente alla storia del Tc. Uno dei miei compiti nel gruppo Fermi era di procurare i prodotti chimici di cui avevamo bisogno. A quell'epoca, 1934, almeno sotto certi aspetti il mondo era piu` semplice di oggi. Io portavo in tasca i fondi di cui avevo bisogno e andavo dai fornitori con una sporta e una lista della spesa. Il nostro fornitore di prodotti chimici era un originale e simpatico ex seminarista che amava le sue mnerci e quasi le collezionava. Si divertiva anche a parlarmi in Latino. Circa prodotti chimici se ne intendeva profondamewnte. Io invece allora non sapevo molta chimica e per cominciare gli chiesi una collezione di tutti gli elementi. Il Sig. Troccoli ne aveva molti e ne tiro` fuori un numero cospicuo dai suoi scaffali compreso rarita` come il Re, Cs, Ge, Ga ecc. Quando nel mio elenco arrivo` al Masurio, il nome allora usato per il 43, mi disse "Nunquam vidi". Al momento non feci particolare attenzione al fatto, per quanto notassi che aveva il compagno Re. Nel nostro lavoro neutronico bombardammo come e` noto anche l'U, ma non ci rendemmo conto della fissione.

Si era cosi giunti al 1935 e l'orizzonte politico si offuscava. Purtroppo giustamente cominciavamo ad allarmarci per il futuro prossimo al punto che il lavoro ne soffriva. In queste circostanze cominciammo a cercare di rafforzare le nostre

relazioni ~~is~~ con colleghi Americani, intraprendendo una serie di viaggi e soggiorni presso Università Americane.

nel novembre del 1935 ero alla Columbia University a New York e stavo compiendo li esperimenti sui neutroni lenti quando ricevetti l'annuncio che avevo vinto il concorso per la cattedra di fisica sperimentale qui a Palermo. Per quanto avessi seri dubbi sul futuro, con l'Italia impelagata nell'impresa Etiopica, accettai. Tornai in un transatlantico (il Rex o il Conte di Savoia) con mare tempestoso e con pochissimi passeggeri in massima parte volontari che andavano a combattere in Etiopia.

A Palermo trovai l'Istituto con un edificio nuovo, ma per il resto in cattivo stato. Gli apparecchi che c'erano risalivano per la massima parte alla fine del secolo scorso quando a Palermo c'erano stati Righi, Macaluso e altri valentuomini. La biblioteca era antiquatissima e l'officina altrettanto. D'altra parte pero` l'Amministrazione della Università e il Rettore Scaduto erano pieni di buona volonta`, e non solo a parole. Io li ricambiavo mostrando che intendevo fare ogni sforzo per far rifiorire la fisica a Palermo. Stabilimmo cosi` cordialissime relazioni e ho un ottimo ricordo di quei tempi e dei colleghi Palermitani.

Poco dopo arrivato a Palermo sposai la mia prima moglie, una signorina Tedesca Elfriede Spiro con cui ero fidanzato da tempo. Ella era sfuggita ai Nazi nel 1934 e aveva trovato in Italia lavoro e un'ospitalita` che la fece ben presto diventare Italiana di elezione. Questo era ai tempi precedenti alla scoperta del razzismo da parte di Mussolini e del Fascismo ufficiale.

Decisi che il mio primo compito a Palermo era di rinnovare l'insegnamento, metter su un adeguato laboratorio didattico, introdurre un po' di fisica moderna. Al piano di sopra dell'edificio della Fisica c'era l'Istituto di Mineralogia diretto dal Prof. Carlo Perrier. Siccome egli ebbe una parte importante nel lavoro del Tc, lo ricordero` brevemente. Era nato a Torino nel 1886 e aveva studiato chimica e mineralogia in quella Università. Dopo aver avuto vari posti governativi, nel 1927 aveva vinto un concorso universitario ed era andato a Messina e poi a Palermo. Perrier era un gentiluomo Piemontese fino alle ossa. In politica era Giolittiano e mal tollerava il

fascismo che disprezzava e che era convinto avrebbe rovinato l'Italia. Era scapolo e cio' unito all'antifascismo abbastanza palese non gli aveva facilitato la carriera e la vita. Piu' tardi, durante la guerra fu trasferito a Genova e mori' li nel 1948. Egli era un ottimo chimico analista di tradizione classica, un cristallografo distinto e al di fuori della scienza una persona colta, equilibrata e di buon senso. Presto divenimmo amici sinceri, veramente affezionati.

A Palermo io volevo far qualcosa oltre che insegnare la fisica a futuri ingegneri e volevo far partire qualche ricerca interessante, ma dovevo fare i conti con i mezzi disponibili. A Roma ero diventato un discreto radiochimico ed era naturale per me di cercare di continuare in quella direzione tanto piu che la radiochimica di quei tempi richiedeva abbastanza pochi mezzi. Per questo programma pero' occorreva procurarsi sostanze radioattive da studiare. Per questo speravo di poter avere qualche aiuto dal nuovo ciclotrone di Berkeley.

Nella mia visita americana del 1935 avevo avuto occasione di apprezzarne la potenza. Ero ad Ann Arbor nel Michigan con Fermi ed egli aveva ricevuto una lettera da Lawrence l'inventore e il "padrone" del ciclotrone in cui gli aveva detto di aver ottenuto millicuries di Na radioattivo. Fermi, un po' scettico credette che Lawrence si fosse sbagliato. Lawrence era conosciuto come una persona entusiasta, gran reclamista del ciclotrone e che aveva fatto anche notori errori di fisica. Fermi gli scrisse come se Lawrence avesse avuto un lapsus calami e intendesse parlare di microcurie invece che di millicuries. Alcuni giorni dopo giunse la risposta di Lawrence: una lettera che conteneva un millicurie di radiosodio come verificammo misurandolo. Anni dopo quando ero al Radiation Laboratory da Lawrence e conoscevo bene l'ambiente mi potei immaginare le scene che la risposta di Fermi alla prima lettera deve aver prodotto, ma non ho mai stuzzicato questo argomento.

In conclusione mia moglie e io decidemmo di andare l'estate del '36 in America. Lei aspettava un bambino e pensavamo che negli anni successivi sarebbe stata meno mobile. Pensammo: "Andiamo a vedere le meraviglie del West dell'America finche' possiamo" e in

effetti le vedemmo veramente. A Berkeley mi fermai un po' a studiare il ciclotrone e a far conoscenza con i fisici locali. Notai che in un mucchio di rottami metallici di scarto da recuperare, c'erano dei pezzi del ciclotrone che erano stati intensamente bombardati con deutoni. Questi pezzi metallici erano fortemente radioattivi e contenevano isotopi a vita lunga che sarebbero stati adatti per il mio lavoro a Palermo.

Chiesi a Lawrence il permesso di prenderne alcuni e in particolare una lamina di Mo parte del deflettore del raggio deutonico che era stata letteralmente mangiata dalla radiazione. Lawrence sempre generoso nell'aiutare altri scienziati con i prodotti del ciclotrone, acconsentì immediatamente. Così quando tornai a Palermo nel settembre del '36 avevo in valigia oltre ai semi di cactus per il botanico Montemartini e altre cose del genere, dei bei pezzi del deflettore del ciclotrone. Allora nessuno si curava ufficialmente delle precauzioni contro la radiazione, ma devo ne conoscevamo i pericoli e le dosi di tolleranza prescritte (molto più alte di quelle di oggi) e stavamo attenti a quello che facevamo.

Al mio ritorno cominciai a lavorare i materiali che avevo portato con me. L'attività più prominente la riconobbi subito. Era P^{32} . Il ciclotrone era stato usato a produrre quell'isotopo a scopi medici e il deflettore ne era coperto. Decisi allora che il suo miglior uso sarebbe stato come tracciante. Conoscevo il Professore di fisiologia, Camillo Artom e gli spiegai come usare i traccianti e le loro possibilità. Si ricordi che nel 1936 queste erano novità. Artom riconobbe subito che problemi sul metabolismo dei grassi che stava studiando avrebbero avuto un impulso immenso dalla nuova tecnica e pubblicammo assieme e con Sarzana una serie di lavori al soggetto. Egli e i suoi naturalmente fecero la parte biochimica e noi eseguimmo tutte le misure radioattive.

I pezzi del metallo del ciclotrone contenevano però anche altre sostanze interessanti. Li trattai più o meno come se fossero un minerale da analizzare e scoprimmo altri isotopi a vita lunga (Zn^{65}, Co^{60PT}). Il secondo è il ben noto Co delle bombe a Co, ma non entrerò in dettagli.

Poiche` il deflettore era di Mo di numero atomico 42, ed era stato bombardato con deutoni e neutroni c'era da aspettarsi che contenesse isotopi dell'elemento di numero atomico 43, formati da una reazione (d,n) o (d,p) seguita da una disintegrazione beta oppure da altre reazioni possibili. Il problema era di provare la presenza del 43. A questo scopo si doveva provare che c'era una radioattivita` che non poteva esser dovuta ad alcun elemento noto e poi determinarne tutte le proprieta` chimiche e radioattive possibili. La parte negativa era meno difficile di quanto possa sembrare. Per il resto proposi a Perrier di collaborare. Le sue superiori abilita` chimiche ci sarebbero state di grande aiuto.

In qualche mese di lavoro intenso trovammo il modo di separare la nostra radioattivita` da tutti gli altri elementi chimici. La separazione piu` interessante era quella dal Mo perche` i bersagli con cui si prepara il 43 sono di Mo e quindi esso va separato necessariamente da enormi quantita` di Mo. La separazione piu` difficile risulto` quella dal Re che e` assai simile chimicamente al 43. Tutto questo lavoro naturalmente fu fatto alla scala dei traccianti, senza un trascinatore isotopico per la buona ragione che un tale trascinatore non esisteva. Le quantita` di sostanza che avevamo erano inferiori ai nanogrammi e quindi completamente invisibili. Al principio del 1937 avevamo finito il lavoro che stabiliva in modo solido le principali proprieta` chimiche del 43.

Perrier e io decidemmo di aspettare di dare un nome al nuovo elemento. Avevamo varie ragioni per cio`. Volevamo evitare una polemica o una disputa di priorita` con i Noddack che avevano annunciato la scoperta del 43 circa 10 anni prima e in un accesso di patriottismo l'avevano chiamato masurio. Allo stesso tempo essi avevano veramente scoperto il renio e i due nomi stavano per i confini orientali e occidentali della Germania. Era chiaro che un attacco ai confini orientali avrebbe provocato ostilita`..... Sapevamo anche che il nostro lavoro era solido e che una volta pubblicato, il tempo avrebbe lavorato in nostro favore evitandoci alla fine una sgradevole polemica. In ogni modo andai a Friburgo dove stavano i Noddack per parlare con loro e avere una

impressione diretta del loro lavoro. Hevesy mi aveva scritto che mentre il lavoro sul Re era ineccepibile, quello sul Ma, che lui conosceva, era a dir poco assai dubbio. In ogni modo volevo vedere con gli occhi miei. A Friburgo basti dire che quando chiesi ai Noddack di vedere le lastre su cui avevano registrato i loro spettri di raggi X mi risposero che per uno sfortunato accidente esse si erano rotte. Non mi fu data la ragione per cui non potevano essere ripetute. Dopo un giorno di discussione con i Noddack mi convinsi che il meglio che potevo dire del loro lavoro era che si illudevano. Fui però sorpreso quando alcune settimane più tardi vidi arrivare i Noddack a Palermo con una coda di assistenti. Tanto per la storia della scoperta del Tc. Aggiungerò ora qualche cosa sulla storia successiva.

Nel 1938 Perrier e io seguitammo a lavorare su materiale speditoci da Berkeley. Avevo lì un caro amico, Lorenzo Emo Capodilista che stava al Radiation Laboratory e ogni tanto mi mandava pezzetti di ciclotrone (sempre col permesso di Lawrence) mettendoli in lettere di cui io misuravo la radioattività prima di aprirle. Nel 1938 però non c'era la posta aerea con la California e le lettere per via mare (per vero non molto più lente delle odierne aeree) non permettevano lo studio di isotopi a vita breve. L'unico rimedio era andare a Berkeley e lavorare sul posto. Così nel luglio del 1938 presi un piroscafo con un biglietto di andata e ritorno pensando di tornare in autunno. "Contrari ai voti poi furono i successi" e ritornai in Italia solo 9 anni dopo, nel 1947.

All'arrivo a Berkeley misi su una semplice camera di ionizzazione accurata e versatile, perché non mi piacevano i metodi di misura usati lì. Essendo sul posto non era difficile poter bombardare col ciclotrone ciò che uno voleva, almeno per pochi minuti. I metodi di separazione sviluppati a Palermo erano rapidi ed efficienti sì che in breve potei cominciare esperimenti sugli isotopi a vita corta. Incontrai a quel tempo al Faculty Club della Università un giovane assistente di chimica, G. T. Seaborg che sembrava desideroso di associarsi al mio lavoro e ben presto trovammo un isotopo del Tc con una vita di 6 ore. Notammo che era il prodotto di decadimento di un Mo di 66 ore e studiando

gli elettroni e raggi gamma emessi dal Tc ci persuademmo che essi dovevano provenire da una transizione isomerica, ossia tra due stati dello stesso isotopo.

Isomeri nucleari erano allora quasi una novita` e erano al centro dell'interesse. Se ne conoscevano solo 3 o 4 esempi e c'era assai incertezza su che cosa potesse inibire cosi` fortemente le transizioni. C. Weizsaecker suggeri` che fosse la differenza di momento angolare tra i livelli che permetteva solo radiazioni di multipoli elevati e quindi fortemente proibite. Se cio` era corretto ci dovevano essere forti righe di elettroni di conversione interna. Suggestii allora a due studenti che stavano finendo le loro tesi, Kalbfell e Helmholtz, di cercarli ed essi li trovarono. La misura dell'energia degli elettroni di conversione permise una volta di piu` di confermare che essi provenivano dall'elemento 43, perche` gli elettroni di conversione permettevano di misurare i livelli di raggi X.

Nel 1939 Hahn e Strassmann poco dopo la loro scoperta della fissione nucleare trovarono che il MO^{99} era uno dei prodotti abbondanti della fissione e C.S. Wu, una mia studentessa Cinese che dopo e` diventata celebre per le sue ricerche sui raggi beta e sulla parita`, e e` perfino diventata donna dell'anno 1981 in Italia, e io trovammo il Tc^{99} tra i prodotti di fissione.

Nel 1939 tuttavia mi volsi ad altre ricerche tra cui la scoperta dell'At e piu` tardi ai lavori sul Pu.

Il battesimo del 43 doveva aspettare fino al 1948. Undici anni dopo la scoperta, Paneth attraverso l'Unione Internazionale di Chimica suggeri` che ormai era tempo di dargli un nome poiche` quello di masurio era ingiustificato. Io desideravo un nome che ricordasse che il tecnezio era il primo elemento artificiale e mi rivolsi a un professore di Greco che consulto` un dizionario e poi suggeri` "tecnezio". Dopo la guerra potevo di nuovo comunicare con Perrier che immediatamente approvo` il nome suggerito. Lo proponemmo alla Unione Internazionale di Chimica e essa lo sanziono` nel 1949. Il nome e` ormai universalmente usato.

Le grandi quantita` di Tc formate nei reattori nucleari e l'esistenza di isotopi a vita lunghissima (200000 anni) hanno

reso possibile di accumularne quantità ingenti. Al presente se uno volesse potrebbe averne molti chili e forse tonnellate. La sua produzione come ordine di grandezza è pari a quella del Pu. Con quantità macroscopiche è stato possibile osservare lo spettro ottico e sviluppare la chimica in gran dettaglio. Quest'ultima ha confermato pienamente i risultati di Perrier e miei il che mi è stato particolarmente gradito perché non è sempre semplice passare dalla scala dei traccianti a quella macroscopica.

La conoscenza dello spettro ottico ha portato ad una sorpresa. L'astronomo P. Merrill e i suoi colleghi di Mount Wilson hanno trovato intense linee spettrali del Tc in certe stelle dette stelle S. Si sa che gli isotopi a vita più lunga del Tc hanno vita di qualche milione di anni, un tempo assai corto su scala stellare. Come il Tc possa arrivare dagli stati profondi delle stelle dove solo si può formare alla superficie in tempi così corti è uno dei problemi dell'astrofisica.

L'applicazione medica del Tc cominciata solo negli anni 60 è finora di gran lunga la più importante. Peraltro non mi dilungo su di essa perché sarebbe presuntuoso e superfluo dato che in proposito ovviamente ne sapete più di me e dato il tema del nostro convegno.

Ma mi ha frustato la