

## APPARECCHIANDO LA TAVOLA: L'ORDINE DEGLI ELEMENTI

Nota di FABIO PARMEGGIANI (\*)

(Adunanza del 7 aprile 2022)

SUNTO. – La tavola periodica degli elementi chimici, pubblicata nel 1869 da Dmitri Mendeleev, è in realtà il traguardo di un viaggio durato tre millenni, le cui tappe più importanti saranno qui esaminate e brevemente discusse. A questo viaggio, spinto principalmente dall'innata curiosità di scienziati e filosofi naturali di comprendere di cosa è costituito il mondo che ci circonda, hanno contribuito le più grandi menti della storia della filosofia naturale e della chimica, da Empedocle, a Priestley, a Lavoisier, a Davy, ognuno dei quali ha contribuito con un tassello essenziale per la soluzione di questo maestoso rompicapo da parte di Mendeleev. Nonostante costituisca una pietra miliare della chimica ed uno dei più grandi trionfi della conoscenza scientifica, la tavola di Mendeleev è in continua evoluzione ed è ancora oggi uno degli strumenti più utili e versatili per la comprensione e la razionalizzazione di moltissimi fenomeni chimico-fisici.

\*\*\*

ABSTRACT. – The periodic table of the chemical elements, published in 1869 by Dmitri Mendeleev, is actually the destination of an exciting journey that lasted over 3000 years, which will be broken down into key steps and briefly discussed herein. To this journey, driven mainly by the innate curiosity of scientists and philosophers to understand the structure and composition of the world around us, the greatest minds of chemistry and natural philosophy, from Empedocles, to Priestley, to Lavoisier, to Davy, have contributed with essential individual pieces that combined into the solution of such a majestic jigsaw puzzle by Mendeleev. Although the periodic table is a milestone of chemistry and one of the greatest triumphs of scientific knowledge, it is continuously evolving and it is still nowadays one of the most useful and versatile tools for the understanding and rationalizing a broad range of chemical and physical phenomena.

---

(\*) Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta", Politecnico di Milano, Italy. E-mail: fabio.parmeggiani@polimi.it

## 1. INTRODUZIONE

Da cosa è costituito il mondo che ci circonda? Questo interrogativo ha tolto il sonno a scienziati e filosofi naturali di tutte le epoche, ne ha condotti diversi a fama e gloria eterna, molti alla morte, ed alcuni perfino alla pazzia. La risposta a questa domanda rappresenta un viaggio attraverso l'evoluzione del pensiero scientifico e filosofico dell'uomo, un viaggio durato oltre tre millenni e che ancora può considerarsi non concluso.

## 2. LA FILOSOFIA NATURALE DEGLI ANTICHI GRECI

Una rassegna dell'evoluzione del pensiero dell'uomo non può che iniziare dalla culla della civiltà occidentale, l'Antica Grecia. Segnatamente, è opportuno iniziare il racconto nella Magna Grecia, ad Akragas, l'odierna Agrigento, dove ha i natali il filosofo **Empedocle** (495-430 a.C.). Empedocle è l'autore della più antica dimostrazione chimica di cui abbiamo testimonianza scritta, nota come l'esperimento della *clepsydra*. La *clepsydra* era uno strumento utilizzato per trasportare piccoli volumi di liquido, con un funzionamento simile alle moderne pipette da laboratorio chimico, con un'apertura stretta ad una estremità, e una più larga all'estremità opposta, che viene immersa nel liquido:

*As when a little girl plays with a clepsydra of gleaming bronze, as long as ever the opening of the pipe is by her pretty fingers stopped and closed, and plunged within the yielding mass of silvery water, can the liquid no more get in the vessel; but the air's own weight keeps it in check, until the child at last uncovers and sets free the air, when the water's bulk gets in as air gives way.*(1)

Finché le dita tappano l'apertura superiore, l'acqua non può entrare nel contenitore, e di conseguenza i livelli del liquido all'esterno e all'interno si assestano a quote diverse. Rimuovendo le dita dall'apertura superiore, l'acqua riesce a fluire all'interno spostando un volume equivalente di *qualcosa*, portando i due livelli ad equalizzarsi. Questo *qualcosa* è l'aria. Empedocle con questa semplice analogia riporta la prima prova pratica del fatto che l'aria atmosferica sia a tutti gli effetti costituita da materia. Non la si vede né la si percepisce con

i sensi, ma è indubbiamente tale, occupa spazio ed è in grado di opporsi al movimento dell'acqua. Nonostante il dibattito sul fatto che si tratti del resoconto di un vero e proprio esperimento oppure soltanto di una metafora per esemplificare il concetto,(2) in questo frammento è presente la più antica testimonianza scritta di questa osservazione scientifica.

Sulla base di questa e molte altre osservazioni sperimentali della realtà, Empedocle formula la prima teoria che tenta di razionalizzare la composizione della materia, ipotizzando che tutto ciò che ci circonda sia costituito da una combinazione di **quattro elementi** (o *radici*) fondamentali:

- l'**aria**, come da lui stesso dimostrato, componente indispensabile per la vita e per i processi di combustione e respirazione, responsabile della leggerezza e della vaporizzabilità dei corpi;
- l'**acqua**, anch'essa indispensabile alla vita, presente in molte forme dai mari alla pioggia, alle nuvole, ai fluidi biologici, ed è l'elemento che conferisce fluidità o carattere liquido ai corpi;
- la **terra**, di cui sono costituiti non solo il suolo coltivabile, i minerali e le rocce, ma anche in senso generale tutto ciò che è compatto, denso e solido;
- il **fuoco**, il più affascinante ma anche il più temibile, in grado di mediare trasformazioni di enorme utilità come la metallurgia e la cottura del cibo, ma anche di causare terribili danni e distruzione, è il costituente che rende i corpi combustibili o in grado di liberare energia come luce e calore.

Empedocle propone che tutti i corpi fisici siano originati dalla combinazione di questi quattro principi in proporzione variabile, come esemplificato da un blocco di legno che brucia, il quale, durante la combustione, libera fiamme, luce e calore (fuoco), fumo e vapori (aria), gocce di liquidi quali linfa e resina (acqua) e cenere (terra). Per quanto ci possa sembrare strano in un'ottica moderna, per circa due millenni questa è stata una delle teorie principali che ha guidato l'interpretazione di tutti i fenomeni chimico-fisici.

Uno dei motivi del grande e duraturo successo di questa teoria, fu il fatto che venne accolta e fatta propria da uno dei più grandi pensatori e filosofi di tutti i tempi: **Aristotele** (384-322 a.C.). Quest'ultimo, oltre ad aggiungere un quinto elemento, l'*etere*, di cui però riteneva essere costituiti soltanto i corpi celesti immutabili, razionalizza ulteriormente la visione dei quattro elementi materiali,

legandoli tra loro attraverso due coppie di *qualità* comuni e opposte: caldo/freddo e umido/secco.

*The elementary qualities are four, and any four terms can be combined in six couples. Contraries, however, refuse to be coupled: for it is impossible for the same thing to be hot and cold, or moist and dry. Hence it is evident that the 'couplings' of the elementary qualities will be four: hot with dry and hot with moist, and again cold with dry and cold with moist. And these four couples have attached themselves to the apparently 'simple' bodies (Fire, Air, Water, and Earth) in a manner consonant with theory. For Fire is hot and dry, whereas Air is hot and moist (Air being a sort of aqueous vapour); and Water is cold and moist, while Earth is cold and dry. [...] And, further, the members of either pair are contrary to those of the other, Water being contrary to Fire and Earth to Air; for the qualities constituting Water and Earth are contrary to those that constitute Fire and Air. (3)*

Questi aspetti vennero spesso rappresentati in forma schematica tramite una semplice coppia di quadrati uno inscritto nell'altro (Fig. 1a) oppure in maniera molto più elaborata, come per esempio nel frontespizio dell'edizione del 1690 dell'*Ars Combinatoria* di Leibniz (Fig. 1b).

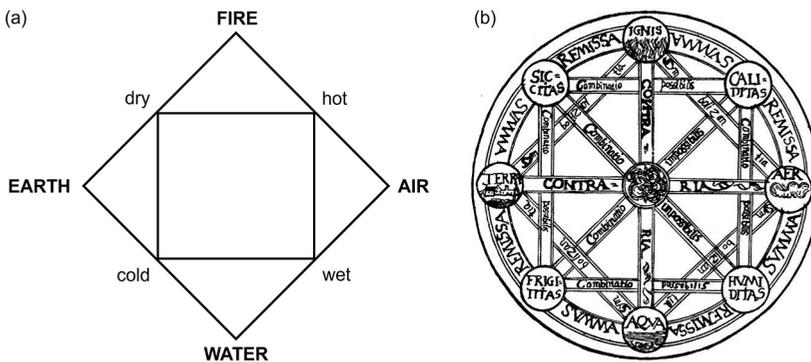


Fig. 1. Rappresentazioni grafiche della teoria dei quattro elementi rivista da Aristotele: (a) schema tipico semplificato; (b) versione più elaborata, tratta dal frontespizio dell'edizione del 1690 dell'*Ars Combinatoria* di Leibniz.

In un certo senso, questo tipo di diagramma si può assimilare alla forma primordiale della tavola periodica: una rappresentazione grafica degli elementi fondamentali che costituiscono la materia, concepita in modo tale da evidenziarne le relazioni e le proprietà.

### 3. LA TRADIZIONE ALCHEMICA

Sarebbe un errore, e profondamente ingiusto, considerare l'Antica Grecia come la prima e unica culla della scienza primordiale che ha portato alla chimica moderna. In diverse aree geografiche e culturali, prevalentemente Cina, India, Nord Africa e soprattutto il Medio Oriente, anche ben prima dello sviluppo della filosofia naturale greca, presero vita diverse teorie sulla struttura della materia. Questi studi si sono evoluti in un complesso e sofisticatissimo sistema filosofico, religioso, mistico e protoscientifico che oggi è noto con il nome di *alchimia*. Il termine, analogo in molte lingue moderne, deriva dall'arabo *al-kīmīyā*, la cui esatta etimologia è dibattuta: *al* è l'articolo (presente anche in molti termini chimici di origine araba quali *alcalino* o *alambiccico*), mentre il nome è secondo alcuni derivato dal greco *khēmeía*, che significa 'fondere' o 'colare insieme', oppure dall'egiziano *kēme*, la 'terra nera' fertile e aurifera nei pressi del Nilo, oppure ancora dal cinese antico *kim-ya*, 'succo per produrre l'oro'.(4)

In ogni caso, l'alchimia può essere definita come lo studio sia scientifico che filosofico delle trasformazioni della materia, ma il fine ultimo di questa disciplina era la purificazione, cioè il perfezionamento, non solo della materia ma anche dell'uomo: dalla trasmutazione dei metalli vili in oro (ritenuto simbolo di perfezione perché incorruttibile) alla comprensione del legame tra vita e morte e l'ottenimento di un elisir in grado di curare qualunque malattia e garantire la vita eterna (perfezione dell'uomo, con il ritorno ad uno stato di grazia perduto con il peccato originale). In particolare, soprattutto nella tradizione alchemica europea, questi obiettivi si condensano nella ricerca di un misterioso artefatto noto come *pietra filosofale*, ottenuta al termine di un complesso procedimento costituito da numerosi stadi, detto *Grande Opera*. Naturalmente non esiste alcuna evidenza documentale del fatto che tale obiettivo sia mai stato raggiunto o che questo preparato sia mai effettivamente esistito, ma la disperata e impavida ricerca degli alchimisti, costata spesso anche orribili ferite, incendi, esplosioni e gravi avvelenamenti acuti e cronici, ha portato allo sviluppo e al perfezionamento di una enorme quantità di processi e prodotti di importanza tecnologica e sociale in uso ancora oggi quasi immutati. Le tecniche di distillazione, la produzione di saponi, profumi, inchiostri, adesivi, la colorazione del vetro e delle ceramiche, l'invenzione della polvere da sparo sono solo alcuni esempi di tecnologie perfezionate dagli alchimisti.

Ed è proprio alla ricerca della misteriosa pietra filosofale che un alchimista si imbatte in una scoperta rivoluzionaria nel contesto dello sviluppo della chimica moderna. Nel 1669, ad Amburgo, **Hennig Brand** (1630-c.1692), perseguiva la ricerca della misteriosa pietra basandosi sulla cosiddetta analogia del *microcosmo* (secondo la quale l'universo, o macrocosmo, si riflette in struttura e composizione nell'uomo, detto microcosmo) cercando di impiegare come materiale di partenza un fluido dal colore dorato derivato dal corpo umano, che sicuramente doveva racchiudere il segreto della trasmutazione in oro: l'urina. Riscaldando fortemente in una storta una miscela di sabbia e carbone con dell'urina concentrata e fermentata, improvvisamente osserva la condensazione di un materiale ceroso che si incendia spontaneamente a contatto con l'aria esterna, bruciando con una fiamma bianca eccezionalmente luminosa. Inoltre, se viene raccolto sott'acqua al di fuori del contatto con l'aria, questo materiale emana un debole ma continuo bagliore verdastro quasi sovrannaturale.

La sostanza non ha alcuna delle proprietà attese della pietra filosofale, ma di certo incuriosisce ed impressiona il suo scopritore, che decide di chiamarla *fosforo*, dal greco 'portatore di luce', e di custodire gelosamente il segreto di come produrla. Brand però non si rende conto di aver scoperto per la prima volta un elemento nel senso moderno del termine. A parte una decina di metalli (quali l'oro, il ferro e lo stagno) e pochissimi non-metalli (quali zolfo, carbonio e arsenico), noti già dall'antichità, il fosforo è il primo vero e proprio elemento chimico scoperto in tempi moderni. Il momento è immortalato meravigliosamente dal pittore inglese Joseph Wright of Derby, nel celebre dipinto dal titolo *The Alchymist, in Search of the Philosopher's Stone, Discovers Phosphorus, and prays for the successful Conclusion of his operation, as was the custom of the Ancient Chymical Astrologers* (Fig. 2). Per quanto il titolo non sia tra i più concisi, illustra perfettamente questa pietra miliare della storia della scienza.

Uno degli aspetti più critici della disciplina alchemica era la necessità di mantenere notevole riserbo sulle proprie scoperte, o addirittura di mantenere completamente nascosto il proprio interesse in questo ambito (come fece ad esempio Isaac Newton), essenzialmente per due motivi. Prima di tutto il perseguimento delle arti alchemiche era condannato apertamente dalla Chiesa Cattolica fin dal 1317, quando Papa Giovanni XXII, con la decretale *Spondent pariter*, vieta le pratiche dell'alchimia metallurgica, cioè la falsificazione dei metalli a scopo fraudolento:

*Alchimiae hic prohibentur, et puniuntur facientes et fieri procurantes. [...] Spondent quas non exhibent divitias, pauperes alchimistae, pariter qui se sapientes existimant in foveam incidunt quam fecerunt. [...] Hac animadversione percelli iubemus, ut ipsorum bona deferantur carceri, ipsique perpetuo sint infames.*(5)

*(Le alchimie sono qui proibite e coloro che le praticano o le fanno praticare sono puniti. [...] Poveri alchimisti, promettono ricchezze che non potranno presentarsi, e similmente coloro che si ritengono sapienti nell'arte, cadranno nella fossa che loro stessi si sono scavati. [...] Con questo decreto ordiniamo che i loro beni vengano confiscati e loro stessi bollati di infamia perpetua.)*



Fig. 2. La scoperta del fosforo, il primo elemento chimico moderno: (a) Hennig Brand, dipinto da Joseph Wright of Derby; (b) dimostrazione della combustione dell'elemento, che illustra la brillante luce bianca da essa emanata.

In generale, la capacità di trasmutare una specie in un'altra era considerata una violazione di una legge naturale, limite invalicabile dal punto di vista fisico, ma anche ontologico e teologico, essendo in qualche modo un'alterazione dell'equilibrio divino, e pertanto gli sforzi degli alchimisti sarebbero stati sicuramente vani (e fraudolenti in caso di successo), potendo produrre al massimo una imitazione di scarso valore dell'oggetto desiderato. Inoltre, la frequente associazione dell'alchimia all'occultismo, alle arti oscure e alla stregoneria non contribuiva certo a dipingere un ritratto positivo dei praticanti di questa disciplina agli occhi della Chiesa. La condanna delle arti alchemiche per limitare le frodi fu anche decretata a livello legale in vari

paesi, per esempio in Inghilterra con l'*Act against multiplication* promulgato da Enrico IV nel 1404:

*None from hereafter shall use to multiply gold or silver, or use the craft of multiplication; and if any the same do, they incur the pain of felony.*

Inoltre, l'altra motivazione forte a mantenere segrete le proprie ricerche è legata alla natura dei fenomeni investigati: l'abilità di produrre materiali preziosi o un elisir di lunga vita avrebbe conferito enorme potere e ricchezza allo scopritore, il quale non avrebbe certo divulgato il proprio segreto gratuitamente ed a chiunque. Pertanto, era indispensabile utilizzare un linguaggio fortemente simbolico e codificato, non solo tramite espressioni e fraseggi oscuri e criptici, ma spesso anche tramite immagini allegoriche basate su animali, mostri o corpi celesti, in modo da proteggere le informazioni contenute nei testi e renderle inaccessibili ai non iniziati. Questa pratica rende estremamente difficile decifrare le reali informazioni contenute nei numerosissimi testi alchemici tramandati nei secoli, ed ancora oggi il significato di molti simboli ed illustrazioni è ancora assai dibattuto.

#### 4. IL SUPERAMENTO DELL'ALCHIMIA

Il primo passo verso il superamento dei canoni di misticismo e di segretezza dell'alchimia si deve al facoltoso filosofo naturale, fisico e inventore irlandese **Robert Boyle** (1627-1691). Boyle si appassiona fin da giovane alla ricerca scientifica, e al termine dei suoi studi, dopo la morte del padre, che gli lascia una consistente eredità, si dedica a tempo pieno ai propri studi scientifici non solo nell'ambito della fisica ma anche dell'alchimia.

Nel 1661 Boyle pubblica (in realtà dietro incoraggiamento da parte di alcuni amici, come si legge nella prefazione) un libro destinato a cambiare l'impostazione della scienza negli anni a venire, intitolata *The Sceptical Chymist*. L'opera è strutturata in forma di dialogo, moderato da un narratore, tra quattro personaggi: Temistio, che supporta il sistema aristotelico dei quattro elementi, Filopono, che sostiene la visione paracelsiana della iatrochimica basata su sale, zolfo e mercurio come elementi fondamentali, Eleuterio, un osservatore interessato, e Carneade, che rappresenta l'autore, non intento a supportare una spe-

cifica teoria, ma piuttosto a fare osservazioni e ragionamenti basati sulle evidenze sperimentali. Oltre al superamento della parola *alchimista*, sostituita forse per la prima volta dalla parola *chymist*, embrione dell'attuale *chimico*, aspetto sicuramente non marginale, Boyle utilizza l'aggettivo *scettico*, per sottolineare il fatto che lo scopo dell'opera non è tanto quello di proporre un nuovo sistema migliore, ma prevalentemente quello di evidenziare alcuni paradossi ed incongruenze sperimentali che necessariamente richiedono una revisione ed un perfezionamento dell'impianto teorico alla base della chimica.

Sebbene il testo non sia di facilissima lettura, Boyle qui ha tentato al meglio delle proprie capacità di invertire la tendenza mistico-filosofica degli alchimisti e di rendere il contenuto il più possibile accessibile a tutti. Prima di tutto sceglie di scrivere in inglese comune e non in latino o altre lingue dotte, evita accuratamente il simbolismo astrologico e mistico (che condanna apertamente), sottolinea l'importanza di sistematizzare una nomenclatura per le sostanze, ed inoltre cerca di esplicitare ovunque necessario tutti i dettagli sperimentali per consentire la riproduzione delle procedure.

*For in such speculative enquiries, where the naked knowledge of the truth is the thing principally aim'd at, what does he teach me worth thanks that does not, if he can, make his notion intelligible to me, but by mystical termes, and ambiguous phrases darkens what he should clear up; and makes me add the trouble of guessing at the sence of what he equivocally expresses, to that of examining the truth of what he seems to deliver.(6)*

Inoltre, è importante notare che in una delle proposizioni di Boyle, compare una delle prime definizioni di elemento:

*Propos. IV. It may likewise be granted, that those distinct substances, which concretes generally either afford or are made up of, may without very much inconvenience be call'd the elements or principles of them.(7)*

Il concetto di Boyle di elementi è ulteriormente chiarito così:

*Those primitive and simple bodies of which the mixt ones are said to be composed, and into which they are ultimately resolved.(8)*

Sebbene la visione di Boyle fosse ancora sostanzialmente diversa dalla chimica dei giorni nostri, è importante riconoscergli l'introduzio-

ne di un approccio moderno e innovativo che ha avviato una profonda rivoluzione del pensiero chimico, spesso accomunata a quelle portate da Copernico nell'astronomia, da Vesalio nell'anatomia e ovviamente da Newton nella matematica e nella fisica, contribuendo a segnare il passaggio tra l'età oscura del Medioevo a quella della ragione e dell'Illuminismo.

## 5. DALL'ARIA AI DIVERSI TIPI DI ARIA

Ormai nel pieno del XVIII secolo, sorprendentemente, la teoria dei quattro elementi è ancora fortemente radicata. I primi indizi dal punto di vista sperimentale che portarono al suo collasso furono raccolti da uno studio più attento del più inconsistente dei quattro: l'aria, o meglio, dei *diversi tipi di aria*.

Nel 1754 un giovane studente di medicina scozzese, **Joseph Black** (1728-1799) pubblica un interessante studio sulle proprietà di una sostanza allo stato gassoso prodotta dalla reazione degli acidi con materiali calcarei quale il marmo (carbonato di calcio) o la magnesia bianca (carbonato di magnesio). In questo trattato, intitolato *Experiments upon magnesia alba, quicklime and some other alkaline substances*, Black dà alla sostanza il nome di *aria fissa*, perché in qualche modo intrappolata nel solido, da cui si può liberare per contatto con un acido e che si può riassorbire in una soluzione alcalina.

*To this I have given the name of fixed air, and perhaps very improperly; but I thought it better to use a word already familiar in philosophy, than to invent a new name, before we be more fully acquainted with the nature and proper ties of this substance, which will probably be the subject of my further inquiry.*(9)

Le proprietà di questo gas, oggi noto come anidride carbonica o diossido di carbonio, sono in effetti molto differenti dall'aria normale, ha una densità molto maggiore ed è totalmente incapace di supportare la combustione e la respirazione.

Analogamente, un'altra sostanza allo stato gassoso viene esaminata e descritta dettagliatamente nel 1766 da **Henry Cavendish** (1731-1810), uno dei più riservati e facoltosi scienziati di tutti i tempi. La produzione di questa aria, da metalli quali zinco e ferro per trattamento con un acido minerale, era nota già agli alchimisti, ma a Cavendish si

deve un attento studio delle sue proprietà, in particolare la sua bassissima densità e soprattutto l'infiammabilità:

*I know of only three metallic substances, namely, zinc, iron and tin, that generate inflammable air by solution in acids. [...] It has been observed by others, that, when a piece of lighted paper is applied to the mouth of a bottle containing a mixture of inflammable and common air, the air takes fire and goes off with an explosion. [...] It appears from these experiments, that this air, like other inflammable substances, cannot burn without the assistance of common air.*(10)

Per questo motivo, Cavendish la battezza *aria infiammabile*, e ne studia in modo accurato e quantitativo la stechiometria della combustione e il prodotto che si genera:

*It appeared, that when inflammable and common air are exploded in a proper proportion, almost all the inflammable air, and near one-fifth of the common air, lose their elasticity, and are condensed into dew. And by this experiment it appears that this dew is plain water.*(11)

È evidente l'attrito con la teoria dei quattro elementi: si tratta di un tipo di aria totalmente diverso da quella atmosferica, che richiede la presenza dell'aria normale per la sua combustione, libera fuoco e produce solo acqua pura. Anche questa sostanza, infatti, come il fosforo di Brand, si rivelerà essere un vero e proprio elemento, a cui pochi anni dopo verrà assegnato il nome *idrogeno*, dal greco 'generatore di acqua'.

Ma ben più tipi di aria stavano per venire alla luce, soprattutto grazie all'opera di uno dei più prolifici degli sperimentatori chimici dell'epoca: **Joseph Priestley** (1733-1804). Nonostante la sua formazione in lingue, teologia e filosofia, e la sua occupazione primaria come ministro della Chiesa ed educatore, si avvicina alla scienza sperimentale da autodidatta e con grande successo. Si dedica molto assiduamente alla preparazione e caratterizzazione di sostanze allo stato gassoso, per le quali affina o inventa le tecniche di raccolta (idropneumatica e idrargiopneumatica) usate ancora nei nostri giorni, e nella monumentale opera *Experiments and observations on different kinds of air* (1774-1777) illustra i risultati di una lunga serie di esperimenti sull'argomento. Sottoponendo diversi corpi minerali e organici all'azione del riscaldamento o degli acidi identifica ben nove diversi gas (tra cui l'ammoniaca, il diossido di zolfo e diversi ossidi di azoto) e ne descrive dettagliatamente le proprietà.

Il più importante dei gas isolati da Priestley, ai fini di questo resoconto, è senza dubbio quello ottenuto dal riscaldamento di una sostanza minerale nota come *calce rossa di mercurio*, impiegata in medicina per il trattamento delle malattie veneree. Nel suo esperimento più celebre, che risale al 1° agosto 1774, pone questo solido all'interno di una storta di vetro, lo riscalda dall'esterno concentrando la luce solare con una lente ed osserva che la sua decomposizione produce solo mercurio puro ed una sostanza allo stato gassoso. Priestley la raccoglie su acqua e, facendo molteplici prove, rimane molto affascinato dalle sue proprietà di questa nuova aria, che sembra essere una versione speciale e potenziata dell'aria atmosferica. Descrive, per esempio, la combustione più viva e brillante dei corpi combustibili esposti ad essa:

*A bit of red hot wood crackled and burned with a prodigious rapidity, exhibiting an appearance something like that of iron glowing with a white heat, and throwing out sparks in all directions.*(12)

*But what surprized me more than I can well express, was, that a candle burned in this air with a remarkably vigorous flame, [...] I was utterly at a loss how to account for it.*(13)

Soprattutto, è profondamente colpito dal fatto che questo gas sia in grado di supportare anche la respirazione molto meglio dell'aria normale:

*I procured a mouse, and put it into a glass vessel, containing two ounce measures of the air from mercurius calcinatus. Had it been common air, a full-grown mouse, as this was, would have lived in it about a quarter of an hour. In this air, however, my mouse lived a full half hour, [...] and appeared not to have received any harm from the experiment.*(14)

*I conclude that it [this air] was between four and five times as good as common air.*(15)

*My reader will not wonder, that, after having ascertained the superior goodness of [this air], [...] I should have the curiosity to taste it myself. I have gratified that curiosity, by breathing it, drawing it through a glass syphon. [...] The feeling of it to my lungs was not sensibly different to that of common air; but I fancied that my breast felt peculiarly light and easy for some time afterwards. Who can tell but that, in time, this pure air may become a fashionable article in luxury. Hitherto, only two mice and myself have had the privilege of breathing it.*(16)

In realtà, il privilegio di respirare questa sostanza era invece comune a tutte le creature viventi, poiché tale gas, che pochi anni dopo verrà ribattezzato *ossigeno*, è presente nell'aria atmosferica ed è proprio il componente di essa che ha il ruolo chiave nella combustione e nella respirazione. Priestley però, non si rende conto di questo fatto e sceglie di chiamare questa sostanza *aria deflogisticata*. L'origine di questo nome deriva dalla teoria chimica in voga all'epoca per razionalizzare i fenomeni di combustione, nota come teoria del *flogisto*, nata nella seconda metà del Seicento ad opera di **Johann J. Becher** (1635-1682), e formalizzata successivamente da **Georg Ernst Stahl** (1659-1734). Secondo questa teoria, tutti i corpi combustibili contengono in parte una certa proporzione di una sostanza incorporea, incolore, inodore e invisibile, chiamata flogisto, che li rende capaci di bruciare, e si comporta come valuta di scambio nei processi di combustione. Il corpo che brucia cede il proprio flogisto all'aria circostante, la quale diventa *flogisticata*, cioè satura di flogisto ed incapace di accettarne altro, mentre il corpo si trasforma nel proprio residuo di combustione, per esempio la cenere, privo di flogisto. Priestley, convinto sostenitore di questa teoria, osservando che la nuova aria da lui isolata è in grado di accelerare ed amplificare la combustione dei corpi, la ritiene in grado di accettare una maggior quantità di flogisto rispetto all'aria normale, e pertanto la battezza *aria deflogisticata*.

Se avesse fatto qualche ulteriore piccolo passo avanti nella razionalizzazione dei suoi risultati, spogliandosi di questa teoria, Priestley sarebbe potuto diventare il fautore di una vera e propria rivoluzione della chimica. Rivoluzione che si è compiuta comunque entro pochi anni, ma ad opera di uno scienziato francese.

## 6. UNA RIVOLUZIONE CHIMICA

Il 26 Agosto 1743 nasce a Parigi in una famiglia nobile **Antoine-Laurent de Lavoisier** (1743-1794), riceve un'eccellente educazione, si laurea in legge e diviene uno degli amministratori della *Ferme générale*, l'associazione di riscossione delle imposte sotto Luigi XV. Ma la sua vera passione era la scienza applicata, a cui si entusiasma già durante i primi studi e che diventa la sua occupazione primaria. Approfittando dei fondi e del tempo libero garantitigli dal suo ruolo come *fermier*, infatti, Lavoisier attrezza un laboratorio privato estremamente ben equipaggiato e si dedica con assiduità a numerosi progetti scientifici,

prevalentemente a beneficio del paese e della società, tra cui l'illuminazione a gas di Parigi, alcuni studi geologici e il miglioramento della produzione della polvere da sparo per le Polveriere Reali.

Nel 1771 sposa Anne-Marie Pierrette Paulze, che lo assiste in laboratorio contribuendo ad alcuni degli esperimenti, disegnando abilmente le illustrazioni per le pubblicazioni del marito (grazie alle quali oggi possiamo vedere l'aspetto di molti degli apparati sperimentali usati), e traducendo in francese i lavori pubblicati da colleghi scienziati in inglese, lingua che Lavoisier non conosceva. È così che Lavoisier entra in contatto con il lavoro degli sperimentatori quali Black, Cavendish, e soprattutto Priestley, a proposito dei quali commenta:

*L'importanza dell'argomento mi ha indotto a riprendere tutto questo lavoro, che mi è sembrato in grado di provocare una rivoluzione in fisica e in chimica. Ho creduto di dover considerare tutto ciò che è stato fatto prima di me solo come indicazioni; mi sono proposto di ripetere tutto con nuove precauzioni al fine di legare ciò che conosciamo [...] e formare così una teoria.*(17)

La mentalità da contabile, abituato a incolonnare numeri e far quadrare i conti, accoppiata ad un grande talento e meticolosità dal punto di vista sperimentale, rendono Lavoisier la figura ideale per attuare un radicale ammodernamento della visione chimica della materia. Lavoisier era ossessionato dalla necessità di riportare in maniera estremamente accurata le masse e le misure dei componenti e dei materiali impiegati e ottenuti in ciascun esperimento, analizzando in dettaglio il fato di ciascun elemento durante il processo (Fig. 3).

*Détail des principes constituans des materiaux  
de la fermentation.*

liv.	onc.	gr.	grains.	liv.	onc.	gr.	grains.
407	3	6	44	d'eau	Hydrogène....	61	1 2 71,40
composées de				{	Oxygène.....	346	2 3 44,60
100 l. de sucre compo-				{	Hydrogène....	8	» » »
sées de				{	Oxygène.....	64	» » »
				{	Carbone.....	28	» » »
				{	Carbone.....	» 12 4	59,00
2 12 1 28 de le-				{	Azote.....	» » 5	2,94
vure sèche composées de				{	Hydrogène....	» 4 5	9,30
				{	Oxygène.....	1 10 2	28,76
<b>TOTAL.....</b>						<b>510</b>	<b>» » »</b>

Fig. 3. Esempio di analisi dei materiali impiegati da Lavoisier in un esperimento sulla fermentazione dello zucchero.(18)

Con questo approccio analitico, Lavoisier evidenzia e studia alcune importanti incongruenze delle teorie chimiche in vigore, soprattutto quella del flogisto. Quest'ultima, infatti, nonostante fosse di facile comprensione ed attraente dal punto di vista fenomenologico (è facile concepire che la combustione, accompagnata da rilascio di calore, luce e fuoco, sia una *perdita* di qualcosa), non mancava di causare dei paradossi o delle situazioni di difficile giustificazione. Uno dei più discussi è il fatto che, mentre la combustione di materiali come il legno e la carta produce una cenere che ha massa minore, consistente con la perdita di flogisto, sostanze come i metalli, quando bruciano, producono una cenere, detta all'epoca *calce* del metallo, che ha massa maggiore, difficilmente giustificabile in questo contesto. Rivisitando accuratamente le esperienze pubblicate ed aggiungendone di nuove, Lavoisier identifica l'aria deflogisticata di Priestley come costituente attivo dell'aria atmosferica, con un ruolo cruciale nei processi di combustione: quando un corpo brucia non cede flogisto all'aria, ma acquista qualcosa che è contenuto nell'aria, cioè il gas scoperto da Priestley. Fu Lavoisier ad assegnare a questo gas il nome *ossigeno*, dal greco 'generatore di acidi', perché erroneamente riteneva che tutti gli acidi lo contenessero. Il paradosso delle differenze di peso è quindi semplicemente risolto, considerando che i prodotti di combustione dei metalli (detti *ossidi*) contengono ossigeno e hanno quindi massa maggiore, e questo vale anche per la combustione dei prodotti organici, se si adotta la precauzione di raccogliere e pesare accuratamente i prodotti gassosi (acqua e diossido di carbonio) che si formano.

*Una volta ammesso questo principio [l'ossigeno], le principali difficoltà in chimica sono sembrate svanire e disperdersi e tutti i fenomeni sono spiegati con una semplicità sorprendente. Ma se tutto si spiega in chimica in maniera soddisfacente senza il soccorso del flogisto, ne consegue che è infinitamente probabile che questo principio non esista [...] ed è in effetti nei principi della buona logica non moltiplicare gli enti senza necessità. (19)*

Con una sola brillante intuizione, che ha richiesto decine e decine di anni di sperimentazione da parte di moltissimi scienziati, Lavoisier assesta il colpo fatale sia alla teoria dei quattro elementi che a quella del flogisto. L'aria è una miscela di azoto ed ossigeno; l'acqua è un composto, derivato dalla combinazione chimica di idrogeno ed ossigeno; la terra, in senso generale, è una miscela estremamente ete-

rogena e complessa di composti tra cui ossidi, carbonati, solfati di vari metalli (e tra questi composti moltissimi contengono ossigeno); e il fuoco non è altro che un effetto di liberazione di energia, luce e calore dovuto ad una reazione chimica di combustione, quasi sempre con l'ossigeno.

Nel 1778 Lavoisier pubblica le proprie teorie in un testo diventato una pietra miliare della chimica moderna: il *Traité élémentaire de chimie*. L'opera, concepita come un vero e proprio corso sui fondamenti della chimica, presenta una nuova e comprensiva teoria che ha costituito la base di questa scienza fino ai nostri giorni, illustra chiaramente il ruolo dell'ossigeno nei processi di combustione e respirazione, introduce la legge della conservazione della massa e i principi della stechiometria, ed inizia una riforma sistematica della nomenclatura chimica (oltre a *ossigeno*, anche nomi quali *idrogeno* e *azoto* sono invenzione di Lavoisier).

*We must trust to nothing but facts: These are presented to us by Nature, and cannot deceive. We ought, in every instance, to submit our reasoning to the test of experiment, and never to search for truth but by the natural road of experiment and observation.* (20)

È importante notare che nel *Traité* viene anche riportata la prima definizione pratica di elemento chimico, inteso come un'entità o specie che non può essere ulteriormente decomposta in elementi più semplici tramite mezzi chimici. Lavoisier stila inoltre una prima lista di elementi noti all'epoca (*Fig. 4*), (21) in cui compaiono già molti dei nomi moderni. In essa ci sono ancora delle inesattezze, quali ad esempio *luce* e *calore*, considerati ancora elementi materiali, oppure sostanze che verranno ulteriormente decomposte nei loro veri elementi soltanto in seguito, quali *calce*, *barite* e *allumina*.

Con notevole spirito critico, Lavoisier aggiunge anche che esistono alcune sostanze come la soda o la potassa che non sono ancora state mai scomposte in corpi più semplici ma non vengono incluse nella tabella perché a suo giudizio sono senza dubbio costituite da più di un corpo semplice.

*The fixed alkalies, potash and soda, are omitted in the foregoing table, because, they are evidently compound substances, though we are ignorant as yet what are the elements they are composed of.* (22)

TABLEAU DES SUBSTANCES SIMPLES.

	Noms nouveaux.	Noms anciens correspondans.		
<i>Substances simples qui appartiennent aux trois règnes &amp; qu'on peut regarder comme les élémens des corps.</i>	Lumière.....	Lumière. Chaleur.		
	Calorique.....	Principe de la chaleur. Fluide igné. Feu.		
	Oxygène.....	Matière du feu & de la chaleur. Air déphlogistiqué. Air empiréal. Air vital. Base de l'air vital. Gaz phlogistiqué.		
			Azote.....	Mofete. Base de la mofete.
			Hydrogène.....	Gaz inflammable. Base du gaz inflammable.
	<i>Substances simples non métalliques oxidables &amp; acidifiables.</i>	Soufre.....	Soufre.	
		Phosphore.....	Phosphore.	
		Carbone.....	Charbon pur.	
		Radical muriatique.	Inconnu.	
		Radical fluorique.	Inconnu.	
Radical boracique..		Inconnu.		
Antimoine.....		Antimoine.		
Argent.....		Argent.		
Arsenic.....		Arsenic.		
Bismuth.....		Bismuth.		
Cobolt.....		Cobolt.		
Cuivre.....		Cuivre.		
Etain.....		Etain.		
<i>Substances simples métalliques oxidables &amp; acidifiables.</i>	Fer.....	Fer.		
	Manganèse.....	Manganèse.		
	Mercure.....	Mercure.		
	Molybdène.....	Molybdène.		
	Nickel.....	Nickel.		
	Or.....	Or.		
	Platine.....	Platine.		
	Plomb.....	Plomb.		
	Tungstène.....	Tungstène.		
	Zinc.....	Zinc.		
<i>Substances simples salifiables terreuses.</i>	Chaux.....	Terre calcaire, chaux.		
	Magnésie.....	Magnésie, base du sel d'Épsem.		
	Baryte.....	Barote, terre pesante.		
	Alumine.....	Argile, terre de l'alun, base de l'alun.		
	Silice.....	Terre siliceuse, terre vitrifiable.		

Fig. 4. Tabella delle sostanze semplici (elementi) del *Traité* di Lavoisier.

Sfortunatamente, la brillante carriera di Lavoisier viene interrotta in modo drastico. A causa del suo coinvolgimento con la *Ferme général* come esattore, viene arrestato con l'accusa di appropriazione indebita e condannato a morte dal tribunale rivoluzionario come nemico del popolo. L'8 maggio 1794, a soli 51 anni, Lavoisier viene ghigliottinato, e il matematico Lagrange, suo caro amico, commenta: 'Ci hanno messo un istante a tagliare quella testa, la Francia non ne vedrà una uguale in un secolo'.

## 7. A CACCIA DI NUOVI ELEMENTI: ELETTROLISI E SPETTROSCOPIA

L'eredità di Lavoisier è però indirettamente una sfida a tutti i chimici del mondo. Compresa l'importanza e l'ubiquità dell'ossigeno nei vari minerali e composti noti, era possibile che riuscendo a strapparlo via da quelle sostanze si sarebbero potuti identificare numerosissimi nuovi elementi. E così fu. Nel breve periodo tra il 1789 e il 1804, videro la luce ben 15 elementi: *zirconio, titanio, tellurio, osmio, berillio, ittrio, vanadio, niobio, cromo, iridio, tantalio, uranio, cerio, palladio e rodio*.

Un singolare slancio alla caccia degli elementi ebbe origine sulle rive del lago di Como, dove nacque e visse il chimico e fisico **Alessandro Volta** (1745-1827). La sua più famosa invenzione, detta appunto *pila di Volta*, costituita da coppie di dischetti di rame e zinco separati da feltro imbevuto di acqua salata divenne la prima fonte portatile, continua ed economica di energia elettrica. Prima di Volta ci si doveva affidare alle macchine elettrostatiche, in grado di erogare solo poca energia, oppure ai fulmini, troppo imprevedibili e pericolosi.

Per quanto la disponibilità di energia elettrica tramite la pila fu sensazionale nello studio dell'elettromagnetismo e della fisica, il primo a coglierne le eccezionali implicazioni anche dal punto di vista chimico fu **Humphry Davy** (1778-1829). Nato in un piccolo villaggio della Cornovaglia, iniziò la sua carriera a Bristol e, dopo una serie di importanti studi sugli ossidi di azoto, fu invitato alla Royal Institution di Londra. Qui iniziò a lavorare sull'elettrochimica, sulle orme di Volta, tentando di utilizzare questa nuova fonte di energia elettrica per scomporre ulteriormente sostanze che non erano ancora mai state decomposte con mezzi chimici e fisici di alcun tipo. Nel 1807 riuscì ad ottenere un nuovo metallo per decomposizione elettrochimica, detta poi *elettrolisi*, della potassa fusa. Questo metallo, che chiamò *potassio*, aveva delle caratteristiche estremamente particolari: era leggero, si poteva tagliare facilmente con un coltello, perdeva la sua lucentezza molto rapidamente a contatto con l'aria ed era estremamente reattivo nei confronti dell'acqua, a contatto con la quale esplodeva in modo violento con una stupefacente fiamma color lavanda.

*In the first attempts that I made on the decomposition of the fixed alkalis, I acted upon aqueous solutions of potash and soda, saturated at common temperatures, by the highest electrical power I could command, and which was produced by a combination of Voltaic batteries belonging to the Royal Institution [...] but, in these cases, though there was a high*

*intensity of action, the water of the solutions alone was affected, and hydrogen and oxygen disengaged with the production of much heat and violent effervescence. The presence of water appearing thus to prevent any decomposition, I used potash in igneous fusion. [...] Under these circumstances a vivid action was soon observed to take place. [...] small globules having a high metallic lustre, and being precisely similar in visible characters to quicksilver, appeared, some of which burnt with explosion and bright flame. [...] When it is thrown upon water, or when it is brought into contact with a drop of water at common temperatures, it decomposes with great violence, an instantaneous explosion is produced with a brilliant flame, and a solution of pure potash is the result.(23)*

Questo e molti altri esperimenti spettacolari, che Davy eseguiva regolarmente di fronte alla nobiltà londinese nel teatro della Royal Institution, contribuirono a renderlo un personaggio estremamente popolare. Ma al di là della teatralità delle sue dimostrazioni pubbliche, la rilevanza scientifica dei suoi risultati è notevolissima: da quel momento, l'elettrolisi divenne una delle più potenti tecniche di isolamento di nuovi elementi. Nello stesso anno Davy isolò anche il *sodio* (dalla soda) e l'anno seguente altri cinque elementi: *magnesio, calcio, stronzio, bario e boro*. Diversi altri metalli negli anni successivi vennero scoperti con la medesima metodologia, ed anche oggi l'elettrolisi è alla base di numerosi processi estrattivi dei metalli dai loro minerali.

La colorazione violetta tipica della combustione dei lapilli di potassio metallico non era particolarmente sorprendente, perché la maggior parte dei composti di quell'elemento impartiscono alla luce emessa da una fiamma una colorazione simile quando vengono riscaldati. In realtà, il fatto che alcune sostanze, in virtù degli elementi in esse contenuti, conferissero colori caratteristici alla fiamma era già noto dai tempi degli alchimisti, sfruttato sia in pirotecnica sia in chimica analitica, nei cosiddetti *saggi alla fiamma*. Tuttavia, alcuni elementi danno colorazioni molto simili, mentre altri non conferiscono colorazioni notevoli e il fenomeno non era mai stato studiato in modo sistematico e quantitativo.

Nel 1859, due fisici dell'università di Heidelberg in Germania, **Gustav Kirchhoff** (1824-1887) e **Robert W. E. Bunsen** (1811-1899), sviluppano una tecnica analitica destinata a rivoluzionare diversi settori scientifici, dall'astronomia alla fisica subatomica. Con l'intento di decomporre in uno spettro la luce emessa da campioni di varie sostanze esposti alla fiamma di un bruciatore, assemblano un primo rudimentale modello di uno strumento che verrà poi chiamato *spettroscopio*. Oltre che da tale bruciatore (proprio quello ideato e sviluppato da Bunsen in

uso ancora oggi nei laboratori), lo strumento era costituito da un prisma per scomporre la luce e da un oculare per l'osservazione.

*It is well known that certain substances possess the property of imparting definite colours to flames in which they are heated. When the coloured light thus produced is analysed by a prism, spectra exhibiting differently coloured bands or lines of light are seen. Upon the occurrence of these lines of light an entirely new method of qualitative chemical analysis can be based – a method which greatly enlarges the scope of chemical reactions, and points to the solution of problems hitherto unapproachable.* (24)

Studiando gli spettri ottenuti da sostanze diverse, Kirchhoff e Bunsen osservano che non si tratta di spettri continui, come osservato per esempio per la luce solare già dai tempi di Newton, ma di *spettri a righe*, costituiti da linee corrispondenti a specifiche frequenze ben definite. Inoltre, dimostrano sperimentalmente che ogni elemento noto dà origine ad una precisa ed univoca serie di linee, che quindi può essere usata come un codice a barre o un'impronta digitale per confermare la presenza di un dato elemento in un campione.

Ma quella che è forse la più importante implicazione di questa tecnica è che facilitò l'identificazione di potenziali nuovi elementi anche ancor prima di averli isolati: infatti, se un campione fornisce uno spettro con una serie di righe completamente diversa da quelle degli elementi noti, si tratta di una chiara indicazione della presenza di un elemento sconosciuto. Proprio in questo modo i due fisici identificano due nuovi elementi da campioni concentrati di acque minerali: il *cesio* nel 1860 e il *rubidio* l'anno successivo. È interessante notare che entrambi questi elementi quando vengono riscaldati emettono una luce violetta praticamente indistinguibile ad occhio nudo da quella del potassio, ma generano spettri completamente diversi che ne consentono la distinzione. Negli anni seguenti altri scienziati facendo uso della medesima tecnica identificano altri elementi, tra cui il *tallio*, l'*indio* e perfino un elemento non ancora mai individuato sul nostro pianeta, l'*elio*, analizzando con uno spettroscopio la luce del sole.

## 8. MENDELEEV E L'ORDINE DEGLI ELEMENTI

Con l'avvento di queste ed altre nuove potentissime tecniche per l'isolamento e per l'identificazione di ulteriori elementi, il numero di

mattoncini chimici elementari che prendono parte alla composizione della materia cresceva anno dopo anno ad un ritmo sorprendente. Nella seconda metà del XIX secolo gli elementi noti sono 63 ed inizia a prendere forma il sospetto che questa ricerca potesse non avere mai fine, cioè che il numero di elementi potesse essere addirittura illimitato. L'attenzione dei chimici si rivolge quindi, ancor più che alla scoperta, soprattutto alla classificazione degli elementi, iniziando a notare delle somiglianze tra le loro proprietà e comportamenti. Per esempio, **Johann W. Döbereiner** (1780-1849) raggruppa elementi con proprietà simili in *triadi* e scopre un curioso legame matematico tra le masse atomiche dei costituenti di ciascuna, mentre **John A. R. Newlands** (1837-1898) identifica degli andamenti nelle proprietà degli elementi ordinati in base alla massa atomica che sembrano ripetersi ogni otto elementi, nella cosiddetta *legge delle ottave*, che però non viene ben recepita dalla comunità scientifica. Ma l'individuazione di un ordine supremo non tardò ad arrivare.

Da umili origini, ultimo di 17 fratelli, solo 14 dei quali vissero abbastanza a lungo da ricevere il Battesimo, nasce **Dmitri Ivanovic Mendeleev** (1834-1907) in un villaggio nei pressi di Tobolsk, nel mezzo della Siberia. La sua infanzia è molto travagliata, il padre a causa della progressiva cecità perde il proprio lavoro come insegnante e la madre, per provvedere ai bisogni della famiglia, riavvia una vecchia fabbrica di vetro abbandonata di proprietà dei suoi genitori, che però viene distrutta pochi anni dopo a causa di un incendio. Nel frattempo, Mendeleev inizia i suoi studi presso un ginnasio locale, al termine dei quali la madre si rende conto del grande potenziale del giovane Dmitri e i due affrontano un viaggio estenuante per raggiungere Mosca e far proseguire gli studi al ragazzo. All'Università di Mosca la sua domanda viene respinta e i due proseguono verso San Pietroburgo dove invece Mendeleev viene accolto come studente. La madre si ammalò di tubercolosi e morì poco dopo, mentre Mendeleev portò a termine i propri studi con successo e divenne insegnante di liceo come il padre.

Nel 1865 a Mendeleev viene offerta una posizione come assistente professore presso l'Università di San Pietroburgo, con l'incarico di tenere un corso di chimica generale. Non avendo a disposizione un testo introduttivo di chimica in russo, che fosse completo e aggiornato con le teorie e le scoperte più recenti, prende la decisione di scriverne uno, probabilmente anche con l'intento di integrare un salario non particolarmente generoso. Concorda con un editore locale di produrre

un'opera in due volumi, intitolata *Principi di Chimica*, il cui primo volume viene completato nel 1868. In esso, era stata coperta dettagliatamente la chimica di otto elementi: idrogeno, ossigeno, carbonio, azoto e gli alogeni (fluoro, cloro, bromo e iodio). Con l'intento di organizzare meglio il secondo volume, Mendeleev si appresta a cercare un ordine logico per proseguire in maniera più sistematica la trattazione. Come accennato in precedenza, erano stati fatti diversi tentativi di organizzare razionalmente gli elementi in base alle loro proprietà, ma questo approccio inevitabilmente è limitato da un aspetto qualitativo o soggettivo. Un parametro invece oggettivo che consentiva di ordinare gli elementi in modo razionale e quantitativo era la massa atomica, concetto introdotto e sviluppato da **Jöns Jacob Berzelius** (1779-1848) e sviluppato grazie al contributo di **Stanislao Cannizzaro** (1826-1910). Quest'ultimo fu una delle figure più influenti nella formazione scientifica di Mendeleev, il quale lo incontrò anche personalmente al primo grande congresso dei chimici tenutosi a Karlsruhe nel 1860. Sull'importanza dell'ordinare gli elementi secondo la massa atomica come parametro quantitativo Mendeleev scrive:

*Naturally, where it is impossible to make measurements one is involuntarily obliged to limit oneself to approximation or comparison, founded on apparent signs which are not distinct and are void of exactitude. But in the elements there is one accurately measurable property, which is subject to no doubt – namely, that property which is expressed in their atomic weights.* (25)

L'idea fondamentale di Mendeleev era quella di cercare di combinare in modo unitario i due criteri, ovvero l'ordine di massa atomica e il raggruppamento di proprietà chimiche simili. Si dice, anche se potrebbe essere soltanto una leggenda, che a questo scopo portasse sempre con sé un mazzo di carte da gioco in cui aveva trascritto le proprietà e la massa atomica di ognuno dei 63 elementi noti su ciascuna carta, allo scopo di provare a distribuirle e riarrangiarle in vari modi. Il concetto è simile ad una variante del gioco del solitario, in cui lo scopo è quello di riuscire a disporre tutte le carte in ordine di seme orizzontalmente e di valore verticalmente. Bisogna sottolineare che questa ricerca era resa molto più complessa rispetto ad una classica partita al solitario, per due motivi: prima di tutto, solo 63 elementi erano noti all'epoca, e inoltre, alcuni dei valori delle masse atomiche erano errati perché determinati sperimentalmente con tecniche non sufficientemen-

te precise. Perciò, volendo mantenere la similitudine del solitario, è come se Mendeleev stesse giocando con un mazzo incompleto e contenente alcune carte con gravi errori di stampa.

Ordinando gli elementi per massa atomica crescente Mendeleev nota però dei pattern ripetitivi nelle proprietà chimiche e cerca di distribuirli su righe e colonne in modo da avvicinare quelli più simili. Dopo lunghi e infruttuosi tentativi, il 17 febbraio 1869, al termine di uno sforzo continuo durato praticamente tre giorni e due notti, Mendeleev finalmente produce una prima bozza di una tabella in cui ogni elemento sembrava avere una collocazione adeguata (Fig. 5a). Scendendo verticalmente in ciascuna colonna, detta *periodo*, la massa atomica aumenta, mentre orizzontalmente su ciascuna riga, detta *gruppo*, sono ordinati elementi con caratteristiche simili come le proprietà fisiche o i rapporti di combinazione con l'ossigeno o l'idrogeno.

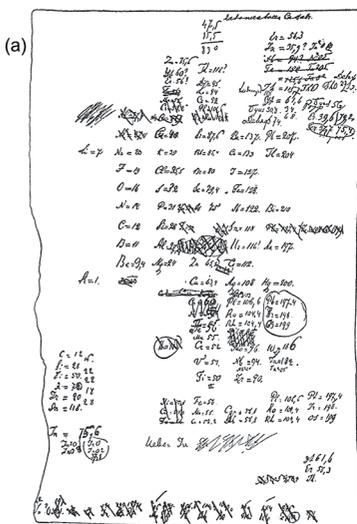
In alcuni casi, pur di non violare il raggruppamento delle proprietà simili in righe, Mendeleev si trova costretto ad invertire l'ordine di massa atomica (è il caso, per esempio, di tellurio e iodio). Questo in realtà non è dovuto ad errate determinazioni delle masse, ma al fatto che l'ordine corretto non è propriamente quello di massa atomica ma quello di numero atomico, cioè il numero di protoni nel nucleo dell'atomo, come verrà dimostrato da **Henry G. J. Moseley** (1887-1915) solo nel 1913. Fiducioso del fatto che l'ordine da lui stabilito fosse veramente una legge universale, definisce la sua scoperta *legge periodica*:

*It is most natural to seek for a dependence between the properties and analogies of the elements on the one hand and their atomic weights on the other. This is the fundamental idea which leads to arranging all the elements according to their atomic weights. [...] If all the elements be arranged in the order of their atomic weights, a periodic repetition of properties is obtained. This is expressed by the law of periodicity: the properties of the elements, as well as the forms and properties of their compounds, are in periodic dependence or, expressing ourselves algebraically, form a periodic function of the atomic weights of the elements. (26)*

Mendeleev fa stampare questa prima versione (Fig. 5b) e la distribuisce ai più famosi chimici europei e russi per rendere nota la scoperta. Successivamente, una versione revisionata e con qualche piccola correzione viene pubblicata nel 1871 (Fig. 5c) dove, per comodità grafica, la tavola è ruotata di 90°, con i periodi disposti in orizzontale e i gruppi in verticale, e sono evidenziate anche le stechiometrie di combinazione

degli elementi con idrogeno e ossigeno. Graficamente questa versione assomiglia già molto alla tavola periodica moderna. Non solo la tavola così concepita sembra raccogliere ordinatamente tutti gli elementi noti, ma addirittura Mendeleev ha l'audacia di lasciare alcuni spazi vuoti dove a suo parere dovrebbero comparire alcuni elementi non ancora scoperti:

*In this manner it is possible to foretell the properties of still unknown elements. For instance, in the position IV, 5 – that is, in the IV<sup>th</sup> group and 5<sup>th</sup> series – an element is still wanting. These unknown elements may be named after the preceding known element of the same group, by adding to the first syllable the prefix eka, which means one in Sanskrit. (27)*



**ОПЫТ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.**  
ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

	Ti = 50	Zr = 90	? = 180.
	V = 51	Nb = 94	Ta = 182.
	Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
	Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,1.
	Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198.
	Ni = 59	Pd = 106,6	O = 169.
H = 1	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.
Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112
B = 11	Al = 27,4	? = 68	U = 116
			Au = 197?
C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
			Bi = 210?
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?
F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4
			Cs = 133
			Tl = 204.
			Ba = 137
			Pb = 207.
			? = 45
			Ca = 40
			Sr = 87,6
			? = 45
			Ca = 92
			? = 56
			La = 94
			? = 60
			Di = 95
			? = 75,6
			Th = 118?

Д. Менделѣевъ

Группы	Группо I.	Группо II.	Группо III.	Группо IV.	Группо V.	Группо VI.	Группо VII.	Группо VIII.
	R <sup>0</sup>	RO	R <sup>0</sup>	RH <sup>4</sup> R <sup>0</sup>	RH <sup>3</sup> R <sup>0</sup>	RH <sup>2</sup> R <sup>0</sup>	RH R <sup>0</sup>	R <sup>0</sup>
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Po = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63.
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 86	Sr = 87	? Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108.
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Su = 118	Sl = 122	To = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	? Di = 138	? Co = 140	—	—	—	
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	? Er = 178	? La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199.
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	

Fig. 5. Lo sviluppo della prima tavola periodica di Mendeleev: (a) bozza originale del 1869;(28) (b) prima versione stampata nello stesso anno; (c) versione del 1871.

Specificamente, nella tavola del 1871, si osservano quattro spazi vuoti, che verranno riempiti negli anni a venire:

- eka-boro (massa prevista: 44): *scandio* (massa reale: 44.9), scoperto nel 1879;
- eka-alluminio (massa prevista: 68): *gallio* (massa reale: 69.7), scoperto nel 1875;
- eka-silicio (massa prevista: 72): *germanio* (massa reale: 72.6), scoperto nel 1886;
- eka-manganese (massa prevista: 100): *tecnecio* (massa reale: 98, instabile), scoperto nel 1937.

È proprio la correttezza di queste previsioni che contribuisce alla grandiosa fama di Mendeleev rispetto a tutti gli altri contemporanei e predecessori che avevano tentato di ordinare e raggruppare gli elementi secondo criteri simili: Mendeleev assurge al ruolo di profeta della chimica grazie alle capacità divinatorie della sua legge periodica. È doveroso menzionare che anche il tedesco **Lothar Meyer** (1830-1895) era giunto indipendentemente e contemporaneamente ad una tavola periodica molto simile a quella di Mendeleev, anche evidenziando elementi mancanti, però senza sviluppare previsioni dettagliate. La sua prima versione parziale viene pubblicata nel 1864, ma quella completa comprendente tutti gli elementi noti risale soltanto al 1870, dando così la priorità della scoperta a Mendeleev (che Meyer stesso riconobbe). I due condivideranno la medaglia Davy della Royal Society del 1882, con la motivazione '*for their discovery of the periodic relations of the atomic weights*'.

Una scoperta che sembrò mettere in crisi il sistema universale di Mendeleev viene riportata nel 1894 dai fisici **Lord John W. Rayleigh** (1842-1919) e **William Ramsay** (1852-1916), che, studiando la composizione e la separazione dell'aria individuano un nuovo elemento gassoso completamente inerte, che chiamano *argon*. Mendeleev all'inizio è stupito da questa scoperta, al punto di non ritenerla nemmeno del tutto valida, visto che questo elemento sembrava essere completamente inerte dal punto di vista chimico e non sembrava trovare alcuna collocazione nella tavola. Tuttavia, nel 1898, studiando accuratamente il frazionamento dell'aria liquefatta, Ramsay scopre altri tre gas inerti in piccola quantità (*neon*, *cripton* e *xenon*). Fu subito chiaro, determinandone le masse atomiche, che questi gas andavano a costituire un ulteriore nuovo gruppo di elementi nella tavola di Mendeleev, cioè una colonna aggiuntiva perfettamente inserita nel pattern delle masse

atomiche, nella quale si trovano raggruppati elementi allo stato gassoso con reattività chimica pressoché nulla. Ancora una volta la tabella di Mendeleev si è dimostrata in grado non solo di resistere alle nuove scoperte, ma perfino di assorbirle diventando uno strumento sempre più accurato.

*When, in 1871, I described [to the Russian Chemical Society] the properties, clearly defined by the periodic law, which such elements ought to possess, I never hoped that I should live to mention their discovery to the Chemical Society of Great Britain as a confirmation of the exactitude and generality of the periodic law. Now that I had the happiness of doing so, I unhesitatingly say that although greatly enlarging our vision, even now the periodic law needs further improvements in order that it may become a trustworthy instrument in further discoveries. (29)*

E certamente le scoperte compiute nei decenni successivi, dalla struttura dell'atomo, alla fisica quantistica, alla radioattività, fino agli elementi artificiali creati negli acceleratori di particelle, dimostrano a gran voce la correttezza di questa affermazione. Tuttora la tavola periodica che vediamo stampata all'interno della copertina dei testi di chimica o appesa in tutti i laboratori scientifici (Fig. 6), è un prezioso e affidabile strumento che guida la comprensione e la razionalizzazione di fenomeni chimici di ogni genere. Oltre al suo valore scientifico e tecnologico, rappresentando una evoluzione del pensiero umano durata millenni, la tavola rappresenta anche la più raffinata e concisa risposta all'innato desiderio filosofico ed esistenziale di capire e sistematizzare la realtà che ci circonda.



## BIBLIOGRAFIA

- (1) Empedocle, frammento B100, riportato in: W. E. Leonard, The fragments of Empedocles, *The Monist* **1907**, 17, 451-474.
- (2) D. J. Furley, Empedocles and the clepsydra, *J. Hellenic Studies* **1957**, 77, 31-34.
- (3) Aristotele, On generation and corruption, II 3.
- (4) S. Mahdihassan, Alchemy, Chinese versus Greek, an etymological approach: a rejoinder. *Am. J. Chin. Med.* **1988**, 16, 83-86.
- (5) Corpus iuris canonici, editio lipsiensis secunda, vol. II, Extravag. commun. Lib. V, De crimine falsi (Titulus VI), Lipsia, 1879, pp. 1295-1296.
- (6) R. Boyle, The Sceptical Chymist, London, 1661, pp. 203-204.
- (7) R. Boyle, The Sceptical Chymist, London, 1661, p. 46.
- (8) R. Boyle, The Sceptical Chymist, London, 1661, p. 16.
- (9) J. Black, Experiments upon magnesia alba, quicklime and some other alkaline substances, 1777, Edinburgh, p. 70.
- (10) H. Cavendish, XIX. Three papers, containing experiments on factitious air, *Phil. Trans.* **1766**, 56, 141-184.
- (11) H. Cavendish, XIII. Experiments on Air, *Phil. Trans.* **1784**, 74, 119-153.
- (12) J. Priestley, XXXVIII. An account of further discoveries in air. By the Rev. Joseph Priestley, LL.D. F.R.S. in letter to Sir John Pringle, Bart. P.R.S. and the Rev. Dr. Price, F.R.S., *Phil. Trans.* **1775**, 65, 384-394.
- (13) J. Priestley, Experiments and observations on different kinds of air, 1766, vol. II, p. 34.
- (14) J. Priestley, Experiments and observations on different kinds of air, 1766, vol. II, pp. 43-44.
- (15) J. Priestley, Experiments and observations on different kinds of air, 1766, vol. II, p. 48.
- (16) J. Priestley, Experiments and observations on different kinds of air, 1766, vol. II, p. 102.
- (17) da "Memorandum del 20 Febbraio 1773" pubblicato in Lavoisier, Memorie scientifiche – Metodo e linguaggio della nuova chimica, Ed. Theoria, pp. 8-9.
- (18) A. L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, Paris, 1789, p. 144.
- (19) da "Riflessioni sul flogisto per servire di completamento alla teoria della combustione e della calcinazione pubblicata nel 1777" (1785), pubblicato in Lavoisier, Memorie scientifiche – Metodo e linguaggio della nuova chimica, Ed. Theoria, p. 58.
- (20) A. L. Lavoisier, *Elements of chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition, New York, 1806, translated by R. Kerr, Preface, p. xvi.
- (21) A. L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, Paris, 1789, p. 192.
- (22) A. L. Lavoisier, *Elements of chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition, New York, 1806, translated by R. Kerr, p. 239.
- (23) H. Davy, Bakerian Lectures and miscellaneous papers from 1806 to 1815, Lecture II (On some new phenomena of chemical changes produced by electricity, particularly the decomposition of the fixed alkalies, and the exhibition of the new substances which constitute their bases; and on the general nature of alkaline bodies), London, 1840 pp. 58-70.

- 
- (24) G. Kirchhoff, R. W. E. Bunsen, IX. Chemical analysis by spectrum-observations, *Phil. Mag.* **1860**, 20, 88-109.
  - (25) D. I. Mendeleev, *The principles of chemistry*, London, 1891, translated by G. Kamensky, vol. II, cap. XV, p. 15-16.
  - (26) D. I. Mendeleev, *The principles of chemistry*, London, 1891, translated by G. Kamensky, vol. II, cap. XV, p. 16.
  - (27) D. I. Mendeleev, *The principles of chemistry*, London, 1891, translated by G. Kamensky, vol. II, cap. XV, p. 24.
  - (28) <https://web.lemoyne.edu/giunta/ea/mendeleevann.html> (ultimo accesso 14/08/s2022).
  - (29) D. I. Mendeleev, *The principles of chemistry*, London, 1891, translated by G. Kamensky, vol. II, Appendix II, p. 447.
  - (30) Fonte: Wikipedia, autore A. Ciccolella (ultimo accesso 17/08/2022).

