

LA TAVOLA PERIODICA

di Emanuele Ortoleva*

La tavola periodica degli elementi, che risale alla seconda metà dell'Ottocento, è dovuta alla geniale interpretazione di una complessa varietà di dati fisico-chimici da parte di Dimitrij Ivanovich Mendeleev. È il passo finale di un cammino di ricerca che è interessante ripercorrere. Se poi si confronta quell'ipotesi, ricavata a partire da dati osservativi fenomenici e macroscopici, senza alcuna conoscenza della struttura atomica, con le conoscenze attuali non può che esserci uno stupore di fronte alle intuizioni di Mendeleev: le acquisizioni della fisica atomica e quantistica del Novecento confermano le regolarità della tavola sia pure in un nuovo quadro concettuale che ne dà ragione, a partire dalla scoperta dei costituenti ultimi della materia e delle leggi quantistiche che li regolano.

Quando si apre un qualsiasi libro di chimica, soprattutto se di livello elementare, una delle prime cose che attira l'attenzione è una grande tabella con i simboli degli elementi disposti in righe e colonne di diversa lunghezza; nelle casella assegnata a ciascun elemento possono essere riportate varie informazioni, proprietà chimiche, fisiche, e anche biologiche, o mineralogiche, ma la struttura della tabella è sempre la stessa: è la tavola periodica degli elementi.

Lo studio sistematico degli elementi chimici prevede di utilizzare questa tabella per classificarli in «gruppi», le colonne, di comportamento simile, o in «periodi», le righe, muovendosi lungo le quali si hanno variazioni abbastanza regolari di molte proprietà.

La tavola periodica, o tavola di Mendeleev, è così da moltissimo tempo: ormai ha quasi un secolo e mezzo.

Quello che stupisce è come una tale classificazione, basata solo su fenomeni macroscopici e costruita quando la struttura dell'atomo era ignota, non solo abbia resistito a tutto lo sviluppo di quella che viene chiamata fisica moderna, dalla nascita della fisica atomica e nucleare alle revisioni della fisica teorica dovute alla meccanica quantistica, ma anzi ne sia uscita rafforzata.

*Docente di Chimica-Fisica presso l'Università degli Studi di Milano.

Gli atomi da idee a oggetti

La storia comincia all'inizio del XIX secolo quando, sotto l'influsso di Antoine Laurent Lavoisier (1743 - 1794), viene sempre più riconosciuta l'importanza in chimica delle misure quantitative e dei bilanci ponderali.

Ben presto ci si accorge che se gli elementi formano un composto ben definito i loro pesi stanno in un rapporto determinato, costante nel tempo, indipendente dalle dimensioni e dall'origine del campione: per quanto piccola sia la quantità di sostanza essi stanno sempre in tale rapporto. Le misure che Joseph Louis Proust (1754 - 1826) compie sugli ossidi dello stagno e i solfuri di ferro lo portano ad affermare la legge delle proporzioni definite.

Nello stesso periodo John Dalton (1766 - 1844) confronta le analisi di più composti di uno stesso elemento e riconosce che questo può entrare in combinazione con rapporti differenti ma sempre esprimibili con numeri interi (legge delle proporzioni multiple). Questo fatto, d'altra parte, era già stato intravisto, ma trascurato, da Proust.

Dalton inoltre compie un salto di qualità: per spiegare la legge delle proporzioni multiple costruisce un'ipotesi atomica. Essa è fondata su due principi: ogni elemento consiste di atomi il cui peso è invariabile ed è caratteristico dell'elemento, per cui esiste un numero limitato di tipi di atomi, uno per ogni elemento; i composti chimici si formano per unione di atomi di elementi diversi secondo rapporti numerici semplici.

Una visione corpuscolare della materia non era certamente una cosa nuova (è forse superfluo citare Democrito, Epicuro e Lucrezio); essa era periodicamente riemersa nelle filosofie naturali, anche in età medioevale, ed era circolata con più forza a partire dal Rinascimento. Basta ricordare Pierre Gassendi (1592 - 1655) e soprattutto Robert Boyle (1627 - 1691), al quale è dovuta la legge omonima e al quale Dalton, che inizialmente studiò i gas, probabilmente si è ispirato.

La novità è che ora l'atomismo è un modello per ordinare fatti ben precisi e quindi può essere sottoposto a verifica.

C'è chi, addirittura, sostiene che Dalton abbia compiuto gli esperimenti per dimostrare la legge delle proporzioni multiple proprio per cercare una dimostrazione dell'ipotesi atomica¹.

Dalton determina i primi pesi atomici deducendoli dai composti idrogenati. Partendo dall'acqua come unico composto di idrogeno e ossigeno determina il rapporto tra la quantità di ossigeno e quella di idrogeno; dai composti idrogenati e ossigenati degli altri elementi ricava il loro peso atomico assumendo unitario quello dell'idrogeno. Ottiene così (1803) una



Antoine Laurent Lavoisier

scala relativa rinunciando a determinare il peso assoluto, come d'altra parte si continuerà a fare in seguito.

Nello stesso anno (1808) in cui Dalton dà alle stampe la prima parte della sua opera, *A New Sistem of Chemical Philosophy*, Joseph Louis Gay-Lussac (1778 - 1850) enuncia la legge, nota proprio come legge di Gay-Lussac delle combinazioni in volume: in una reazione chimica, i volumi dei gas reagenti sono tra loro in rapporto semplice e il volume del prodotto è anch'esso in rapporto semplice con la somma dei volumi dei primi.

Questa legge mette in relazione tra loro le quantità degli elementi in un composto, mentre la legge delle proporzioni multiple mette in relazione le quantità dello stesso elemento in composti diversi. Inoltre costituisce una conferma, per di più fondata su esperimenti di natura diversa, dell'ipotesi atomica, anche se non viene riconosciuta come tale né dal suo autore, sostanzialmente contrario all'ipotesi atomica, né da Dalton.

Lo studio delle proprietà dei gas e delle loro reazioni continua a essere fecondo per lo sviluppo della teoria atomica. Amedeo Avogadro (1776 - 1856), rielaborando le misure di Dalton, Gay-Lussac e Humphry Davy (1778 - 1829), giunge alla conclusione che le masse delle particelle più piccole, che chiama «molecole integranti», sono proporzionali alla densità gassosa. Egli afferma che: volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono un ugual numero di particelle; le molecole dei gas semplici sono formate da più «molecole elementari» (gli atomi di oggi).

Purtroppo Avogadro stesso, pur avendo molto chiaro il comportamento dei sistemi gassosi, tenta di applicarne i risultati anche ai solidi. Questo non felice tentativo è origine di molte incomprensioni nei riguardi della sua legge che resterà ignorata per lungo tempo; la sua influenza si farà sentire, come vedremo, solo cinquant'anni più tardi.

Il periodo che segue è dominato dalla figura di Jöns Jacob Berzelius (1779 - 1848). Accanito sostenitore dell'ipotesi atomica, egli dedica gran parte del suo lavoro a misurare, in maniera sempre più accurata, i pesi atomici.

Il metodo utilizzato è quello, già adottato da Dalton, del confronto tra i pesi di combinazione. Il problema è che, fino a questo momento, la formula chimica dei composti è, nella maggior parte dei casi, ignota.

Berzelius assume che i rapporti siano i più semplici possibili: per esempio, a tutti gli ossidi metallici assegna una struttura del tipo MeO. La spiegazione dell'isomorfismo dei solidi cristallini, nel 1819, gli permette di rivedere molte formule chimiche, assumendo che sostanze isomorfe abbiano anche lo



Amedeo Avogadro

¹ Cfr.: E. Meyer, *Storia della Chimica*, Hoepli, Milano 1915.

stesso rapporto di composizione e di correggere molti pesi atomici. Il risultato di tale enorme mole di lavoro è quello di provare e rendere generalmente accettata la legge delle proporzioni multiple e l'ipotesi atomica.

La sua raccolta di pesi atomici, pubblicata nel 1818, e, in una versione completamente aggiornata, nel 1826, costituisce il riferimento per tutta la prima parte del secolo.

I pesi atomici nel tempo					
	Dalton		Berzelius		Valori attuali (IUPAC1995)
	(1803)	(1808)	(1818)	(1826)	
<i>Idrogeno</i>	1	1	1	1	1,00794(7)
<i>Ossigeno</i>	5,5	7	16,0	16	15,9994(3)
<i>Azoto</i>	4,2	5		14,18	14,00674(7)
<i>Carbonio</i>	4,3	5	12,12	12,24	12,0107(8)
<i>Fosforo</i>	7,2	9		31,4	30,97376(2)
<i>Zolfo</i>			32,3	32,21	32,066(6)
<i>Ferro</i>			109,1	54,4	55,845(2)
<i>Rame</i>			129	63,4	63,546(3)
<i>Argento</i>			433,7	216,6	107,8682(2)
<i>Mercurio</i>			406	202,8	200,59(2)
<i>Sodio</i>			93,5	46,6	22,989770(2)
<i>Potassio</i>			157,6	78,5	39,0983(1)
<i>Acqua</i>	6,5	8	—	—	—
<i>Ammoniaca</i>	5,2	6	—	—	—

Le cose si complicano quando Jean Baptiste Dumas (1800 - 1884) mette a punto un metodo per determinare la densità di vapore, con il quale misura il peso atomico di molti elementi che erano già stati misurati per altra via: i valori che ottiene sono spesso fortemente diversi (quasi sempre in rapporto intero) da quelli allora comunemente accettati. Egli assume, come fa anche Berzelius, che il peso specifico dei gas sia proporzionale al peso atomico continuando a chiamare atomi quelle che dovrebbero essere invece chiamate molecole.

Intorno al 1840 l'incertezza su quali siano i reali pesi atomici è giunta a un punto tale da portare diversi chimici a mettere in dubbio l'esistenza stessa degli atomi: lo sviluppo della teoria atomica, a questo punto, subisce un'involuzione.

Da una parte, Berzelius difende con accanimento i suoi pesi e la legge delle proporzioni definite, dall'altra c'è chi, per poter scrivere formule chimiche più semplici, propone di abbandonare i pesi atomici e utilizzare invece dei pesi equivalenti, cioè le quantità secondo cui gli elementi si combinano, senza pretendere di dare loro alcun significato fisico.



John Dalton

La teoria atomica è in serio pericolo quando Stanislao Cannizzaro (1826 - 1910) pubblica, sul *Nuovo Cimento*, una lunga memoria in cui propone un modo per uscire dall'*impasse*: riprendere la teoria di Avogadro distinguendo gli atomi dalle molecole. In particolare: il peso atomico è il peso minimo di un elemento contenuto nei diversi pesi molecolari; i pesi atomici si ricavano dalla densità di vapore assumendo 2 come densità dell'idrogeno.

Proprio per trovare un accordo sui pesi atomici, ma anche sulle le formule chimiche e la simbologia, problemi strettamente connessi al primo, si tiene nel 1860 a Karlsruhe un congresso mondiale dei chimici.

Cannizzaro vi interviene molto efficacemente e, pur suscitando grossi contrasti, riesce a far accettare le sue idee. Inoltre egli pone un freno alle discussioni sulla natura degli atomi che non sono necessarie alla risoluzione dei problemi chimici del momento: «Ma i concetti di molecola e d'atomo nati in questa maniera sono spogliati d'ogni immagine di forma, di grandezza, di distanza, di discontinuità. La sola proprietà che sia intimamente legata a questo concetto è la ponderabilità, cioè la massa, la definizione stessa della materia»².

Riconosciuta l'esistenza delle molecole come costituenti della materia e chiarita la distinzione tra queste ultime e gli atomi, si compone la contraddizione tra i risultati provenienti dalle misure di densità gassosa e quelli provenienti dai confronti delle analisi ponderali.

Da questo momento, il concetto di atomo e di molecola entra gradualmente a far parte della teoria generalmente accettata dei fenomeni chimici.

Questo fatto, oltre a comportare una revisione dei pesi atomici, ha un effetto positivo sull'impostazione generale della chimica: da un lato, porta ad una migliore definizione della simbologia e delle formule, che avevano risentito della confusione tra pesi atomici, pesi molecolari e pesi equivalenti; dall'altro, all'elaborazione del concetto di atomicità, che sarà poi noto come «valenza», e che ha bisogno proprio di formule chimiche certe per svilupparsi.

Ora la materia non è più percepita come un continuo esteso che riempie completamente lo spazio, ma come un insieme di corpuscoli.

La domanda che sorge è che cosa ci sia tra un corpuscolo e l'altro. Se ne rendono conto immediatamente i primi obiettori alla ipotesi atomica che mettono tra le loro obiezioni fondamentali il rifiuto della possibilità del vuoto: è il medesimo *horror vacui* che sottostà a quella che, qualche decennio dopo, sarà la teoria dell'etere in elettromagnetismo.

² S. Cannizzaro, *Scritti intorno alla teoria molecolare ed atomica*, in: *Gazzetta Chimica Italiana*, II, 305 (1872), Palermo, p. 320.

Gli atomi a confronto: si tenta una sistematica

Si pone ora il problema di dare una spiegazione delle proprietà degli atomi e mettere in relazione tra loro i diversi elementi a quel tempo identificati.

Un'osservazione che per molto tempo è stata considerata per lo meno bizzarra, criticata anche dai sostenitori della teoria atomica³, è quella di William Prout (1785 - 1850), il quale afferma che tutti i pesi atomici sono multipli interi di quello dell'idrogeno. Per far questo, è costretto a «forzare» parecchi pesi e inoltre si azzarda a riesumare un vecchio concetto, quello di materia primordiale, che identifica con l'idrogeno, dal quale tutti gli atomi si sarebbero formati per condensazione. Occorrerà aspettare la fine di questa storia per accorgersi che l'ipotesi di Prout era molto meno campata per aria di quanto ritenessero i suoi contemporanei.

In realtà, il tentativo di correlare le proprietà degli atomi con il peso risale all'inizio dell'Ottocento.

Nel 1817 Johann Wolfgang Döbereiner (1780 - 1849) aveva notato che alcuni elementi potevano essere raggruppati in «triadi» (calcio - stronzio - bario; cloro - bromo - iodio; zolfo - selenio - tellurio) e che il peso atomico dell'elemento intermedio era vicino alla media dei due estremi.

Successivamente, in base alla rassomiglianza delle proprietà venivano individuati i seguenti gruppi: F Cl Br I; S Se Te; P As Sb; Li Na K; Mg Ca Sr Ba. In effetti, gli alogeni, i metalli alcalini e gli alcalino-terrosi sono i gruppi in cui le regolarità di comportamento sono più marcate.

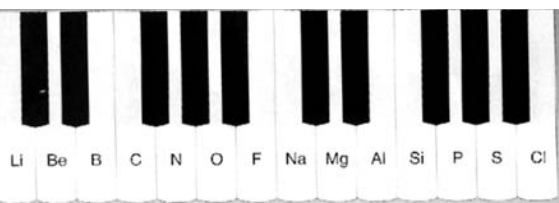
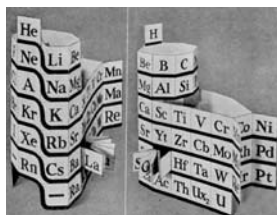
Le speculazioni sulle correlazioni tra comportamento chimico e peso atomico incontrano, in genere, un'accoglienza, più che ostile, ironica; un esempio si ha quando, durante una conferenza alla *British Association*, Michael Faraday (1791 - 1867) definisce «fantasie» le osservazioni proposte da Dumas.

Il chiarirsi della definizione di peso atomico, nel congresso di Karlsruhe del 1860, dà impulso alla ricerca di una classificazione degli elementi in funzione del peso.

A partire dal 1863 Alexander Newlands (1837 - 1898) classifica gli elementi in base ai pesi equivalenti e individua gruppi di sette atomi dopo i quali le proprietà sembrano ripetersi.

Nota delle regolarità nei pesi equivalenti: spesso le differenze sono otto o multipli di otto. Da queste osservazioni costruisce una «legge delle ottave», con l'intento di richiamare la scala musicale.

È interessante leggere il resoconto della discussione del suo lavoro alla *Chemical*



Society nel 1866, in cui, oltre alle consuete osservazioni che le corrispondenze riportate potrebbero anche essere casuali, gli viene anche obiettato che nella sua tabella non c'è spazio per la scoperta di nuovi elementi⁴. Questa possibilità sarà riaffermata invece come conferma della legge periodica di Mendeleev da parte della fisica atomica.

Nello stesso periodo Julius Lothar Meyer (1830 - 1895) compie un'attenta revisione di quanto è al momento noto riguardo ai pesi atomici nell'intento di fondare anch'egli una classificazione degli elementi. Già nel 1864 mette in relazione la densità con il peso atomico individuando un andamento periodico, molto simile a quello di Mendeleev; purtroppo lo scritto va disperso e viene conosciuto solo nel 1895.

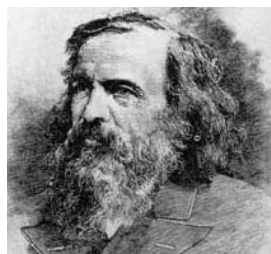
Dimitrij Ivanovich Mendeleev (1834 - 1907)

La prima stesura della tavola periodica da parte di Mendeleev, senza che egli sia a conoscenza del lavoro di Meyer, avviene nel 1869. Fino a questo momento sono stati individuati 63 elementi, contro la trentina conosciuta nel primo decennio del secolo e di molti sono note le principali proprietà sia chimiche che fisiche; questa maggiore quantità e completezza dei dati facilita il lavoro di ricerca delle correlazioni.

Non è chiaro come Mendeleev sia arrivato a quella che lui chiama la legge periodica, perché nei suoi scritti è più preoccupato di accumulare riscontri con il maggior numero possibile di dati che spiegare il procedimento che l'ha generata. Anch'egli fa uso dei pesi atomici come sono stati definiti da Cannizzaro al congresso di Karlsruhe, a cui infatti aveva partecipato, ed è certo che anch'egli si lascia attrarre dalle regolarità nelle differenze di peso atomico: «elementi chimicamente analoghi hanno, o pesi atomici simili (Pt, Ir, Os), o pesi atomici che aumentano di una quantità costante (K, Rb, Cs)»⁵. Tuttavia egli non si limita a considerazioni sui pesi atomici ma paragona tutti i dati disponibili: le proprietà fisiche come la densità, il volume atomico (rapporto tra peso atomico e densità), il punto di fusione e quello di ebollizione e dimostra una notevole capacità di ordinare anche proprietà allora non quantificabili come l'aspetto e il colore.

Quello che lo guida sembra essere il comportamento chimico, come la capacità, o meno, di formare certi composti, per esempio cloruri e solfuri, e le loro proprietà, ma la sua attenzione è rivolta soprattutto ai rapporti di combinazione rispetto all'idrogeno ed all'ossigeno, cioè alla valenza.

La conseguenza dell'analisi di una tale mole di dati è



³ Nel 1914 E. Meyer, nella sua *Storia della Chimica*, accusava Prout di aver danneggiato lo sviluppo della teoria atomica con le sue affermazioni fantasiose.

⁴ È curioso che, proprio all'inizio degli anni Venti, quando la struttura dell'atomo è ormai chiara, almeno nelle sue linee essenziali, qualcuno che non accetta la nuova definizione di numero atomico, obietti proprio che in questo modo la tabella di Mendeleev è chiusa ed è proibito ai chimici scoprire nuovi elementi di peso atomico intermedio. Cfr.: Achalme, *Les théories de la structure atomique*, Payot, Parigi 1923.

⁵ D. Mendeleev, *Zeitschrift für Chemie* 12, 405 (1869).

l'affermazione che le proprietà degli elementi sono in relazione periodica col loro peso atomico: la densità cresce fino a un massimo circa a metà di ciascun periodo per poi decrescere fin quasi al valore iniziale, mentre cresce in ciascun gruppo.

Tuttavia non si ritiene strettamente vincolato a rispettare l'ordine dei pesi atomici in ogni caso; apparentemente dà molta più importanza alla valenza e, quando lo ritiene necessario in base alle altre proprietà, inverte alcuni elementi suggerendo la necessità di rivederne piuttosto il peso atomico. Addirittura, quando l'ordinamento in base alle proprietà, provoca una discontinuità nella successione dei pesi atomici, lascia il posto per ipotetici elementi ancora da scoprire e in alcuni casi ne indica il probabile peso atomico.

Tavola periodica di Mendeleev (anno 1869)

			Ti=50	Zr=90	?=180
			V=51	Nb=94	Ta=182
			Cr=52	Mo=96	W=186
			Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,4
			Fe=56	Ru=104,4	Ir=198
			Ni=Co=59	Pd=106,6	Os=199
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	Ur=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	J=127	
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	Pb=207
		?=45	Ce=92		
		?Er=56	La=94		
		?Yt=60	Di=95		
		?In=75,6	Th=118?		



Mendeleev con la moglie

Confrontando la tabella con le conoscenze di oggi si vede che il tellurio è effettivamente da porre prima dello iodio anche se più pesante, l'iridio e l'osmio hanno un peso atomico molto inferiore a quello utilizzato nella tabella e quindi devono precedere il platino; l'inversione mercurio - oro è invece sbagliata, come è sbagliata la posizione del bismuto, il cui peso atomico riportato è sì effettivamente da rivedere ma comunque maggiore di quello del piombo; i pesi atomici di erbio, ittrio e indio sono effettivamente completamente errati.

Contrariamente a quanto si fa usualmente ora, i gruppi sono riportati per righe: tale rappresentazione si alternerà con quella per colonne per molto tempo; Mendeleev stesso userà entrambe le rappresentazioni anche nello stesso scritto.

Nella seconda versione della tavola, pubblicata nel 1872⁶, gli errori sono corretti, molti dei pesi atomici, indicati come incerti, sono sostituiti con misure più recenti, vicine ai valori attuali; le uniche inversioni rispetto all'ordine dei pesi atomici sono quelle di cobalto - nichel e tellurio - iodio, che oggi risultano effettivamente corrette.

Rispetto alla versione precedente i gruppi sono esplicitamente indicati con la loro valenza rispetto a idrogeno e ossigeno. Le serie 1, 2, 3 costituiscono il 1° 2° e 3° periodo e le serie 4-5, 6-7, 8 -9-10-11 costituiscono il 1° 2° e 3° grande periodo (nella forma attuale, spesso si indica la prima riga con A e la seconda con B). Anche in questa versione Mendeleev ripete l'ipotesi sul peso atomico di alcuni elementi ancora da identificare e tenta una previsione delle loro proprietà per interpolazione di quelle degli ele-

Tavola periodica di Mendeleev (anno 1872)

	GRUPE I	GRUPE II	GRUPE III	GRUPE IV	GRUPE V	GRUPE VI	GRUPE VII	GRUPE VIII
SÉRIES	R ² O	RO	R ² O ³	RH ⁴ RO ²	RH ³ R ² O ⁵	RH ² RO ³	RH R ² O ⁷	RO ⁴
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	Fe = 56; Co = 59; Ni = 59; Cu = 63
5	(Cu = 63)		Zn = 65	- = 68	- = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80
6	Rb = 85	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	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 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	"	" " " "

menti vicini (li chiama *eka-boro*, *eka-alluminio*, *eka-silicio*, perché dovrebbero seguire il boro l'alluminio e il silicio nel gruppo); indica anche un elemento di peso atomico 100, nel gruppo VII A, che verrà identificato addirittura solo nel 1937⁷. Introduce numerose posizioni vuote: notare quelle dopo il cerio (saranno poi, in parte riempite dai lantanidi, dal lutezio e dall'afnio), quella tra wolframio e osmio (renio), le posizioni tra bismuto e torio (elementi radioattivi). Riconosce il carattere intermedio delle proprietà dei metalli che seguono gli alcalini-terrosi nei grandi periodi e li definisce con il termine «di transizione», ancora usato al giorno d'oggi.

⁶ Cfr.: D. Mendeleev, *La loi périodique des éléments chimiques*, in: *Le Moniteur Scientifique-Quesneville* n° 451, 691 (1879).

⁷ Il nuclide ⁹⁹Tc è stato identificato nel 1937 da C. Perrier ed E. Segré in un campione di molibdeno dopo bombardamento con deuteroni; l'elemento non possiede isotopi stabili e quindi non è presente in natura.

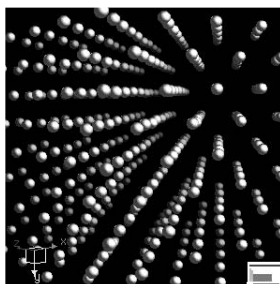
La storia continua: le verifiche

La maggior differenza tra il sistema periodico di Mendeleev e le altre classificazioni che lo hanno preceduto è che esso prevede dei fatti nuovi: non si limita a organizzare le conoscenze, ma pretende di dire qualcosa sull'effettiva struttura della materia.

Infatti, nell'arco di un decennio vengono scoperti tre degli elementi di cui Mendeleev aveva previsto l'esistenza e le proprietà: nel 1877 il gallio che coincide con l'elemento di peso atomico 68 nel gruppo III B; nel 1880 lo scandio, gruppo III A, e nel 1886 il germanio, gruppo IV B. La coincidenza delle previsioni è in certi casi strabiliante.

Previsioni di Mendeleev per il germanio⁸

	<i>eka-silicio</i>	Germanio
<i>Peso atomico</i>	72	72,61(2)
<i>Aspetto</i>	Metallo grigio	Metallo grigio
<i>Punto di fusione</i>	Alto	985 °C
<i>Densità</i>	4,7	4,7
<i>Solfuro</i>	EsS ₂ , solubile in ammoniacca	GeS ₂ , solubile in ammoniacca
<i>Cloruro</i>	EsCl ₄	GeCl ₄



Dopo queste conferme, il sistema periodico di Mendeleev conquista una tale autorevolezza che la collocazione nella tavola periodica dei nuovi elementi che via via vengono scoperti, diventa il problema prioritario.

L'individuazione degli elementi detti delle terre rare (classificati ora come lantanidi) costituisce un importante problema della fine del secolo e dell'inizio del successivo.

Quando, nel 1894, lord John William Rayleigh (1842 - 1919) e William Ramsay (1852 - 1916) isolano l'argon dall'aria e l'anno dopo Ramsay isola l'elio, vista l'incapacità di questi gas di formare composti, viene naturale assegnare loro valenza nulla. Mendeleev propone l'istituzione di un apposito «gruppo 0». L'individuazione di questo nuovo gruppo di elementi, proprio perché fondata sulla valenza, non mette per niente in crisi la legge periodica, anzi dalla sua applicazione nasce l'esigenza di cercare gli altri gas nobili che completino il gruppo: neon, kripton e xenon vengono tutti separati dall'aria liquida da Ramsey nel corso del solo anno 1898.

L'ultimo elemento del gruppo, il radon, verrà isolato più tardi, nel 1900.

Il metodo

Dimitri Mendeleev inizia l'introduzione dei suoi *Principi di Chimica* con le parole: «La chimica si occupa dello studio delle sostanze» e immediatamente apre una lunga nota a piè pagina in cui spiega il metodo con cui conviene procedere.

a) Cercare il rapporto che esiste tra l'oggetto dello studio e le conoscenze risultanti, sia dall'esperienza e dall'osservazione delle condizioni ordinarie della vita, che da studi precedenti. Vale a dire, in una sola parola, determinare ed esprimere, per mezzo del conosciuto, la qualità dell'incognito.

b) Misurare tutto quello che, essendo misurabile, può servire a fissare il rapporto numerico dell'oggetto dello studio con nozioni già stabilite e con il tempo, lo spazio, la temperatura, la massa eccetera.

c) Determinare il posto che l'oggetto dello studio deve occupare, nel sistema dei fatti conosciuti, utilizzando i dati qualitativi e quantitativi forniti dagli studi precedenti (a e b).

d) Dedurre dai risultati dell'esperienza le relazioni empiriche (funzione o "legge" come si dice talvolta) che esistono tra i diversi fattori variabili; per esempio, tra il rapporto tra la composizione di una sostanza e le sue proprietà, la temperatura e il tempo, il tempo e la posizione, eccetera.

e) Creare delle ipotesi sulla causa reale del rapporto tra l'oggetto di studio e il conosciuto, o il tempo, lo spazio, eccetera.

f) Verificare con delle esperienze le conclusioni logiche delle ipotesi.

g) Stabilire la teoria dei fatti. Mostrare che tali fatti derivano direttamente da quelli che sono già noti e dipendono dalle condizioni in cui essi si sono prodotti.

Non si può cominciare alcuno studio, senza prendere come punto di partenza certe nozioni evidenti e accettate come tali dal nostro spirito. Tale è per esempio la nozione di numero, di tempo, di spazio, di movimento, di massa, eccetera. [...] In chimica, finora almeno, è la nozione di corpi semplici che deve essere ammessa senza discussione.[...] La via induttiva costituisce certamente per la scienza un modo più perfetto del solo metodo deduttivo, per mezzo del quale gli antichi credevano di poter abbracciare tutto. La scienza attuale, armata di spirito d'induzione, ha rifiutato di accettare come veri dei dogmi non dimostrati. Essa si sforza di arrivare, con il ragionamento e un metodo di studio lento e faticoso, a delle conoscenze esatte il cui numero e limite sono ancora impene- trabili per i nostri sensi e il nostro spirito.

D. Mendeleev, *Principes de Chimie*, Tignol, Paris 1892, p. 1.

Gli atomi atto secondo: arrivano i fisici

L'inizio della fisica atomica si può far coincidere con la scoperta dell'elettrone compiuta nel 1897 da Joseph John Thomson (1856 - 1940). Egli, studiando i raggi catodici, arriva a dimostrarne la natura corpuscolare e in seguito misura il rapporto tra carica e massa di queste particelle che chiama elettroni.

Lo studio dei raggi catodici e l'identificazione della radiazione β proveniente dagli elementi radioattivi come fascio di elettroni portano alla conclusione che la materia contiene corpuscoli negativi e che, di conseguenza, essendo gli atomi neutri, deve contenere anche corpuscoli positivi.

Fino ad allora la struttura degli atomi non aveva costituito un problema di primo piano della fisica. Nella seconda metà dell'Ottocento l'ipotesi corpuscolare della materia era già stata utilizzata dai fisici per costruire la teoria cinetica dei gas

* Da: L. Malatesta, *Chimica generale*, L'Editrice Scientifica, Milano 1965.

(James Clerk Maxwell, 1831 - 1879) e da Ludwig Boltzmann (1844 - 1906) per fondare la termodinamica statistica che, per la sua elevata astrazione matematica, aveva incontrato forti resistenze. Fisici autorevoli come Ernst Mach (1838 - 1916) o Wilhelm Ostwald (1853 - 1923) criticavano proprio l'introduzione di un'ipotesi che non sembrava indispensabile per spiegare i fenomeni osservati.

La scoperta dell'elettrone pone una serie di domande sulla struttura degli atomi che non possono più essere considerati particelle elementari. Dalton li aveva assunti sferici per semplicità, Cannizzaro aveva ribadito che l'unica loro proprietà da considerare era la massa, ma non erano mancati quelli che ammettevano, almeno come ipotesi, la divisibilità degli atomi. A questo proposito è interessante un passo di Justus von Liebig (1803 - 1873): «ma noi possiamo ad un tempo ritenere che siffatti atomi sieno solo indivisibili fisicamente, solo in quanto alla nostra percezione comportarsi, talmente da non essere più capaci di ulteriore divisione; un atomo fisico in questo senso consisterebbe in un gruppo di molte particelle assai minori le quali trovansi collegate in un tutto mercé una o più forze assai maggiori di tutte le forze terrestri a nostri ordini onde ottenere una divisione ulteriore di quella»⁹.

Thomson si rende conto dell'importanza di capire la struttura dell'atomo e, a partire dal 1903, sviluppa un modello in cui gli elettroni sono dispersi in una sfera, di dimensioni pari all'intero atomo¹⁰, uniformemente carica positivamente, da cui il soprannome di «modello a *plum pudding*». In base a calcoli fondati su tale modello egli nota delle periodicità nella stabilità degli atomi che cerca di correlare con la legge periodica di Mendeleev.

Successivamente, da una serie di misure della diffrazione di particelle α da parte di fogli di materiali diversi, Ernest Rutherford (1871 - 1937) nota che la frequenza con cui si hanno deviazioni a grande angolo delle particelle è molto più alta di quella prevista teoricamente. Da questo deduce che, per poter avere un effetto di tale entità, la maggior parte della massa e della carica positiva dell'atomo deve essere concentrata in una zona molto ristretta del volume atomico: il nucleo. A partire da queste osservazioni Rutherford, nel 1911, presenta un altro modello atomico in cui gli elettroni «orbitano» attorno a un nucleo composto da nuclei di idrogeno (protoni) in numero pari al peso atomico e da elettroni intranucleari in numero pari alla differenza tra peso atomico e numero atomico (le coppie elettroni intranucleari - protoni sono in realtà i neutroni ancora da scoprire).

Il modello di Rutherford si rivela fruttuoso per lo sviluppo della



Ernest Rutherford

nostra storia. Già nel 1911, in una nota a *Nature*, A. van den Broek collega il modello di Rutherford al sistema periodico di Mendeleev: essendo il peso atomico circa il doppio della carica nucleare, a ogni possibile valore di questa corrisponde un elemento e se tutti gli elementi vengono ordinati in funzione del peso atomico, la posizione di ciascuno corrisponde alla sua carica nucleare.

Henry Moseley (1887 - 1915) da una serie di esperimenti di spettroscopia X, realizzati con differenti metalli, giunge a trovare una legge di proporzionalità diretta tra la radice quadrata della frequenza della radiazione X emessa da un dato elemento e la sua carica nucleare¹¹.

In questo modo si viene a modificare radicalmente il senso del numero atomico: da puro ordinale indicante la posizione nella tavola di Mendeleev a grandezza fisica vera e propria. Le inversioni rispetto al peso, introdotte per far corrispondere meglio le proprietà chimiche, come quella cobalto - nickel, hanno una conferma sperimentale.

Inoltre, per la prima volta, ci si rende conto che non ci si può aspettare di trovare nuovi elementi che possano collocarsi tra due già conosciuti.

Il concetto di peso atomico come proprietà che identifica l'elemento chimico viene messo in crisi dalla scoperta degli isotopi (il loro nome indica proprio che occupano lo stesso posto nella tavola periodica) e dal loro studio da parte di Francis William Aston (1877 - 1945) che, a partire dal 1919 sviluppa la spettroscopia di massa; ma la scoperta dell'isotopia permette di sistemare convenientemente, nei sette posti liberi tra il bismuto e l'uranio, la quarantina di «elementi» (oggi diremmo nuclidi) radioattivi noti nel primo decennio del secolo.

Ultimo atto: la meccanica quantistica

Nel 1913 incomincia a svilupparsi la teoria quantistica dell'atomo, a partire dal primo modello di Niels Bohr (1885 - 1926) che mette in relazione la suddivisione in strati degli elettroni con la periodicità. La successiva impostazione della meccanica quantistica, da parte di Werner Heisenberg (1909 - 1976) e Erwin Schrödinger (1887 - 1961) nel 1925 - 26, porta, negli anni seguenti, a sviluppare sempre più il calcolo della struttura elettronica degli atomi, in modo da spiegare nei dettagli i loro spettri.

Si evidenzia così un'ulteriore corrispondenza tra la struttura degli atomi e la legge periodica: i periodi corrispondono agli strati in cui si distribuiscono gli elettroni, ognuno dei quali può



Henry Moseley

⁹ Justus von Liebig, *Lettere Chimiche*; Lettera V (trad. italiana), Stamperia dell'Iride, Napoli 1845.

¹⁰ Il diametro degli atomi era stato misurato per la prima volta già nel 1865 da Loschmidt, che aveva anche misurato il numero di Avogadro, partendo dalle teorie cinetiche dei gas.

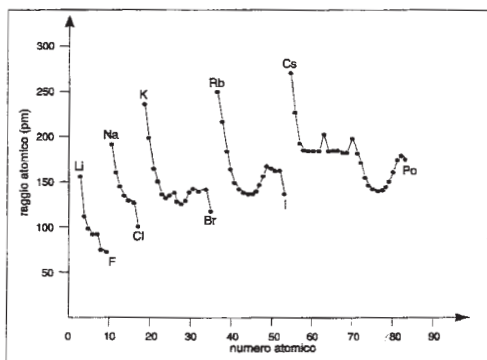
¹¹ I dati di Moseley, pubblicati nel 1914, un anno dopo la formulazione del modello atomico di Bohr, trovano in esso un'adeguata interpretazione.

essere ulteriormente suddiviso in sottostrati (indicati con *s*, *p*, *d* e *f*) il cui numero cresce all'aumentare del numero dello strato stesso. Per questo motivo i periodi diventano progressivamente più lunghi: per esempio, nei metalli di transizione comincia a essere occupato il sottostrato *d*, che può alloggiare fino a dieci elettroni, e il corrispondente primo lungo periodo è più lungo del precedente di dieci unità. Gli atomi di uno stesso gruppo hanno la medesima distribuzione degli elettroni tra i sottostrati dello strato più esterno; poiché è proprio questo a determinare il legame chimico, è spiegato perché abbiano le stesse valenze. È sorprendente come anche proprietà che Mendeleev non poteva considerare perché del tutto sconosciute, come il potenziale di ionizzazione, i raggi atomici e ionici, seguano molto bene la legge periodica.

I valori del raggio atomico negli elementi del terzo e quarto periodo

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	trans.	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
raggio atomico (Å)	1,86	1,60	1,43	1,17	1,10	1,04	0,99	1,54	2,31	1,97		1,22	1,22	1,21	1,17	1,14	1,65

← 3° periodo → ← 4° periodo →



A questo punto la legge periodica ottiene la conferma definitiva, ma sorge anche una nuova domanda. La tavola periodica è fondata sull'ipotesi che il comportamento degli atomi sia determinato dal peso atomico, mentre la loro struttura dipende dal numero di elettroni e di protoni e non dalla massa, che addirittura può variare senza che il comportamento chimico cambi sensibilmente. Come mai la legge periodica funziona pur basandosi su un'ipotesi apparentemente errata?

Con la scoperta del neutrone nel 1932 e lo sviluppo della fisica nucleare ci si rende conto di una fortunata coincidenza: protoni e neutroni hanno massa molto vicina, mentre la massa degli elettroni è circa 1836 volte più piccola. Quindi il peso, relativo

all'idrogeno, di un atomo è praticamente dato dal numero di protoni e neutroni; per gli isotopi stabili degli elementi leggeri il rapporto tra carica nucleare e numero di massa è molto vicino a 0,5, almeno fino a numero atomico 25 e dopo decresce molto lentamente (0,39 per U^{238}). Questo spiega la crescita abbastanza regolare dei pesi atomici con incrementi vicini a 2, che era già stata osservata da Mendeleev: la dipendenza quasi lineare tra massa e numero atomico aveva permesso di costruire la legge periodica pur partendo dall'ipotesi inesatta che le proprietà dipendessero dalla prima invece che dal secondo. Anche l'ipotesi del «folle» Prout trova la sua ragione: tutte le proprietà dipendono dal numero di protoni (nuclei d'idrogeno), e il peso atomico è, con buona approssimazione, un multiplo del loro peso in ogni caso.

Alla fine della storia

In questo rapido *excursus* abbiamo visto come lo sviluppo della conoscenza scientifica avviene attraverso alti e bassi. Concetti, che alla fine si rivelano errati, si affermano con una forza sorprendente costituendo vicoli ciechi in cui anche personaggi eminenti, che hanno dato notevoli contributi su altri argomenti, finiscono col perdersi. Ci sono scienziati che hanno intuizioni geniali, ma mancano la soluzione per un soffio, altri che indicano la strada giusta, ma il loro lavoro, per una avversa concatenazione di eventi, quasi una beffa della storia, resta a lungo dimenticato.

La comparsa sulla scena di qualcuno che vede le stesse cose in un modo nuovo, libero dai pregiudizi che i vicoli ciechi hanno costruito, porta alla luce nessi mai colti prima: allora si riesce a mettere insieme i frammenti sparsi. Si può parlare di caso oppure di genialità, ma è certo che la situazione non si sblocca, da una parte senza i tentativi mancati e confusi di chi l'ha preceduto, dall'altra, senza tener conto del maggior numero possibile di fattori, soprattutto di quelli che erano stati intravisti ma poi trascurati. È come se la situazione avesse bisogno di maturare, di arrivare come ad un punto critico nell'accumulo dei fatti e delle teorie, per poi rapidamente convergere a una soluzione, che spesso non costituisce un termine definitivo, ma diventa spunto per una nuova domanda. Così è successo per Cannizzaro quando ha mostrato che la soluzione al problema dei pesi atomici era già contenuta nelle teorie precedenti.

Questo è accaduto a Mendeleev, chiaro esempio di come sia possibile arrivare a conoscere qualcosa di un oggetto, di per sé nascosto e inaccessibile all'esperienza diretta, se si considera la molteplicità di fenomeni che esso genera. Ma non avrebbe potuto far questo se non avesse avuto a disposizione una quantità sufficiente di dati e se non avesse fatto prevalere le connessioni tra questi sull'ipotesi iniziale, falsa ma allora comune, che le proprietà degli atomi dipendessero dalla loro massa.

v

INDICAZIONI BIBLIOGRAFICHE

Storia delle Scienze, diretta da E. Agazzi, Città Nuova, Roma 1984.

E. Meyer, *Storia della Chimica* (trad. italiana e note di M. Giua e C. Giua Lollini), Hoepli, Milano 1915.

W. Ramsay, *Chimica e Chimici*, Sandron, Milano 1913.

E. Thorpe, *Storia della Chimica*, (trad. dall'inglese), S.T.E.N., Torino 1911.

G. Masini, *Gli Architetti delle Molecole*, Giunti e Nardini, Firenze 1972.

A.D. Wurtz, *La Teoria Atomica*, Dumolard, Milano 1879.

J. Liebig, *Lettere Chimiche*, Stamperia dell'Iride, Napoli 1845.

Molti articoli originali possono essere reperiti nei seguenti siti *Internet*:

C. Giunta: *Selected Classic Papers from the History of Chemistry* <http://maple.lemoyne.edu/~giunta/papers.html>

J. Park: *Classic Papers from the History of Chemistry* <http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/Chem-History/Classic-Papers/>

Una bella tavola periodica interattiva, con moltissime proprietà, si trova in <http://www.chemicalelements.com>.

CRONOLOGIA DI FATTI CHE HANNO ATTINENZA CON LA TEORIA ATOMICA

1785	A.L. Lavoisier legge all'Accademia delle Scienze francese <i>Reflexions sur le phlogistique</i> . Viene stabilita la legge della conservazione della massa e definito in modo operativo il concetto di elemento chimico.
1799 - 1807	J.L. Proust elabora la legge delle proporzioni in peso costanti.
1803 - 1808	J. Dalton propone la legge delle proporzioni multiple e l'ipotesi atomica.
1808	L.J. Gay-Lussac ricava la legge delle proporzioni in volume costanti
1811	A. Avogadro pubblica il lavoro sui gas: volumi uguali contengono un ugual numero di molecole.
1813	J.J. Berzelius propone un sistema di simbologia in cui gli elementi sono indicati con la prima lettera del loro nome, i pesi di combinazione da numeri interi.
1816	W. Prout: i pesi atomici stanno in un rapporto semplice con quello dell'idrogeno.
1817	J.W. Döbereiner individua le triadi: Ca-Sr-Ba e Cl-Br-I.
1818	J.J. Berzelius pubblica una prima tabella dei pesi atomici.
1819	P.L. Dulong e A.T. Petit : il calore specifico per atomo di ciascun elemento è costante
1819	E. Mitscherlich spiega l'isomorfismo dei cristalli: sostanze isomorfe hanno formula chimica simile.
1826	J.J. Berzelius pubblica la seconda versione della tabella dei pesi atomici.
1827	J.B. Dumas elabora un metodo per misurare la densità di vapore e determina molti pesi atomici.
1843	L. Gmelin individua i gruppi: F-Cl-Br-I, S-Se-Te; P-As-Sb; Li-Na-K; Mg-Ca-Sr-Ba.
1858	S. Cannizzaro propone una teoria unificata che comprende la teoria atomica di Dalton e quella molecolare di Avogadro.
1860	Congresso mondiale dei chimici a Karlsruhe (proposto da F.A. Kekulé) per trovare un accordo sui pesi atomici.
1862	A.E. Beguyer de Chancourtois dispone gli elementi, ordinati per peso atomico crescente, in una spirale avvolta su un cilindro: diversi insiemi di elementi simili sono sulla stessa verticale
1864	A. Newlands propone la «legge delle ottave»: classificazione di alcuni elementi in funzione del loro numero atomico.
1865	J. Loschmidt, utilizzando la teoria cinetica dei gas, determina per la prima volta il numero di Avogadro e il diametro degli atomi.
1869	D.I. Mendeleev pubblica la prima versione della sua tavola periodica
1870	J.L. Meyer propone una classificazione periodica degli elementi molto simile a quella di Mendeleev.
1872	Seconda versione della tavola di Mendeleev.
1877	P.E. Lecoq de Boisbaudran scopre il gallio e lo riconosce come l'eka-alluminio previsto da Mendeleev.
1879	L.F. Nilson scopre lo scandio, previsto come eka-boro.
1886	C. Winkler scopre il germanio, previsto come eka-silicio.
1894-98	J.W. Rayleigh e W. Ramsay scoprono i gas nobili (il gruppo 0).
1897	J.J. Thomson identifica come elettroni i raggi catodici.
1904	Modello atomico <i>plum pudding</i> di J.J. Thomson.
1908	J. Perrin deduce il numero di Avogadro da esperimenti sul moto browniano: conferma l'esistenza delle molecole.
1911	Modello atomico di E. Rutherford: la carica positiva dell'atomo è concentrata nel nucleo.
1911	A. Van der Broek riconosce che l'ordine in cui gli elementi compaiono nella tavola periodica corrisponde alla carica del nucleo.
1913-24	Sviluppo del modello atomico di Bohr.
1913	H. Moseley mette in relazione le frequenze delle serie K e L dello spettro X degli elementi con il numero atomico.
1916	G.N. Lewis propone una teoria del legame chimico fondata su coppie di elettroni.
1919	I. Langmuir: struttura atomica e teoria degli ottetti per spiegare la valenza.
1919	F.W. Aston perfeziona lo spettrografo di massa e dimostra l'esistenza degli isotopi.
1926	E. Schrödinger ricava la sua equazione.
1927	W. Heisenberg formula il principio di indeterminazione
1928	D.R. Hartree: calcoli atomici con più elettroni.
1932	J. Chadwick scopre il neutrone.