



United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization



2019
IYPT
International Year
of the Periodic Table
of Chemical Elements

4 2019

**La Tavola Periodica degli
Elementi tra storia e futuro**



TOGETHER,
WE WILL
SHAPE THE
FUTURE.

COSTRUIAMO SOLUZIONI ADATTE A TE.

Con il nostro ampio portafoglio prodotti, siamo in grado di offrirti soluzioni personalizzate ad alto valore aggiunto. E grazie alla qualità e all'efficienza dei nostri servizi, siamo il partner ideale per supportare la tua crescita. Con noi, il tuo business ha la forma che vuoi.

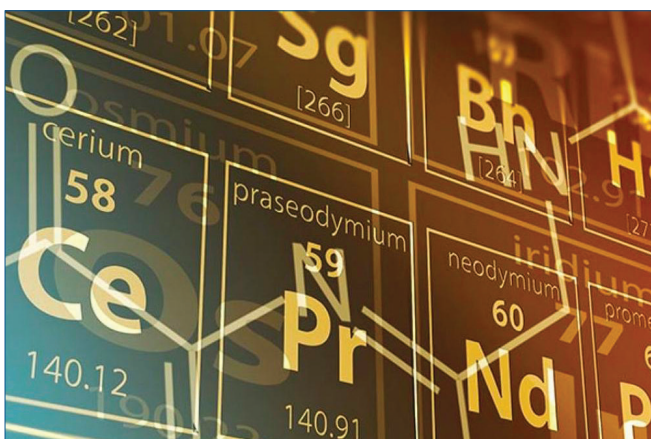


Chemistry to evolve

versalis



LA TAVOLA PERIODICA HA CENTOCINQUANT'ANNI



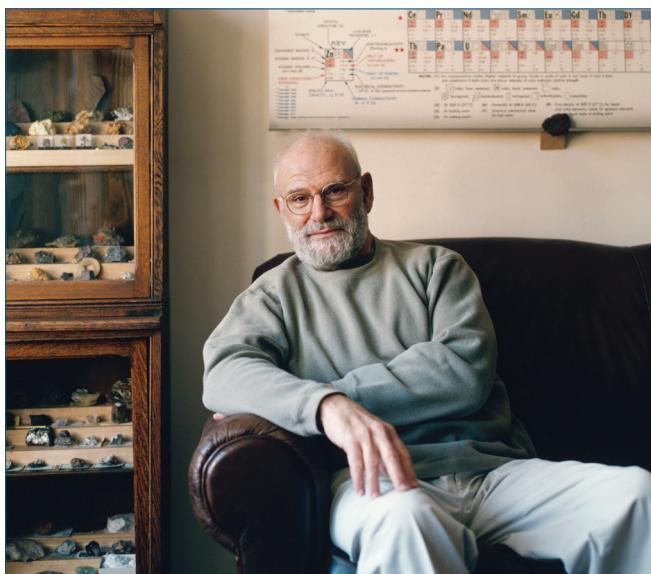
Il neuropsichiatra e scrittore Olivier Sacks (1933-2015) scelse la tavola periodica degli elementi come idea più geniale del millennio, nell'ambito di un'inchiesta condotta da alcuni giornali che avevano intervistato personaggi autorevoli della cultura mondiale (*Il Corriere della Sera*, 23 maggio 1999). Sacks era un conoscitore dei meccanismi di funzionamento della mente e, proprio nella Tavola di Mendeleev, aveva riscontrato una geniale capacità di sintesi e di organizzazione delle informazioni.

Per noi chimici la tavola periodica appare, da molti anni, quasi scontata, benché la prima stesura risalgga soltanto al 1869, quando erano noti appena 61 elementi. È arrivata a noi rimaneggiata, ritoccata continuamente nel corso degli anni ed arricchita con la scoperta di nuovi elementi. Ho apprezzato che Sacks, nel suo articolo, abbia definito la tavola periodica "icona" della chimica e proprio questo aspetto simbolico vorrei evidenziare su queste pagine, che derivano da un mio precedente contributo (*La Chimica e l'Industria*, 1999, **81**(8), 679), qui riproposto in occasione dell'**IYPT 2019**. Un'icona è un'immagine che ricorda una storia, in-

dica un progetto, aiuta nei momenti di difficoltà e di sconcerto. Quante volte in una riunione di lavoro, alla richiesta frenetica di un esemplare della tavola periodica abbiamo visto qualcuno che ne ha tirata fuori una miniaturizzata dal portafoglio, pieno d'orgoglio, come se fosse stata un'immagine sacra. Quanti di noi, in un'aula universitaria, perdendo il filo di qualche noiosa conferenza o riunione accademica sono stati ipnotizzati dalla sua immagine appesa sulla parete e si sono lasciati andare a ricordi suscitati da una casella-elemento. Quanti ancora possono testimoniare il successo di proposte operative nel campo della ricerca, come quelle di suggerire semplicemente di scendere in verticale nel gruppo 1a, di muoversi all'interno dell'VIII gruppo o di spostarsi in orizzon-

Anche l'Italia, com'era logico aspettarsi, ha visto un fiorire di iniziative per celebrare convenientemente l'Anno Internazionale della Tavola Periodica degli Elementi. Oltre ai numerosi convegni, il materiale prodotto è quanto mai abbondante e a partire dai libri, dagli articoli specializzati e divulgativi, anche sulla stampa quotidiana, chi volesse documentarsi, a vari livelli, ha solo l'imbarazzo della scelta. Il nostro giornale, con lo stile che gli è proprio e che privilegia la riflessione e l'approfondimento mirato di alcuni temi, propone questo "speciale" in cui storia, attualità e prospettive future hanno pari peso. Ringrazio il Direttore e il CdR che mi hanno incaricato di curare il fascicolo e soprattutto gli Autori che si sono resi disponibili a collaborare.

Marco Taddia



Oliver Sacks

tale nella serie dei lantanidi. La tavola periodica è il simbolo dell'unità della chimica, e della sua stessa essenza. Un'icona che sta a ricordare alla gran parte di noi, che passa la vita intorno ad alcuni elementi, che questi sono solo pochi mattoni di un'unica costruzione: il mondo fisico che ci circonda.

Un secondo aspetto iconografico, che è quello che ha più affascinato Sacks, è il fatto che la tavola, scoperta su basi empiriche, è stata ordinata dopo alcuni decenni su basi più scientifiche. Osservandola si possono intravedere, oltre le proprietà applicative, quelle atomiche e invisibili dei singoli elementi. Essa costituisce l'immagine di una chimica intesa sia come strumento per capire il mondo che per utilizzarlo al meglio.

Ma c'è un ulteriore aspetto incastonato nella tavola periodica che va al di là della sua semplice lettura: la presa d'atto, in una visione d'insieme, che esiste un ordine e un legame fra componenti diversi dell'universo. Gli elementi non sono che dei fossili e portano con sé la storia del passato. Mendeleev li ha messi in ordine, così come Darwin ha fatto per le sue conchiglie, ed entrambi hanno intuito una logica che li legava l'uno all'altro. Come c'è stata un'evoluzione delle specie che ha richiesto miliardi di anni, eventi rari e drammatici, coincidenze particolari, sintonie fini di molteplici parametri, trasformando una specie nell'altra, così è avvenuto per gli elementi del nostro universo a partire dall'idrogeno fino ai transuranici.

Osservando la tavola periodica e ricordando l'abbondanza dei diversi elementi nell'universo, un eccesso d'idrogeno e di elio, poi un picco massimo relativo sul carbonio, un altro più significativo sul ferro e poi una continua diminuzione fino all'uranio e ai suoi isotopi, possiamo leggere una storia di circa dieci miliardi di anni.

Tutto è avvenuto a partire da 10^{-43} s dopo il Big Bang. Partendo da un palla di fuoco che conteneva quark, leptoni e fotoni, poi nuclei di elio e di idrogeno, poi i loro atomi e dopo, nel giro di miliardi di anni, il resto. Sono avvenute reazioni di fusione all'interno delle stelle, incubatrici di elementi, di nuclei di idrogeno, di elio, di carbonio, di silicio. È seguita la formazione di quasi tutti gli elementi (ad eccezione di Li, Be e B formati nella materia interstellare sotto effetto dei raggi cosmici) fino a quelli del gruppo del ferro. Dopo una sosta, e a causa di un nuovo meccanismo evolutivo, ossia il bombardamento degli elementi del gruppo del ferro da parte di neutroni all'interno di stelle giganti o durante le esplosioni delle supernovae, si è avuta la formazione di tutti gli altri elementi pesanti fino agli attinoidi. A questo punto, quasi cinque miliardi d'anni fa, si formò il nostro Sistema Solare. Sotto l'icona immaginata da Mendeleev se ne può quindi intravedere un'altra, considerata "acheropita" (non dipinta da mani d'uomo) che racconta la storia di questa odissea nello spazio.

Il sistema periodico non è soltanto lo scrigno dei nostri ricordi, come è stato ben espresso nell'omonimo libro di Primo Levi, ma è anche l'icona cripta che ci ricorda in ogni momento la vastità e l'unicità della chimica, gli aspetti applicativi mai disgiunti da quelli fondamentali, nonché l'immediatezza e l'utilità didattica. Grazie ad essa ci capita, facilmente, di andare al di là di ciò che è immediatamente visibile.



IL TUO BUSINESS NON CONOSCE CONFINI.



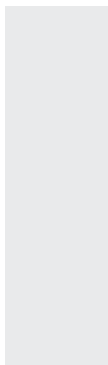
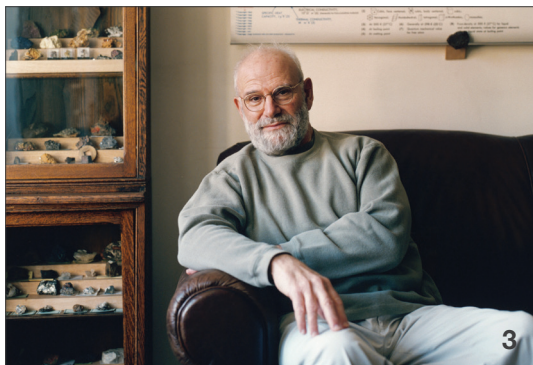
JEEP COMPASS. BORN TO BE WILD.

Gamma Compass: Consumo di carburante ciclo misto (l/100 km): 8,3 – 5,1; emissioni CO₂ (g/km): 190 – 128 con valori omologati determinati in base al ciclo NEDC di cui al Regolamento (UE) 692/2008. I valori sono indicati a fini comparativi e potrebbero non riflettere i valori effettivi.

Jeep® è un marchio registrato di FCA US LLC.

Jeep[®]
THERE'S ONLY ONE

Copertina: immagine per gentile concessione www.iypt2019.org



EDITORIALE

3 LA TAVOLA PERIODICA HA CENTOCINQUANT'ANNI

Ferruccio Trifirò

CENTENARIO LA CHIMICA E L'INDUSTRIA

9 LA CHIMICA E L'INDUSTRIA (1919-2019) CENT'ANNI AL PASSO CON L'INNOVAZIONE TECNICO-SCIENTIFICA

10 LA CHIMICA E L'INDUSTRIA. UN PONTE FRA INDUSTRIA E MONDO ACCADEMICO

Ferruccio Trifirò

16 ECONOMIA SOSTENIBILE E RISORSE RINNOVABILI 100 ANNI FA

Marco Orlandi

CHIMICA & TAVOLA PERIODICA

20 NELLA TAVOLA PERIODICA È CONTENUTA LA STORIA DELL'UOMO

Adriano Zecchina

26 LA CLASSIFICAZIONE DEGLI ELEMENTI NELLA PRIMA METÀ DEL SECOLO XIX

Marco Taddia

32 PESI ATOMICI CORRETTI E SISTEMA PERIODICO

Antonella Maria Maggio, Roberto Zingales

37 IL RUOLO DEI PROCESSI CHIMICI NELL'ISOLAMENTO DEGLI ELEMENTI

Marco Fontani, Mariagrazia Costa, Mary Virginia Orna

44 IL SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI E LA TEORIA QUANTOMECCANICA DELLA VALENZA

Andreas Karachalios

52 ELEMENTI DELLA DISCORDIA

Francesco Neve

58 LA TRASMUTAZIONE DEGLI ELEMENTI

Nadia Robotti, Matteo Leone

64 IL METABOLISMO ANTROPOGENICO DEGLI ELEMENTI E LE POTENZIALITÀ DI RICICLO

Luca Ciacci, Fabrizio Passarini

CHIMICA & NOI

70 ANNO INTERNAZIONALE DELLA TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI: UNO "STRUMENTO" PER LA CHIMICA DI TUTTI I GIORNI

Stefano Cinti

74 ACQUA PULITA PER TUTTI! MATERIALI INNOVATIVI ED ECOFRIENDLY PER LA PURIFICAZIONE DELLE RISORSE IDRICHE

Luca Rivoira

DALLA LETTERATURA

78 a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

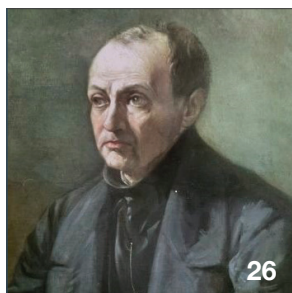
LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

80 IL PARADOSSO DEI CICLI

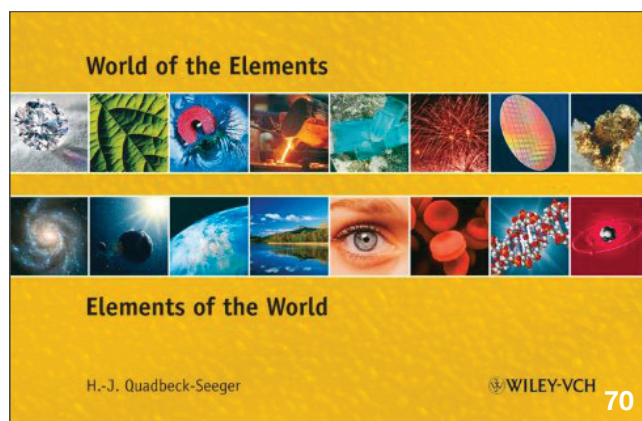
Claudio Della Volpe



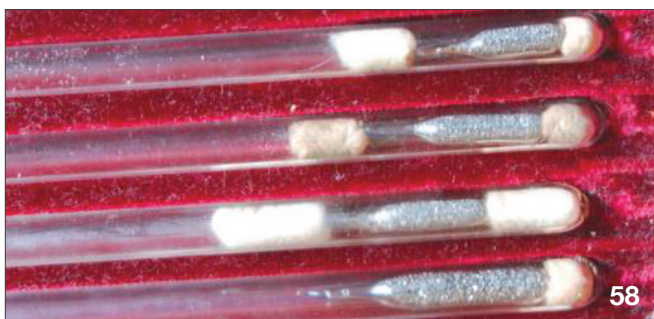
37



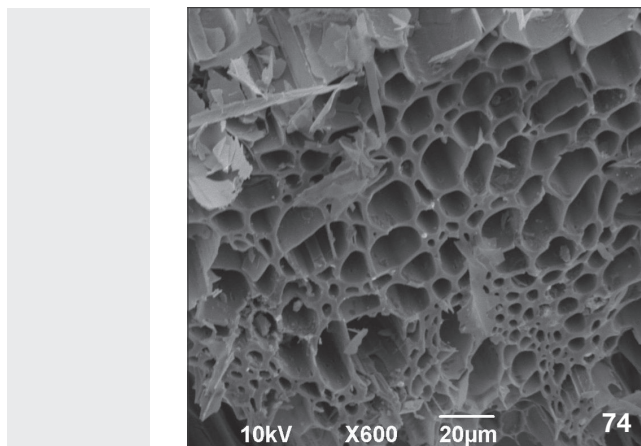
26



70



58



74



http://www.soc.chim.it/riviste/chimica_industria/catalogo

DIRETTORE RESPONSABILE

Ferruccio Trifirò

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini

Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano - tel. +39 345 0478088
anna.simonini@soc.chim.it

COMITATO DI REDAZIONE

Alessandro Abboto, Catia Arbizzani, Federico Bella, Silvia Bordiga,
Martino Di Serio, Matteo Guidotti, Maria Menichincheri,
Oreste Piccolo, Anna Simonini, Marco Taddia, Ferruccio Trifirò

COMITATO SCIENTIFICO

Angela Agostiano, Vincenzo Barone, Luigi Campanella, Sergio Carrà,
Donatella Caruso, Massimiliano Coletta, Silvia Colombo, Anna Maria
Fadda, Francesco Paolo Fanizzi, Gianluca Maria Farinola,
Antonio Marcomini, Giovanni Marletta, Claudio Minero,
Francesco Paolucci, Italo Pasquon, Francesco Luigi Pignataro,
Raffaele Riccio, Gianluca Sbardella, Margherita Venturi



HANNO COLLABORATO

Silvia Causeruccio, Monica Civera,
Claudio Della Volpe

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini - info@hamletcommunication.com - Skype: hamlet262

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl

Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)
Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256

agicom@agicom.it

Skype: agicom.advertising

EDITORE

PAS-SCI Srl

Roma

Reg. Tribunale di Milano n. 134 del 11/04/2017

ISSN 2283-544X



Specialists in gaskets

TEXPACK®

Richiedete il nuovo catalogo generale al nostro Customer Service

Texpack® srl - unipersonale

Azienda certificata UNI EN ISO 9001: 2008

Via Galileo Galilei, 24 - 25030 Adro (BS) Italia

Tel. +39 030 7480168 - Fax +39 030 7480201

info@texpack.it - www.texpack.it





LA CHIMICA E L'INDUSTRIA (1919-2019) CENT'ANNI AL PASSO CON L'INNOVAZIONE TECNICO-SCIENTIFICA

**La Chimica e l'Industria (1919-2019)
Cent'anni al passo con l'innovazione tecnico-scientifica**

In occasione del Centenario di pubblicazione del primo numero del "Giornale di Chimica Industriale" (agosto 1919), poi divenuto "La Chimica e l'Industria" (gennaio 1935), il Comitato di Redazione della rivista e la Società Chimica Italiana, della quale è organo ufficiale, promuovono un incontro Università-Industria teso a riscoprire le ragioni fondanti.

Milano, 28 maggio 2019
FAST, Aula Morandi - Piazzale Morandi, 2

Chairman Raffaele Riccio
Ore 9,30
Apertura dei lavori e indirizzi di saluto:
Alberto Pieri (FAST)
Angela Agostiano (Società Chimica Italiana)
Nausicaa Orlandi (Federazione Nazionale degli Ordini dei Chimici e dei Fisici)

Ore 10,00-10,15
Da oltre vent'anni al timone de "La Chimica e l'Industria"
(Ferruccio Trifiro, Direttore Responsabile)

Ore 10,15-10,45
La Chimica Italiana agli albori del giornale
(Marco Taddia, Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica)

Ore 10,45-11,15
Identità del Chimico industriale nello scenario della attuale ricerca
(Sergio Carrà, Accademia dei Lincei)

Ore 11,15-11,45
Pausa caffè

Ore 11,45-12,15
Chimica: Scienza e Industria per un futuro più sostenibile
(Vittorio Maglia - Federchimica)

Ore 12,15-12,45
Retrospectiva critica sulla Chimica del petrolio negli ultimi 100 anni
(Mario Marchionna, Head of Technology Innovation and Development, Saipem)

Ore 12,45
Conclusioni



Per celebrare i cento anni della nascita de *La Chimica e l'Industria*, rivista che è l'organo ufficiale della Società Chimica Italiana, è stato organizzato dal Comitato di Redazione un convegno dal titolo "La Chimica e l'Industria (1919-2019). Cent'anni al passo con l'innovazione tecnico-scientifica".

L'evento si è svolto a Milano nella sala Morandi del Palazzo FAST, dove ha sede la redazione scientifica, ed è stato supportato da Mapei, Fondazione Oronzio e Niccolò De Nora, Società Chimica Italiana, SCI-Divisione di Chimica Industriale e FAST, SCI-Sezione Lombardia.

Per un resoconto del convegno [cliccare qui](#).

Qui ci limitiamo a pubblicare qualche immagine per ricordare la giornata.

Un sentito ringraziamento, ai relatori, ai partecipanti e agli sponsor e, come si usa in queste occasioni... appuntamento nel 2119!



LA CHIMICA E L'INDUSTRIA UN PONTE FRA INDUSTRIA E MONDO ACCADEMICO

FERRUCCIO TRIFIRÒ

In questa nota sono riportati i titoli di lavori pubblicati nel 2001 e 2002 sulla nostra rivista da parte di ricercatori e consulenti industriali, accompagnati dal nome della loro azienda, e il titolo di alcuni miei articoli dedicati nel corso degli anni al polo chimico di Marghera, alla Direttiva Reach ed ad altri settori industriali.

Per celebrare i 100 anni della rivista in questa nota si è voluto evidenziare il ruolo che ha avuto nel passato come ponte fra industria e mondo accademico, oltre che essere stata, come tuttora, un collegamento fra mondo accademico e industria, in quanto rivista della Società Chimica Italiana. Saranno ricordati gli articoli di ricercatori industriali pubblicati nel 2001 e 2002, i primi due anni in cui la rivista è stata pubblicata online, e alcuni miei articoli, pubblicati dal 1996 al 2019, la cui gran parte ha avuto come obiettivo riportare informazioni provenienti dal mondo industriale.

Articoli del 2001

Numero 1

La catalisi per uno sviluppo sostenibile della chimica

P. Ingallina, C. Perego - Enitecnologie (MI)

Sviluppo sostenibile.

L'industria ha bisogno del contributo di tutti

P. Ingallina - Enitecnologie (MI)

Spese adeguate per la ricerca in Italia. Un modello di valutazione

G. Pieri - Consulente per il trasferimento tecnologico (NO)

Considerazioni addizionali sulla ricerca in Italia

Q. Valenti - Technip Italia (Roma)

Catalizzatori zeolitici: alternativa pulita nelle sintesi di Friedl-Crafts

M.G. Clerici - Enitecnologie (MI)

L'apporto della ricerca industriale al settore dei beni culturali

G. Perego - Enitecnologie (MI)

Numero 2

Processi a membrana per la purificazione di

ingredienti farmaceutici

C. Viscardi, M. Ausonio, R. Piva - Bracco (MI)

Impiego di membrane per la produzione di tessuti impermeabili e traspiranti

S. Gaeta - Separen SpA (BL)

La pericolosa forbice fra chimica e ingegneria: c'è una soluzione?

G. Squinzi - Mapei (MI)

Membrane fluoropolimeriche

V. Arcella, G. Tommasi - Ausimont (MI)

Numero 3

Catalisi eterogenea e catalizzatori su misura

G. Stefani - Lonza Polimeri SpA (BG)

Ossido di propilene. Nuova tecnologia produttiva

U. Romano - Enitecnologie (MI)

Carbonati alchilici: solventi della nuova generazione Enichem

F. Mizia, M. Notari et al. - Enitecnologie (MI)

Enzimologia nel tessile. Biopreparazione del cotone ed uso degli enzimi nell'industria tessile (prima parte)

Y.M. Galante - Lamberti Spa (VA)

Tecniche analitiche del futuro: FTIR in-situ e on-line

D. Durante - Mettler Toledo (MI)

Separazioni su membrana nell'industria lattiero-casearia

C. Salvadori - Parmalat (PR)

Acqua, risorsa da conservare: l'impegno di Mita

P. Mezzalana - Mita Spa (MI)

Numero 4

I materiali polimerici alla ricerca di un equilibrio fra commodity e specialty

U. Romano - Enitecnologie (MI)

Leadership e innovazione

Q. Valenti - Technip Italia (Roma)

Nanotecnologie: la prossima rivoluzione industriale

G. Sironi - Federchimica (MI)

Il PVC, un prodotto eco-compatibile e sicuro

G. Vidotto - Centro di informazione sul PVC (MI)

Enzimologia nel tessile. Biopreparazione del cotone

ed uso degli enzimi nell'industria tessile (seconda parte)

Y.M. Galante - Lamberti Spa (VA)

Sistemi polimerici nanocompositi a silicati stratificati.

Proprietà e prospettive

A. Carrus - Pirelli Cavi e Sistemi SpA (AL)

Analisi di poliolefine con spettrofotometro FTIR

S. Nascetti *et al.* - Basell Poliolefine (FE)

Numero 5

Il quaderno di laboratorio.

Una ragione in più per tenerlo in ordine

M.V. Primiceri - Notarbartolo e Gervasi SpA (MI)

Caprolattame: nuove tecnologie di produzione

L. Dall'Oro, F. Rivetti - Enichem Donegani (NO)

Sistemi termografici fissi per impieghi industriali

V. Pigaiani - consulente Ircon-Thermitalia (VR)

Solubilità e lipofilia in funzione del pH

E. Fioravanzo, F. Magnaguagno - Soluzioni informatiche (VI)

Membrane per la separazione di gas

I.C. Roman *et al.* - Medal Lp (Newport, USA)

Numero 6

Gas-to-Liquid: è già business?

D. Sanfilippo - Snamprogetti (MI)

Etica e leadership

Q. Valenti - Technip Italia (Roma)

Gli oli vegetali come combustibili diesel

E. Fedeli, A. Girelli - liberi professionisti (MI)

Nuove membrane perfluorate per PEMFC

G. Tommasi, A. Ghielmi, V. Arcella - Ausimont (MI)

Depolverizzazione e gestione VOC

S. Giuffrida - Circe, ente CNR (Roma)

Sait, versatile produttrice di caldaie e automatismi

M. Domiat - Sait Srl (BG)

Generazione di H₂ - Apparecchiature elettrochimiche

M. Silingardi, G. Sioli, G. Sironi - Comitato elettrico Italia e Fast (MI)

Protezione contro le sovrappressioni

R. Dell'Oro - FIKE Italia (MI)

Numero 7

La Custom Lead Optimisation arriva in Italia

G. Giardina - Nikem Research (MI)

Applicazioni dei biosensori nell'analisi dei cibi

A. Pizzariello, M. Stredansky, S. Miertus - Centro ricerche

Unido (TS)

Numero 8

Il Polo Tecnologico Magona

S. Zanelli, G. Nardini - Polo tecnologico Magona (LI)

Governare le diversità della ricerca e sviluppo

G. Pieri - Consulente per il trasferimento tecnologico (NO)

Nanotecnologie e catalisi

G. Sironi - Federchimica (MI)

Il progetto Iride. La tecnologia del colore nell'università e nell'industria

A. Gamba (Uni Como), M. Fucil (Ordine Chimici), F. Fattorini Lechler SpA (CO)

Approccio combinatoriale e catalisi. Un connubio promettente

C. Flego, C. Perego - Enitecnologie (MI)

Zeoliti per processi a basso impatto ambientale

C. Rizzo, A. Carati, C. Perego - Enitecnologie (MI)

Advances in Selective C₃ and C₄ Oxidations

R.K. Grasselli - ex ricercatore Sohio e MobilU (USA)

Processo bifasico per l'ossidazione del benzene a fenolo

R. Bortolli - Istituto Donegani (NO)

Verso la qualità totale

M. Barbieri - Istituto Scientifico Ronzoni (MI)

Brokeraggio tecnologico al Rich-Mac

G. Sironi - Federchimica (MI)

Tecnologie sostenibili per la gestione dei suoli

P. Cortesi - Enichem (NO)

White Paper per lo sviluppo sostenibile

R. Donkers - Commissione Europea (Bruxelles)

Protezione delle invenzioni biotecnologiche

G. Morelli - Ufficio Brevetti e Marchi (MI)

Anno 2002

Numero 1

Le sfide della chimica industriale

P. Ingallina, P. Pollesel - Enitecnologie (MI)

Valorizzazione di greggi pesanti

M. Ferrari - Prochem Srl (BO)

Microsistemi in applicazioni biomediche

P. Dario *et al.* - Scuola Superiore Sant'Anna/MiTech Lab e Pont-Tech, Pontedera

Estrazione di gas naturale

M. Tiraboschi, M. De Francesco - Fisher Rosemount (MI)

Numero 2

Il test della leadership. Visione, cultura, valori dell'azienda

Q. Valenti - Technip Italia (Roma)

Classificazione della ricerca

G. Pieri, consulente industriale (NO)

I catalizzatori zeolitici. Dalla raffineria alla trasformazione dei prodotti naturali

M.G. Clerici - Enitecnologie (MI)

Marcatori fluorescenti nell'infrarosso. Sonde per nanotecnologie

L. della Ciana - Innosense (TO)

Miscele gassose di taratura. Primo laboratorio italiano accreditato SIT

A. Budi, G. Bissolotti - SIAD SPA (BG)

Nuovi prodotti bioattivi e biomateriali da acido ialuronico

V. Crescenzi *et al.* - Univ. Roma e Fidia Advanced

Biopolimeri (PD)

Numero 3

Le materie prime rinnovabili. Una nuova opportunità per la chimica

S. Miertus - Centro ricerche Unido (TS)

L'industria chimica in Italia

G. Squinzi - Mapei (MI)

Formulazioni a base di tensioattivi da materie prime da fonti rinnovabili

T. Pellizzon - Lamberti SpA (VA)

Prodotti biodegradabili a base di amido

C. Bastioli, Novamont (NO)

Trattamento acque reflue

E. Turchi, R. Barba - Led Italia e Chiesi Farmaceutici (PN)

Numero 4

Idrogeno! Idrogeno!

D. Sanfilippo - Snamprogetti (MI)

Il panorama energetico mondiale

P. Ingallina, M.G. Clerici - Enitecnologie (MI)

Tecnologie GTL. Nuove opportunità per la Fischer-Tropsch

R. Zennaro - Enitecnologie (MI)

Valorizzazione heavy oil e frazioni petrolifere pesanti

N. Panariti, S. Rosi - Enitecnologie (MI)

Sistemi Pims nella produzione di gomme

E. Pavan, E. Giaffreda, F. Traverso *et al.* - ABO Industria SPA ed Enichem (MI)

L'industria della raffinazione in Messico

J.M.M. Dominguez, J. Aboites, T.A. Beltran, R. Quintero - Istituto Messicano del Petrolio

Numero 5

I sistemi di propulsione per veicoli a basse emissioni

F.E. Corcione - Istituto Motori CNR (NA)

Il Donegani oggi. Un centro per la chimica del futuro

G.R. Tauszik - Polimeri Europa (NO)

La qualità dell'aria di Milano. Situazione attuale e prospettive

L. Patricola, D. Zucchetti, C. Figini, A. Frigerio - Gruppo Italiano studi e ricerca (MI)

Lo standard S88.01 nell'industria farmaceutica

M. Mangiarotti, M. Rizzi - Merck Sharp & Dohme (PC)

La sfida del pulito

O. Zehender, L. Giusti *et al.* - Procter&Gamble (Roma)

Tecnologie per la distruzione di diossine e furani

S. Blasioli, L. Pistone, S. Albonetti - Sirtec Nigi e Univ. BO

Numero 7

Predizione dello smiscelamento nei sistemi polimero/ solvente

A. Vetere, Snamprogetti (MI)

Numero 8

EuroCombiCat 2002

C. Flego - Enitecnologie (MI)

Il controllo avanzato di processo: le attività in ambito ENI

M. Amadei - Polimeri Europa (MI)

L'analizzatore MRA on-line per migliorare le performance d'impianto

C. Bozzini, A. Masiello - APC Invensys Italia (MI)

Sensori virtuali per processi batch

E. Zamprogna, M. Barolo - APC Invensys Italia (MI)

Numero 9

Formulazione: tecnologia trasversale ad ampio spettro applicativo

O. Piccolo - consulente industriale (MI)

Un'innovazione nella formulazione dei detersivi

U.P. Bianchi, R. Garaffa - Solvay Ausimont (MI)

Abbattimento chimico biologico di H₂S in correnti gassose

R. Gianna, M.G. Valdiserri, A. Robertiello - Enitecnologie (Roma)

Le formulazioni poliuretaniche

G. Vairo, G. Guidetti, F. Pignagnoli - Dow Italia (RE)

Le formulazioni. Applicazioni farmaceutiche

G. Bottoni - Italfarmaco (MI)

Produzione dei cementi. Meccanismo d'azione dei coadiuvanti di macinazione

D. Padovani, A. Bravo - Mapei (MI)

La formulazione nell'industria chimica

S. Peratello, G. Libassi - Lamberti SpA (VA)

Incapsulamento dei manufatti in cemento-amianto.

Polimerizzazione in situ di monomeri acrilici

A. Borzacchiello, M. Lavorgna, L. Nicolais *et al.* - Istituto per i materiali compositi e biomedicali (NA)

Numero 10

Zeoliti e altri materiali porosi. Loro impatto sulle nuove tecnologie del terzo millennio

C. Flego - Enitecnologie (MI)

Catalisi, catalisi combinatoriale e... altro

C. Perego - Enitecnologie (MI)

Protezione sicura sotto una doccia di acido solforico

M. Colonetti - DuPont (MI)

Alcuni miei articoli su aspetti industriali

Ho scritto la maggior parte dei miei 295 da direttore prendendo spunto da informazioni industriali. In questa nota riporterò il titolo di alcuni di questi articoli che da soli danno un'idea del contenuto.

Articoli sul polo chimico di Marghera

Avevo lavorato in precedenza su aspetti scientifici di quattro produzioni chimiche legate a Marghera, scrivendo articoli con ricercatori industriali. Sono stato la prima volta a Marghera durante la giornata Fabbriche aperte del 2000, come direttore (un'esperienza indimenticabile che ho ripetuto con altri poli) ed ho scritto il mio primo articolo su Marghera. Ho scritto in totale 29 articoli su Marghera e sulla produzione di PVC, storica per questo polo chimico. Sono stato invitato dopo i primi lavori pubblicati a partecipare alle riunioni del sindacato UIL a Marghera, richiesta che mi è stata rivolta per spingermi a sensibilizzare la società sui problemi del petrolchimico. Ho scritto un articolo con un sindacalista del petrolchimico, Angiolo Francini, in particolare un'analisi di quelli che dovevano essere gli interventi per salvare le singole produzioni. Il sindacalista Angiolo Francini, con cui ho scritto l'articolo, è morto nel 2011 ed alcune parole su di lui riportate sui giornali sono le seguenti: "Sei stato l'angelo del lavoro, ultima colonna del Petrolchimico, da sempre a fianco dei lavoratori, uno degli esponenti migliori delle Acli. Così è stato definito ieri Angiolo Francini nell'ultimo saluto nella chiesa di Martellago, gremita da centinaia di persone. Addio a Francini difensore della salute degli operai". Francini era stato anche oggetto di un attentato da parte delle Brigate Rosse, ma si è salvato e sono orgoglioso di avere scritto un articolo insieme a lui e di aver accettato la sua richiesta ad andare alle riunioni del sindacato. Alcuni dei miei articoli sono stati affissi alla mensa del petrolchimico ed è stato dato un mio articolo al sindaco Cacciari in occasione di una sua visita a Bologna. La bioraffineria, realizzata a Marghera nel 2013, a seguito della quale è nato il polo di chimica verde con un processo sviluppato dall'Eni, era stata descritta in un articolo, a cui sono molto legato, pubblicato sul n. 7 del 2007 con il nome anche di Raffaele Rozzi, un mio ex studente, dal titolo "Biodiesel il top dei prodotti chimici". Mentre stavo correggendo le bozze di quest'articolo ricevetti la notizia della morte di Rozzi in Spa-

gnia in un impianto di biodiesel per salvare due operai che stavano soffocando durante la pulizia di una cisterna: per questo ho aggiunto il suo nome, con l'augurio che i problemi della sicurezza fossero maggiormente recepiti nel mondo industriale. Successivamente ho scritto diversi articoli sulla sicurezza. Nell'ultimo, "Incidenti storici ed attuali in spazi confinati la chimica ignorata", ho fatto riferimento ancora alla morte di Rozzi (*La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2017, 4(1), 3)

Al termine della pubblicazione dei miei lavori sulla rivista ho scritto un libro nel 2018 dal titolo "La scomparsa della petrolchimica a Marghera e la nascita di un nuovo polo chimico: Riflessioni negli ultimi vent'anni", Edizione Accademiche Italiane. Gli articoli pubblicati su Marghera sono i seguenti ed il titolo e l'anno danno un'idea del loro contenuto:

- 1) Sei società due obiettivi sicurezza ed innovazione, 2000, (9)
- 2) Chiude il caprolattame a Marghera. Per la chimica l'inizio della fine? 2002, (8)
- 3) L'impatto socio economico del PVC, 2004, (1)
- 4) Come ricucire lo strappo fra chimica e società, 2004, (7)
- 5) L'orgoglio di sapere gestire prodotti pericolosi. Come operare con sicurezza con fosgene, 2005, (8)
- 6) Le cause della chiusura del TDI, 2005, (9)
- 7) Marghera da polo chimico a polo logistico, 2006, (7)
- 8) Presente e futuro del petrolchimico di Marghera (articolo scritto con Angiolo Francini), 2006, (9)
- 9) Scompare anche la chimica dei poliuretani la grande beffa, 2006, (10)
- 10) La chimica gigante lascia fuori il nostro Paese, 2007, (1)
- 11) PVC: come si migliora la sostenibilità di un processo e dei suoi prodotti, 2008, (5)
- 12) Documento presentato alla Commissione Ambiente della Camera dei Deputati: aree industriali ad alto rischio chimico loro eventuali riconversione, 2008, (2)
- 13) In extremis si salva la petrolchimica a Marghera e così anche quella del nord Italia, 2008, (3)
- 14) La denuncia di una deindustrializzazione, 2008, (3)
- 15) Marghera. Al via la prima centrale elettrica ad idrogeno, 2008, (4).
- 16) PVC: come si migliora la sostenibilità di un processo e dei suoi prodotti, 2008, (5)
- 17) Salvate la produzione del PVC! Siamo all'ultima spiaggia, 2008, (6)
- 18) Osservatorio - Una speranza per la petrolchimica italiana, 2009, (1)
- 19) Perché scompare la petrolchimica in Italia?, 2009, (4)
- 20) Quale futuro per la chimica a Marghera per i politici locali, 2009, (5)
- 21) La scomparsa definitiva della produzione di PVC a Marghera, 2009, (4)

- 22) Chimica e Mercato - Punti di vista sul petrolchimico di Marghera, 2009, (5)
- 23) Forse riparte il PVC una speranza per il rilancio della chimica italiana, 2009, (10)
- 24) Perché le aziende straniere continuano a lasciare l'Italia?, 2010, (2).
- 25) Polo verde a Marghera forse riparte una chimica nuova, 2012, (9)
- 26) Poli verdi per rilanciare la chimica, 2013, (8)
- 27) Come si salveranno due poli chimici storici: Torviscosa e Marghera, 2015, (5), 2
- 28) Il futuro delle plastiche in PVC dopo la scomparsa della sua produzione 2015, (6), 2
- 29) Alla fine si salva la chimica di base a Marghera e quella del Nord Italia 2018, (1), 5.
- trovare alternative, 2012, (2)
- 13) Chimica e Mercato - Dall'Helsinki Chemicals Forum: le ricadute del Reach, 2012, (7)
- 14) Il processo di valutazione del Reach. Le sostanze CoRAP attribuite all'Italia, 2012, (7)
- 15) Un'altra sfida per la chimica: la tossicità delle miscele. L'effetto cocktail, 2013, (3)
- 16) Chimica e Mercato - Regolamento Reach. I risultati 2012 e le sfide per il 2013, 2013, (3)
- 17) The two faces of arsenic compounds under the control of OPCW and Reach, 2013, (7)
- 18) La sperimentazione alternativa a quella sugli animali, ancora una grande sfida per la ricerca, 2014, (4)
- 19) A che punto siamo con le sostanze SVHC? 2017, (6), 4
- 20) Quali messaggi del Reach per noi accademici dopo 11 anni, 2018, (3), 5.

Articoli sulla direttiva Reach

Ho partecipato come direttore all'inaugurazione del Reach a Bruxelles nel novembre 2005 e poi sono stato per 4 anni successivi ad Helsinki invitato, sempre nella veste di direttore della rivista, alle conferenze annuali sul Reach da parte dell'ECHA. Le informazioni più importanti sul Reach per gli accademici sono state evidenziare le sostanze che sono state eliminate dal mercato europeo e quelle che molto probabilmente lo saranno nel futuro. Riporto qui di seguito il titolo dei miei articoli sulla rivista (alcuni degli articoli sono stati pubblicati nella rubrica "Chimica e Mercato" e non sono esplicitati nell'indice della rivista):

- 1) La futura direttiva Reach, 2005, (10)
- 2) Volenti o nolenti il Reach è partito, 2007, (9)
- 3) Gli aspetti dirompenti del Reach, 2008, (5)
- 4) Il Reach e la nuova scheda di sicurezza, 2008, (10)
- 5) La direttiva Biocidi per capire gli effetti del Reach, 2009, (3)
- 6) Le sostanze più pericolose secondo il Reach che accontentano gli ambientalisti e non danneggiano l'industria, 2009, (8)
- 7) Chimica e Mercato - The second global Helsinki Chemical Forum 1ª parte: Reach una sfida globale, 2010, (6)
- 8) Le sostanze chimiche estremamente preoccupanti ad elevato livello di rischio, 2010, (7)
- 9) Chimica e Mercato - Helsinki Chemical Forum 2ª parte: Il futuro dell'Europa nello scenario chimico mondiale, 2010, (7)
- 10) Reach e innovazione: conoscere il destino delle sostanze estremamente preoccupanti, 2011, (7)
- 11) Chimica e Mercato - Helsinki Chemical Forum 2011 Reach a che punto siamo, 2011, (7)
- 12) Altre 20 sostanze estremamente preoccupanti. Occorre

Come si è salvata l'industria italiana delle plastiche

- 1) Polimeri e la svendita della chimica nell'indifferenza generale, 2001, (7)
- 2) Viaggio in Italia attraverso le industrie delle plastiche, 2003, (3)
- 3) Il riciclo industriale dei rifiuti plastici, 2007, (8)
- 4) La petrolchimica ed il sogno di volere unificare l'Italia, 2011, (2)
- 5) La natura ed il ruolo della filiera della plastica, 2014, (1)
- 6) Le 50 industrie medie grandi italiane. Nota 1: Industrie di base plastiche, fibre e gomme, 2014, (3)
- 7) Le esigenze di innovazione nella filiera delle plastiche, 2017, (3)
- 8) Occorre più ricerca per riciclare e riutilizzare le plastiche e salvare l'ambiente, 2018, (1).

Innovazioni sui processi industriali

- 1) La sintesi industriale dell'ammoniaca a cent'anni dalla scoperta, 2009, (8)
- 2) Acido nitrico Ostwald: già pronti per Copenaghen, 2009, (10)
- 3) Quale la sintesi ideale del biobutanolo?, 2010, (5)
- 4) Acido solforico: prodotto chimico dalle molteplici unicità, 2011, (10)
- 5) 1,4-butadiolo: un esempio di quello che sarà il futuro della chimica dei grandi intermedi, 2012, (3)
- 6) Il treno di sintesi dei fertilizzanti azotati: le reazioni più importanti dell'umanità, 2013, (5)
- 7) Le innovazioni nel passato e previste nel futuro nella produzione di 1,3-butadiene, 2016, (3), 3
- 8) Produzione di bioacrilonitrile è ancora un sfida, 2016, (5), 3.

SAVE

- ✓ **SAVE** 4.0 Soluzioni per l'Industria 4.0
- ✓ Sistemi di controllo (DCS, PLC, PC industriali)
- ✓ Strumentazione industriale di misura e controllo
- ✓ Interfacciamento HMI
- ✓ Sensoristica
- ✓ Quadri e regolatori
- ✓ Software per l'industria
- ✓ SCADA, telecontrollo e reti tecnologiche
- ✓ Strumentazione da laboratorio
- ✓ Valvole e attuatori
- ✓ Efficienza energetica
- ✓ Motion control
- ✓ Fieldbus e comunicazione
- ✓ IoT per l'industria

Fiera di Verona
23-24 ottobre 2019

Sponsored by



HTSTONE

KEYENCE

SENECA

ZEBRA

Organizzato da

EIOI **veronafiere**

Supported by



GISI riconosce SAVE quale evento italiano di riferimento per automazione, strumentazione, sensoristica

Partner ufficiale



Registrazione gratuita per gli operatori professionali



13

edizioni di successo



7.000

operatori previsti



+200

aziende rappresentate



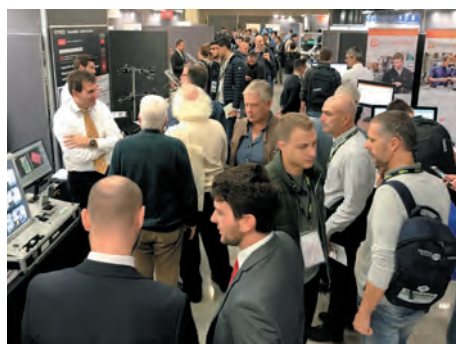
20

convegni plenari



+50

workshop





ECONOMIA SOSTENIBILE E RISORSE RINNOVABILI 100 ANNI FA

MARCO ORLANDI

DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELL'AMBIENTE E DELLA TERRA
UNIVERSITÀ DI MILANO-BIOCCA
MARCO.ORLANDI@UNIMIB.IT

L'obiettivo dello sviluppo sostenibile, che include il concetto di green chemistry, è relativamente recente, ma alcune importanti tematiche relative a questi argomenti, erano presenti nella letteratura scientifica a partire da molti anni prima. Un articolo del 1919 pubblicato sul Giornale di Chimica Industriale riporta alcuni interessanti spunti che, a distanza di 100 anni, sono ancora attualissimi e meritano una rilettura critica.

1919 - X. I

GIORNALE DI CHIMICA INDUSTRIALE

17

L'industria della cellulosa

I procedimenti di fabbricazione delle cellulose greggie ed imbianchite consistono, come è noto, in trattamenti idrolitici ed ossidanti dei materiali fibrosi vegetali. L'isolamento della cellulosa è basato sulla resistenza che essa offre, in determinate condizioni, all'azione degli agenti idrolitici ed ossidanti, a differenza delle altre sostanze, non cellulosiche, contenute nei tessuti vegetali, facilmente attaccabili e trasformabili in composti solubili.

Le cellulose estratte dai diversi materiali fibrosi hanno però un differente grado di resistenza all'azione dei suddetti agenti, e differenziano pure nella loro costituzione chimica e nelle reazioni che presentano. Delle diverse varietà di cellulose, sono impiegate nell'industria della carta quelle fibrose, appartenenti ai primi due gruppi della nota classificazione di Cross e Bevan. Uno di questi gruppi comprende le cellulose tipo cotone, di massima resistenza all'azione degli agenti idrolitici ed ossidanti, non contenenti gruppi CO attivi, producenti quantità trascurabili, da 0,1 a 0,4 %, di furfurolo all'idrolisi con acido cloridrico diluito, e con un contenuto di 50 % di ossigeno e 44,4 % di carbonio nella molecola; l'altro gruppo comprende le cellulose tipo legno e tipo paglia, meno resistenti all'azione degli agenti idrolitici ed ossidanti, di cui: quelle tipo legno contengono pochi gruppi CO attivi, con acido cloridrico diluito producono dal 3 al 6 % di furfurolo ed il contenuto in ossigeno e carbonio nella molecola è rispettivamente 51 % e 44-43,5 %; quelle tipo paglia contengono maggiori quantità di gruppi CO attivi, il rendimento in furfurolo raggiunge il 12-15 %, e la molecola contiene 53 % di ossigeno e 41,5-42,5 % di carbonio.

Le cellulose non fibrose, facilmente idrolizzabili, non hanno alcun interesse per l'industria cartaria.

In relazione alle suaccennate proprietà chimiche, strettamente attinenti alla più o meno difficile alterabilità delle cellulose all'azione degli agenti atmosferici, sta l'impiego di una cellulosa del 1° o del 2° gruppo secondo la durata di conservazione della carta da produrre; mentre la scelta di una delle cellulose appartenenti ad uno stesso gruppo è insita nelle proprietà fisiche e nei caratteri morfologici delle fibre, che impartiscono quei dati richiesti dai singoli tipi di carta e dall'uso al quale sono destinati.

Le cellulose di legno, paglia, sparto, per citare quelle più comuni, pur avendo, rispetto alla conservabilità della carta, minor pregio di quelle di cotone, lino e canapa, hanno cionondimeno una grandissima importanza per la fabbricazione della carta, trovando esse, particolarmente quelle di legno, conveniente impiego in tutte le carte, ad eccezione di quei tipi che devono essere conservati per lunghissimo tempo.

L'industria della cellulosa è complementare a quella della carta, e si riferisce, per lo più, alla preparazione delle paste chimiche greggie ed imbianchite, dal legno e dalle graminacee, quali la paglia e lo sparto. Il cotone, il lino, la canapa, pervengono alle cartiere sotto forma di cenci, cordami o cascami delle industrie tessili, la cui trasformazione in pasta avviene generalmente nelle cartiere stesse.

Il graduale e notevole sviluppo avvertitosi in questa industria, relativamente giovane, è dovuto alle numerose ricerche rivolte a fronteggiare l'impellente necessità di trovare nuove fonti di materie prime atte a sostituire i cenci, non più sufficienti all'ognor crescente consumo di carta; esso venne facilitato inoltre dai perfezionamenti introdotti man mano nella fabbricazione, applicando metodi ed apparecchi già adottati in alcune lavorazioni della grande industria chimica.

I procedimenti alla soda caustica ed al solfato, e quello al bisolfito, che fra tutti quelli studiati trovarono vasta applicazione industriale, e sono tuttora gli unici generalmente pra-

Negli ultimi trent'anni il tema dello sviluppo sostenibile, cioè di uno sviluppo che "soddisfa i bisogni correnti senza mettere a repentaglio i bisogni delle generazioni future" secondo la definizione data dal rapporto Brundtland [1] nel 1987, è diventato sempre più importante, fino a essere uno degli argomenti dominanti a livello mondiale, a tal punto che dopo la conferenza dell'ONU del 1992 si è reso il nuovo paradigma dello sviluppo. Ormai il concetto di sviluppo sostenibile ha acquisito una valenza multisettoriale e trasversale nelle sue diverse declinazioni di sostenibilità economica, sociale e ambientale.

In quest'ottica, anche la comunità chimica dapprima si è adeguata e poi è diventata essa stessa uno dei motori di questo nuovo concetto di sviluppo, introducendo, applicando ed estendendo il concetto di *green chemistry*, declinato per la prima volta da Anastas nel 1998 (Fig. 1). Per Anastas la *green chemistry* è l'invenzione, la progettazione e l'applicazione di prodotti e processi chimici in grado di ridurre o eliminare l'impiego di sostanze pericolose, nocive all'ambiente ed alla salute umana [2]. Nell'ambito della *green chemistry* ormai è dato per scontato l'utilizzo di materie prime che provengano da fonti rinnovabili per ottenere o sostituire dei prodotti o materiali di largo consumo che vengono attualmente prodotti da derivati dell'industria petrolchimica. Sulla base di queste premesse, è stata effettuata una valutazione delle risorse rinnova-

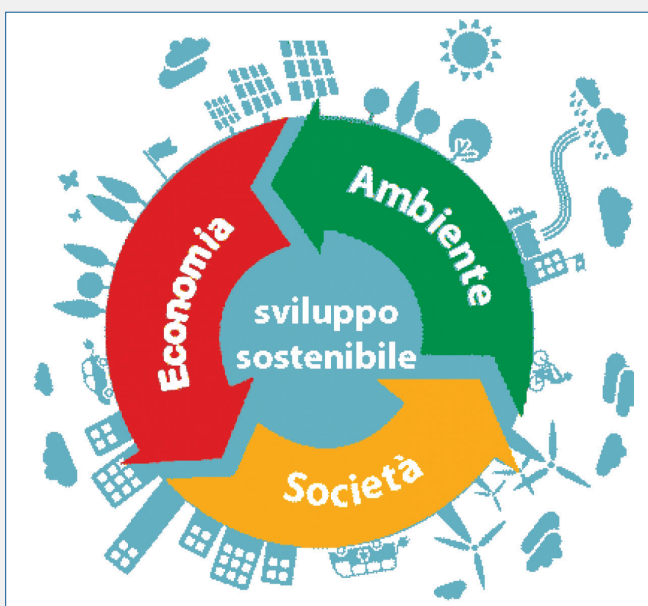


Fig. 1 - I cardini dello sviluppo sostenibile

bili disponibili su scala mondiale, da cui si evince che il biopolimero maggiormente presente in natura risulta essere la cellulosa, seguita dall'emicellulosa e dalla lignina [3] (Fig. 2).

Inoltre, da un punto di vista dello sviluppo sostenibile economico e ambientale, ormai è assodato che l'utilizzo e la trasformazione delle materie prime debba avvenire vicino al posto dove vengono prodotte, in modo da ridurre costi e impatto ambientale. Questi concetti ormai sono da considerarsi assimilati dalla comunità scientifica chimica, ma ovviamente, con tutte le approssimazioni del caso, è abbastanza sorprendente osservare come alcuni di questi aspetti, che sono stati codificati meno di una trentina di anni fa e che sono ancora oggi argomento di discussione e di ricerca, erano presenti nella discussione che coinvolgeva la comunità scientifica chimica italiana già 100 anni fa.

Nel 1919 il chimico Camillo Levi pubblicò sul *Giornale di Chimica Industriale* [4] un articolo sull'industria della cellulosa in Italia, che, letto cento anni dopo, risulta avere degli spunti molto interessanti, sia per quanto riguarda la chimica dei materiali lignocellulosici,

sia per quanto riguarda l'applicazione delle conoscenze chimiche nell'ambito di uno sviluppo sostenibile da un punto di vista economico e sociale. Gli aspetti ambientali nel 1919 non erano ovviamente considerati.

Il problema a cui i chimici dell'epoca dovevano fare fronte era la sostituzione nell'industria della carta, delle materie prime che venivano utilizzate allora e che erano essenzialmente cenci "non più sufficienti all'ognor crescente consumo di carta". Per risolvere questo problema impellente, nel 1919 Levi affronta il problema con un rigore scientifico ed una logica che a distanza di cento anni risulta ancora impeccabile. L'alternativa che venne proposta all'epoca prevedeva l'utilizzo della cellulosa ricavabile dalle piante. Le biomasse lignocellulosiche a cui si riferiva Levi sono le stesse che rappresentano, ad oggi, la principale risorsa rinnovabile per lo sviluppo delle bioraffinerie: l'alternativa, grazie alla ricerca di prodotti ad alto valore aggiunto, rispetto alle convenzionali raffinerie ad oli minerali. Le biomasse vegetali lignocellulosiche hanno una struttura molto complessa e sono per l'80-90% costituite da cellulosa, emicellulose e lignina; proteine, amido, pigmenti, minerali ed altri componenti rappresentano la restante percentuale. Queste biomasse rappresentano oltre il 50% della biomassa mondiale e la loro produzione annua è stimata ben oltre i 100 miliardi di tonnellate. La caratterizzazione chimico-morfologica della struttura delle diverse biomasse lignocellulosiche ha rappresentato, nel corso degli anni, il principale ostacolo al loro estensivo utilizzo in campo industriale. Attualmente la struttura delle biomasse lignocellulosiche nelle

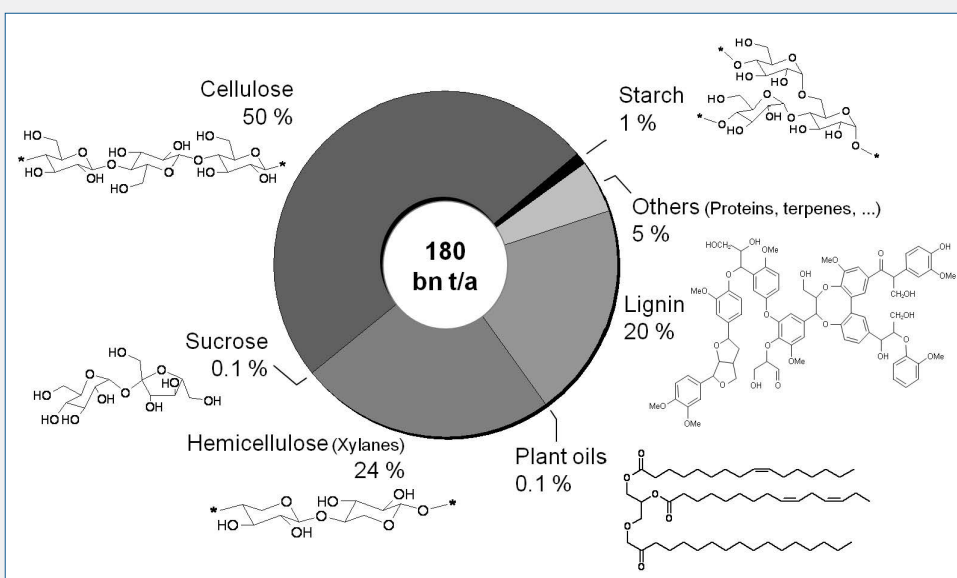


Fig. 2 - Biomasse presenti nel pianeta, fonte: <http://www.edition-open-access.de/proceedings/2/toc.html>

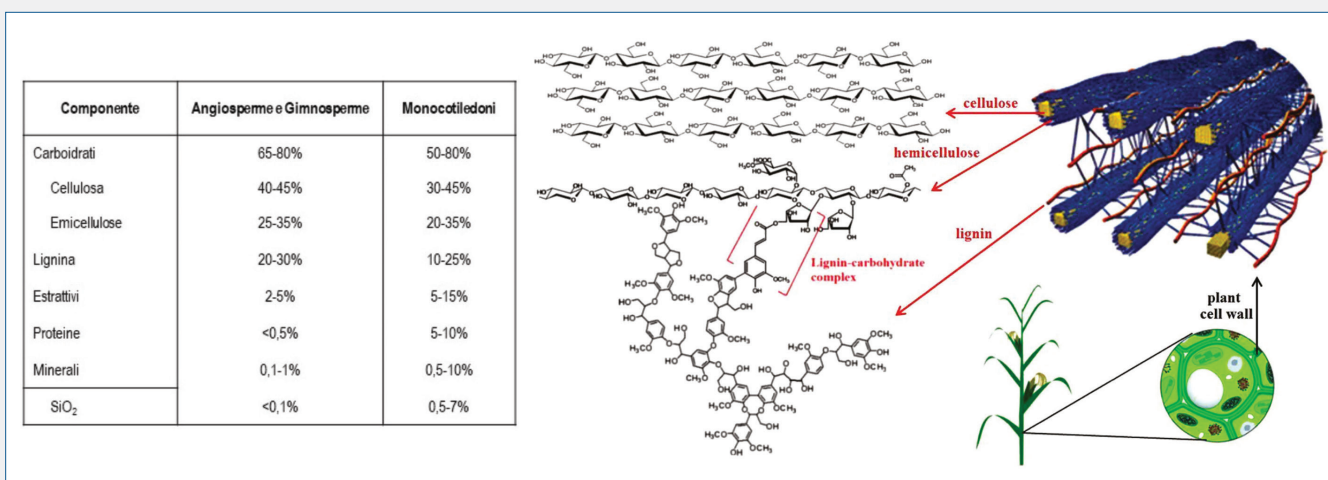


Fig. 3 - Composizione chimica nelle angiosperme e gimnosperme e nelle piante annuali

conifere, nelle latifoglie e nelle piante annuali è nota ed è riassunta nella Fig. 3.

Nell'articolo di Levi il problema della caratterizzazione chimica delle biomasse lignocellulosiche viene preso in considerazione come il problema primario e viene affrontato in modo brillante, considerando le tecniche analitiche disponibili nel 1919, sia per quanto riguarda la cellulosa, sia per quanto riguarda la lignina. Particolarmente interessante è lo studio sulla struttura chimica della lignina che, per ottenere le fibre di cellulosa pura, doveva essere rimossa. Levi definisce la lignina come "un composto non ancora precisamente definito, ma che secondo le più recenti ricerche del Klason sarebbe un composto di condensazione degli alcoli coniferilico e ossiconiferilico. La lignina sarebbe dunque un composto avente tutte le proprietà dei fenoli". Se si valuta questa definizione della lignina, basata solo su osservazioni sperimentali, con le

ultime definizioni della lignina ottenute nel corso degli anni grazie all'utilizzo delle più moderne tecniche analitiche (a partire dalla risonanza magnetica nucleare) si può dire che l'interpretazione dei dati sperimentali era stata corretta, con una notevole capacità di ricavare considerazioni generali da esperimenti particolari. Si richiamano a titolo di esempio alcune definizioni di lignina riportate nel corso degli anni, a partire dalla prima che risale al 1813: *Lignin is a fibrous, tasteless material, insoluble in water and alcohol but soluble in weak alkaline solutions, and which can be precipitated from solution using acid* [5]. Nel 1984 la lignina venne definitivamente identificata come un polimero e Feldman diede la seguente definizione (che peraltro non era ancora esaustiva): *Lignin is a complex and irregular polymer network, composed of randomly crosslinked phenylpropanoid units* [6]. Negli anni Duemila, le strutture delle differenti lignine vennero

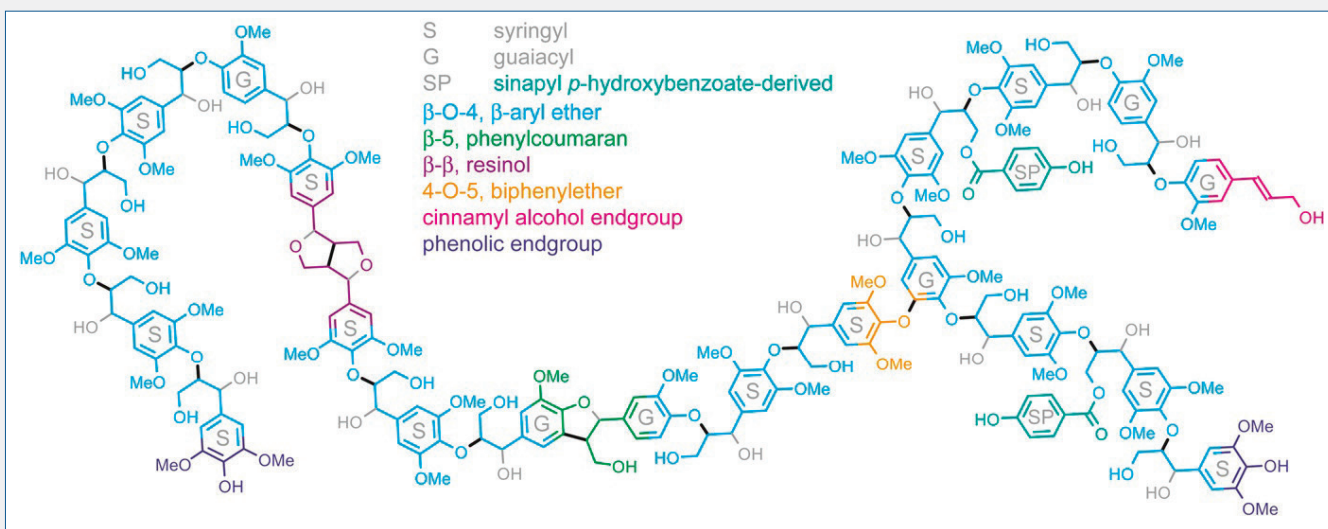


Fig. 4 - Struttura della lignina [7]

finalmente elucidate e si riportano di seguito due tra le principali definizioni: *Lignin is a phenyl-propanoid (C9) polyphenol mainly linked by arylglycerol ether bonds between the monomeric phenolic p-coumaryl (H) coniferyl (G) and sinapyl alcohol (S) units [7]; Lignin is the generic term for a large group of aromatic polymers resulting from the oxidative combinatorial coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids [8]*. Si può quindi osservare come la definizione data da Levi, seppure ovviamente lacunosa, non contraddicesse i risultati ottenuti dopo ottant'anni di studi (Fig. 4).

Grazie a queste conoscenze rudimentali sulla struttura della lignina, la proposta di utilizzare il gas di cloro in particolari condizioni che evitassero la formazione di acido cloridrico (un prodotto degradante della cellulosa) risultava essere particolarmente efficace. Del resto, il metodo di *bleaching* delle paste lignocellulosiche con cloro o con i suoi derivati è stato utilizzato fino agli anni Ottanta, quando è stato abbandonato per i suoi innegabili problemi ambientali, tuttavia la valutazione economico/scientifica fatta da Levi nel 1919 rispetto ad altri metodi risulta essere ancora valida. Levi inoltre osservò che il vantaggio di utilizzare il cloro rispetto ad altri metodi di delignificazione sarebbe stato indiscutibile qualora le cartiere fossero sorte in prossimità delle fabbriche che producevano la soda per via elettrolitica. Infatti il cloro, che si otteneva come sottoprodotto "ingombrante" di questa industria, si sarebbe potuto trasformare in un utile reagente per l'industria cartaria, contribuendo a sviluppare anche l'industria elettrolitica. La proposta del Levi era quindi di integrare la nascente industria cartaria italiana con l'industria elettrolitica degli alcali, il cui sviluppo era limitato dall'eccessiva produzione di gas cloro.

La parte più interessante dell'articolo riguarda un'analisi molto rigorosa sui motivi per cui la cellulosa estratta dai rifiuti dell'industria agroalimentare non poteva competere con la cellulosa ottenuta da conifere e latifoglie per produrre fogli di carta di buona qualità. Partendo da basi scientifiche l'autore osservava come, in Italia, l'industria della cellulosa fosse completamente mancante e per questi motivi l'Italia fosse un'importatrice netta e come il problema fosse ritenuto così importante per uno sviluppo economico della Nazione, da attivare una commissione parlamentare. In particolare, l'autore citava tra i motivi principali del mancato sviluppo la deficienza di legno per carta, specie le conifere, la scarsità ed il costo dei mezzi di trasporto dalle foreste alle fabbriche. Si proponeva quindi una sistemazione nazionale e rapida delle risorse forestali, con una particolare attenzione alle foreste del Trentino,

appena aggiunto al Regno d'Italia, ed uno sviluppo degli impianti produttivi vicino alle fabbriche, praticamente introducendo il concetto di economia circolare. L'aspetto ancora più lungimirante dell'articolo è contenuto in una frase che riporto testualmente. L'autore, dopo aver valutato sulla base di una seria analisi dei dati che, difficilmente, anche attuando un'accorta politica forestale che comprendesse le neo acquisite terre del Trentino, si sarebbe ottenuta una quantità di legno sufficiente a soddisfare le esigenze di cellulosa necessarie all'industria nazionale, affermava: "Ne è da escludersi che le continue ricerche sui materiali fibrosi abbiano a sortir buon esito col trovare un vegetale che sotto tutti i rapporti possa competere con il legno di abete". La soluzione al problema - ma questo si sarebbe capito solo sessant'anni dopo - non sarebbe stata la scoperta di un nuovo vegetale, ma il riciclo della carta e dei cartoni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.H. Brundtland *et al.*, Our Common Future Report of the World Commission on Environment and Development, 1987.
- [2] P.T. Anastas, J.C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford Science Publications, Oxford, 1998.
- [3] <http://www.edition-open-access.de/proceedings/2/toc.html>
- [4] C. Levi, *Giornale di Chimica Industriale*, 1919, **1**, 17.
- [5] M.A.P. de Candolle *Theorie Elementaire de la Botanique ou Exposition des Principes de la Classification Naturelle et de l'Art de Decrire et d'Etudier les Vegetaux* Deterville, Paris, 1813.
- [6] D. Feldman, Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions, D. Fengel *et al.* (Eds.), Wiley, Berlin and New York, 1984, 613.
- [7] J. Ralph *et al.*, *Phytochemistry Reviews*, 2004, **3**(1-2), 29.
- [8] W. Boerjan, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2005, **2**, 159.

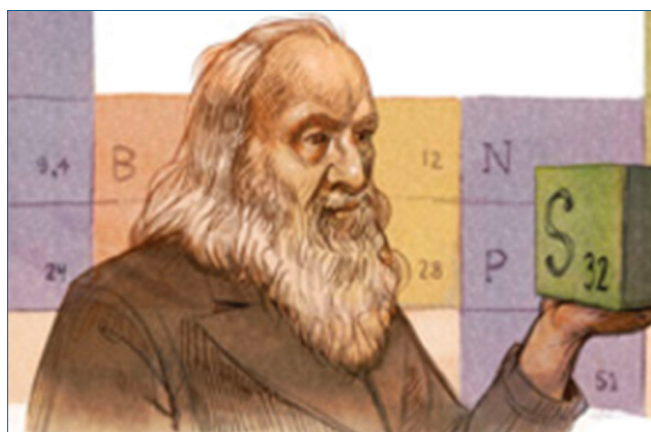
Sustainable Economy and Renewable Resources 100 Years Ago

The goal of sustainable development, including the green chemistry concept, is relatively recent, but some issues related these topics were present in the scientific literature starting many years ago. An article from 1919 published in *the Giornale di Chimica Industriale* reports some interesting ideas that after 100 years are still very current and deserve a critical re-reading.



NELLA TAVOLA PERIODICA È CONTENUTA LA STORIA DELL'UOMO

La tavola periodica è stato il vero strumento della creatività della natura e dell'uomo ed è alla base di una grandiosa crescita della popolazione mondiale e della ricchezza. Lo sfruttamento di queste basi materiali dello sviluppo ha prodotto competizione e guerre nei secoli passati. A causa dell'aumento di domanda di energia e di prodotti strategici il fenomeno è destinato ad acuirsi nel futuro prossimo.



Introduzione

Non so perché ma pensando alla tavola periodica da un po' di tempo mi frullano nella mente due frasi famose dovute rispettivamente a Emanuele Kant e a Giacomo Leopardi. La prima è tratta dalla *Critica della ragion pratica* e suona: "Due cose riempiono l'animo di ammirazione e venerazione sempre nuova e crescente, quanto più spesso e accuratamente la riflessione si occupa di esse: il cielo stellato sopra di me e la legge morale in me".

La seconda è l'incipit della poesia di Leopardi "Canto notturno di un pastore errante dell'Asia" che comincia così: "Che fai tu, luna, in ciel? dimmi, che fai, Silenziosa luna? Sorgi la sera, e vai, Contemplando i deserti; indi ti posi..."

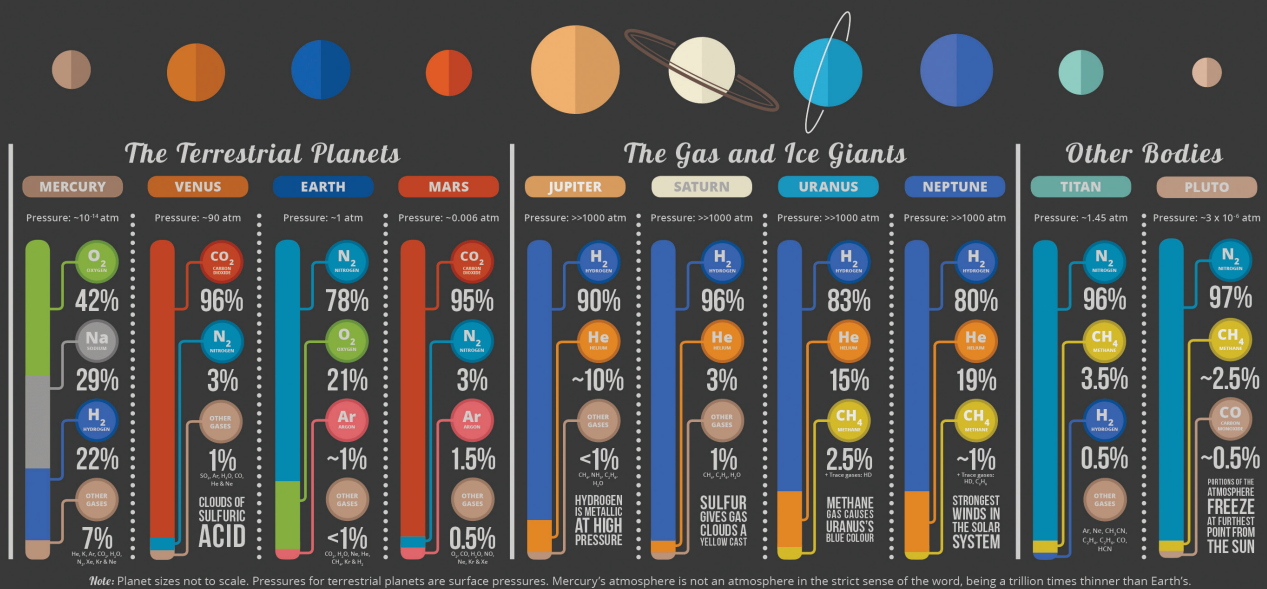
Le due riflessioni hanno in comune il cielo e i suoi astri, la sua impressionante vastità che induce da sempre interrogativi e paure sulla propria esistenza. Esse hanno alimentato per centinaia di migliaia di anni i saperi degli sciamani, dei sacerdoti e dell'astrologia. Con la nascita della scienza, dell'astronomia prima e dell'astrofisica poi, i segreti del cielo hanno cominciato ad essere decifrati.

Tuttavia solo da assai poco tempo (due secoli: un attimo) siamo divenuti coscienti del fatto che quando pensiamo al cielo in realtà pensiamo in modo indiretto alla tavola periodica e alle sue implicazioni sia chimiche che fisiche. Infatti oggi sappiamo che tramite la nucleosintesi che avviene nelle stelle, sono stati prodotti tutti gli elementi della tavola tranne l'idrogeno, che ha fatto da carburante iniziale. Questo processo creativo è avvenuto in un lunghissimo periodo di tempo. Si ritiene che 15 minuti dopo il famoso Big Bang la tavola periodica fosse costituita da pochi elementi come idrogeno (in maggioranza assoluta) e pochissimo elio e litio. Duecento milioni di anni dopo il Big Bang la nucleosintesi aveva proceduto originando gli elementi sino la rubidio (37). Infine solo dopo 8 miliardi di anni la tavola periodica, come oggi la conosciamo, era completata.

L'abbondanza degli elementi sulla crosta terrestre è diversa da quella del sistema solare e del cosmo.



THE ATMOSPHERES OF THE SOLAR SYSTEM



Note: Planet sizes not to scale. Pressures for terrestrial planets are surface pressures. Mercury's atmosphere is not an atmosphere in the strict sense of the word, being a trillion times thinner than Earth's.

© COMPOUND INTEREST 2015 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM | Twitter: @compoundchem | Facebook: www.facebook.com/compoundchem
This graphic is shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.

Fig. 1

Infatti, a differenza della composizione cosmica, gli elementi più abbondanti nel suolo roccioso e nell'atmosfera terrestri sono ossigeno, sodio, alluminio, silicio, calcio e ferro, seguiti da idrogeno, carbonio, titanio, magnesio e azoto, per citarne solo alcuni. Se si fa eccezione per pochi elementi come l'oro, tutti gli elementi pesanti presenti nello strato esterno del pianeta non esistono allo stato elementare ma sotto forma di minerali come ossidi, silicati, carbonati, cloruri, nitrati, solfuri, fosfati ecc. Questi elementi sono anche alla base della vita vegetale e animale. Pertanto gli ominidi che apparvero sulla terra a partire da circa un milione di anni fa non ebbero a che fare con gli elementi allo stato puro (tranne ossigeno e azoto dell'atmosfera) ma "nascosti" in un'enorme varietà di minerali e composti vegetali. La storia dell'umanità (dai vari ominidi sino all'*homo sapiens*) non potrebbe essere pienamente compresa senza tener conto della base materiale del mondo della natura, cioè in altre parole della tavola periodica.

A questo punto mi ritorna ancora in mente la frase di Kant sul "...cielo stellato sopra di me e la legge morale dentro di me" e mi domando perché non

abbia usato al suo posto una variante come "la natura attorno a me e la legge morale dentro di me". Si possono ovviamente avanzare molte spiegazioni di carattere culturale e storico. Tra le molte possibili, mi permetto di avanzare anche l'ipotesi che al tempo di Kant, non era chiaro come anche sotto i nostri piedi e nell'atmosfera che ci circonda fosse presente una complessità fatta di atomi, molecole e cristalli capaci di autoorganizzazione per formare esseri viventi come vegetali e animali. Solo nei secoli XX e XXI l'osservazione del cielo e lo sviluppo della fisica nucleare e dell'astrofisica chiarirà il carattere dinamico dell'universo osservabile. Per ragioni di sopravvivenza e conservazione della specie i nostri progenitori raccoglitori-cacciatori furono grandi osservatori solo dei composti della crosta terrestre. Essi riconobbero e classificarono presto in modo empirico rocce, erbe, vegetali e animali in termini di pericolosità e utilità per l'alimentazione e la caccia. Selezionarono, inoltre, le pietre utili per costruire attrezzi e armi. Alcune migliaia di anni fa, nel periodo di pastorizia e agricoltura, scoprirono il primo processo metallurgico per la produzione del rame facendo uso del fuoco, certamente la più

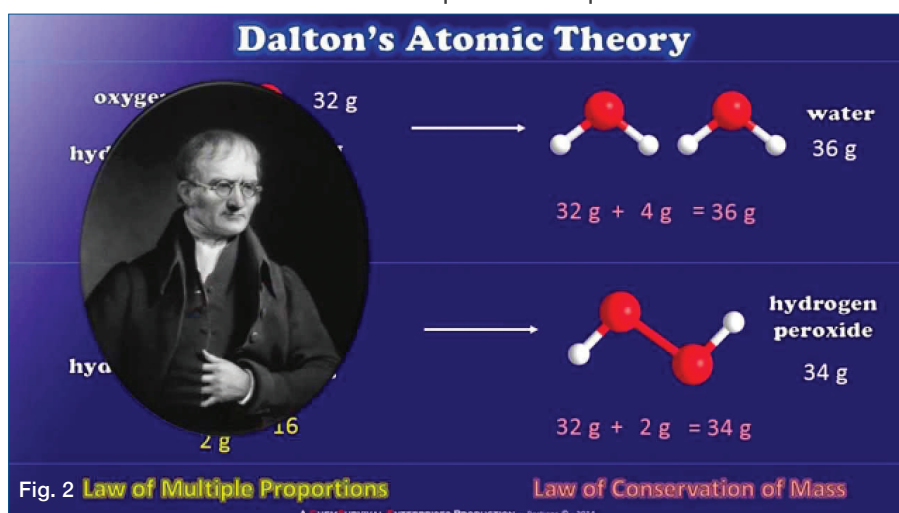
grande scoperta dell'umanità. Forse è stato quello stesso pastore errante per l'Asia della poesia di Leopardi che, avendo acceso un fuoco su una vena affiorante di malachite, ha notato la formazione di noduli di rame. Seguirono nel tempo stagno, piombo, ferro ecc. la cui natura di elementi metallici, come nel caso del rame, non poteva certo essere chiara in assenza di conoscenze scientifiche. Bisognerà attendere sino alla fine del XVII secolo con Boyle (contemporaneo di Newton) e il XVIII secolo con Lavoisier e Proust seguito da Dalton affinché, sulla base di misure quantitative e abbandonando i vecchi concetti aristotelici, si potesse affermare la scienza chimica. È infatti a Lavoisier che si deve la definizione di elemento "come sostanza che non è possibile decomporre con alcun mezzo". Lavoisier riconobbe molti elementi tra le sostanze metalliche già segnalate. Egli diede anche il nome ad alcuni elementi gassosi (ossigeno, azoto e idrogeno). Egli non sapeva tuttavia che questi erano sotto forma di molecole biatomiche. Solo con il contributo di Avogadro questo fatto venne chiarito. Tramite l'uso della bilancia di precisione, egli formulò la legge della conservazione della massa che permetterà, in seguito, di stabilire la composizione di molte sostanze come formate da vari elementi. Siamo all'anticamera del concetto rigoroso di molecola. Un altro passo decisivo si ebbe con Joseph Proust con la formulazione della legge delle proporzioni definite che recita: "Quando due o più elementi reagiscono, per formare un determinato composto, si combinano sempre secondo proporzioni in massa definite e costanti". L'insieme di queste conquiste

apri la via alla teoria atomica di Dalton che spiega pienamente perché gli atomi di vari elementi si combinano per formare dei composti solamente in numeri interi. Paradossalmente egli verificò la sua teoria stabilendo la formula della malachite, il minerale verde già citato, con cui è iniziato il primo processo metallurgico che ha portato alla scoperta del rame e del superamento dall'età della pietra. In questa sommaria elencazione non si può omettere le scoperte di Alessandro Volta riguardo la pila che legano i fenomeni chimici e i fenomeni elettrici. È evidente che con la fine del secolo XVIII tutto è pronto per la nascita della scienza chimica e della tavola periodica la cui formulazione è interamente da ascrivere alla creatività dei chimici. Siamo, inoltre, all'inizio della rivoluzione industriale. Solo in conseguenza delle scoperte della chimica e dello sviluppo dei metodi spettroscopici utilizzati in primo luogo sui composti della crosta terrestre, è iniziato lo studio della composizione degli altri pianeti e delle stelle. Con il successivo avvento della fisica nucleare e dei metodi dell'astrofisica venne formulato un quadro dell'evoluzione e composizione dell'universo di cui abbiamo parlato all'inizio.

I materiali strategici prima della rivoluzione industriale del secolo XIX

È venuto il momento di fare il punto sui "prodotti strategici", cioè i prodotti senza i quali la ricchezza e lo sviluppo delle comunità e delle nazioni tramite il commercio navale e terrestre non può essere garantita. L'esistenza di questi prodotti era ben chiaro da migliaia di anni. Tra questi, cereali,

schivi, tessuti, minerali e ceramiche furono strategici sin dallo sviluppo dell'agricoltura (circa 10.000 a.C.). Essi furono alla base di competizioni economiche, guerre e migrazioni spesso causate da fenomeni climatici. Con il passare del tempo e lo sviluppo di società organizzate, oro, argento, diamanti, carbone, minerali di rame ferro e stagno, zolfo e salnitro (necessari per la polvere da sparo), legname, gomma, cereali, prodotti ittici, prodotti tessili (seta, cotone e





lana), coloranti naturali, caffè, tè e altri composti psicoattivi, chinino (uno dei più importanti prodotti medicinali di tutti i tempi), fertilizzanti, zucchero e mano d'opera a basso costo e schiavi, divennero sempre più importanti, insieme con il perfezionamento delle tecniche di lavorazione del vetro, delle ceramiche e dei metalli.

Alla fine del secolo XVIII, in seguito allo sviluppo dei trasporti marittimi, prodotti come zucchero, cotone, chinino, caffè e tè, legnami pregiati, gomma, spezie, schiavi e coloranti naturali che provenivano solo o in gran parte dai Paesi tropicali o sub tropicali, comportò come conseguenza che i Paesi che per qualche ragione avevano il dominio navale degli oceani (cioè gli imperi coloniali) si trovarono in posizione privilegiata, anche rinforzata dalla grande disponibilità di prodotti del mare. Altri Paesi con carattere più continentale o che si affacciavano su mari interni, si ritrovarono invece in ritardo e quindi spinsero per accessi al mare e per la partecipazione alla corsa per le colonie. Qui si scorge il germe delle guerre che tenderanno necessariamente ad assumere carattere mondiale. Naturalmente gli elementi più coinvolti furono quelli più abbondanti sulla crosta terrestre o, per quanto riguarda i metalli, quelli più facilmente ottenibili mediante processi metallurgici semplici. Non è un caso che metalli come Al, Ti, Mg, che derivano da ossidi difficilmente riducibili, saranno utilizzati solo a partire dal secolo XIX. È appropriato sottolineare come tutto sia avvenuto senza conoscenze sulla struttura atomica e molecolare dei prodotti strategici.

Scienza chimica, sviluppo industriale, tavola periodica e materie prime

Se in sostanza lo sviluppo dell'*homo sapiens* prima della nascita della chimica fu legato allo sfruttamento inconsapevole degli elementi e dei prodotti più comuni e chimicamente accessibili della tavola periodica, lo scenario comincia a cambiare a partire dal secolo XIX, che vide il progressivo isolamento di nuovi elementi e la sintesi di nuovi composti. Il fenomeno fu così impetuoso che emersero crescenti difficoltà sia nell'uso di una nomenclatura unica che nella condivisione delle scoperte in un campo in rapida espansione. Il congresso organizzato a Karlsruhe (1860), formalmente con lo scopo di discutere le questioni riguardanti le conoscenze accumulate in campo chimico, permise uno scambio senza precedenti di idee ed informazioni sugli atomi e sulle molecole. A questo congresso parteciparono molti importanti chimici dell'epoca, come Kekulé, Wurtz, Cannizzaro e Mendeleev.

La formulazione di una tavola capace di spiegare la periodicità delle proprietà di molti elementi da parte di Mendeleev (di cui ricorrono quest'anno i 150 anni), oltre a beneficiare di queste crescenti scoperte, fu il risultato di precedenti tentativi che meriterebbero un'illustrazione più dettagliata.

Ma quello che più importa nel nostro discorso è il fatto che, con lo sviluppo della chimica, lo sfruttamento degli elementi e dei loro composti divenne consapevole e profondamente interconnesso con lo sviluppo industriale di cui diventò un pilastro determinante.

Tavola periodica e competizione per elementi e materiali strategici nei secoli XIX-XXI

È possibile mostrare come, partendo da alcuni degli elementi della tavola periodica scelti tra quelli più diffusi sulla crosta terrestre e da alcuni composti naturali e di sintesi come guano e nitrati, petrolio, zucchero, chinina, molecole psicoattive e farmaci di sintesi, sia possibile ritrovare molti lineamenti della storia.

Infatti per quanto riguarda elementi puri, ricordo per esempio come oro, platino e diamanti furono alla base delle guerre anglo-boere che infiammarono l'Europa alla fine del secolo XIX e che videro la partecipazione di volontari di molti Paesi. Per quanto riguarda lo zolfo (che poi significa acido solforico

e, in un secondo tempo, esplosivi e fertilizzanti) si parlò di “guerra dello zolfo” tra regno di Napoli e Inghilterra.

Il carbone (cioè di fatto carbonio), che fu alla base della grande quantità energia alla base della rivoluzione industriale del secolo XIX, non essendo presente in modo uniforme in Europa ma situato in aree di confine tra Francia, Germania e Belgio e tra Germania, Polonia e Cecoslovacchia (Slesia) non fu un motivo secondario all’origine delle due guerre mondiali. Lo stesso vale per il ferro. Non è un caso che, dopo la fine della seconda guerra mondiale, il primo aggregato che porterà alla formazione della comunità europea si chiamò, appunto, “Comunità del carbone e dell’acciaio”. Il bisogno di carbone e ferro fu una delle principali cause dell’invasione della Manciuria da parte del Giappone, foriero della nascita dell’impero giapponese. L’azoto (che poi significa acido nitrico, esplosivi, fertilizzanti e farmaci), sotto forma di urati e nitrati, fu all’origine delle guerre del guano e del Pacifico nel secolo XIX. Il problema dell’azoto stimolò la ricerca della sintesi catalitica dell’ammoniaca in Germania, fatto che ebbe effetti non secondari nella prima guerra mondiale e nella crescita (tramite i fertilizzanti azotati) della popolazione mondiale. Il rame fu ed è un elemento divenuto strategico con lo sviluppo dell’elettricità. Eventi come la famosa caduta di Allende in Cile nel secolo XX, hanno avuto pienamente a che fare con la nazionalizzazione delle miniere di rame di cui il Cile possedeva e possiede il predominio. Fosforo e potassio non sono da meno, perché hanno un’importanza primaria nella produzione dei fertilizzanti senza i quali (come nel caso dell’azoto) non si sarebbe verificata l’enorme espansione della popo-

lazione del XX secolo. Altri metalli, che dovrebbero essere citati, sono omessi per brevità. Ultimi venuti sono l’uranio, litio e terre rare. E che dire del petrolio, prodotto centrale nel grandioso sviluppo della mobilità del XX secolo e che è ancora oggi la principale fonte di energia per l’umanità? È un dato di fatto che il suo controllo è alla base di molte sanguinose guerre anche nel secolo XXI. Si può ben dire che la competizione tra le nazioni è ormai estesa a tutta la tavola periodica, i cui elementi stanno progressivamente divenendo tutti strategici e quindi oggetto di competizione.

Conclusioni

In questo breve viaggio non sono citati prodotti strategici come la gomma, senza la quale la motorizzazione individuale non sarebbe stata possibile e il cui libero approvvigionamento ha inciso sul risultato delle due guerre mondiali del secolo XX. Un altro esempio è il rifornimento di zucchero, soggetto a facili sanzioni, che è stato alla base di tensioni tra Francia e Inghilterra sin dal periodo napoleonico e portò alla selezione della barbabietola da zucchero. Nel secolo XIX, durante il fascismo, analoghe sanzioni portarono allo sviluppo della produzione autarchica di zucchero da barbabietola in Italia (Eridania). Ma anche farmaci come il chinino furono oggetti di guerra e blocchi sin dalla guerra di secessione americana. L’elenco è immenso e non può essere trattato in un breve intervento. È comunque evidente che esso è riconducibile alla tavola periodica, che è stata ed è il vero strumento inconsapevole o consapevole nelle mani dell’uomo e ne ha accompagnato il grandioso sviluppo. Su questa base credo che il titolo di questo intervento sia giustificabile.



Fig. 4

History of Man is Contained in the Periodic Table

The periodic table, which can be considered as the basic instrument of the nature and human creativity, has been the basis not only of the population and welfare increment but also of competitions and wars. Due to the increasing energy and strategic products demand global competition for the periodic table elements is expected to increase in the near future.



POWERING YOUR COMPANY

WWW.AGICOM.IT

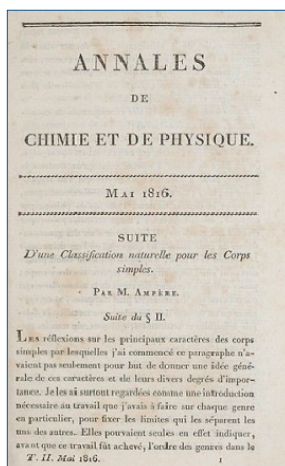


MARCO TADDIA

GRUPPO NAZIONALE DI FONDAMENTI E STORIA DELLA CHIMICA
MARCO.TADDIA@UNIBO.IT

LA CLASSIFICAZIONE DEGLI ELEMENTI NELLA PRIMA METÀ DEL SECOLO XIX

Nell'anno dedicato alla Tavola Periodica degli Elementi (IYPT 2019), il sistema di Mendeleev viene talvolta presentato come il risultato prodigioso di uno sforzo individuale o peggio di un sogno notturno, benché la realtà storica sia ben diversa. La ricerca di un metodo di classificazione dei corpi semplici, motivata da nuove scoperte e intenti pedagogici, risale ai primi decenni del secolo XIX. Qui è riportata una panoramica dei principali contributi.



Ampère, *Ann. Chim.*, 1816

Non è raro sentir dire che alcune delle intuizioni decisive per il progresso della chimica siano il frutto di sogni o visioni degli scienziati proponenti cosicché, come nel caso della formula della benzene rimasta legata al nome di August Kekulé (1829-1896), si è ritenuto di dimostrare l'inverosimiglianza della storia [1, 2].

Quest'anno, in cui si ricorda il 150° di pubblicazione

dei primi articoli di Mendeleev sulla Tavola degli Elementi, succede ancora, specialmente in internet [3], di leggere che l'ispirazione gli venne da un sogno. Basta avere una seppur minima infarinatura di storia della chimica per dubitare di questa versione. La Tavola, come ha efficacemente spiegato Bernadette Bensaude-Vincent [4] nella raccolta di saggi "Matière a penser" è "il frutto di un lungo e paziente lavoro di costruzione di Mendeleev, sulla base delle conoscenze empiriche accumulate durante il XIX secolo. Meglio ancora l'esito di un lavoro collettivo di diverse generazioni di chimici". La stessa autrice [4] ci ricorda ancora che sulla scia

della sistematica di Carl Nilsson Linnaeus (Linnèo) per la classificazione delle piante, si cominciò ad avvertire tale esigenza anche tra i chimici della fine del secolo XVIII, allorché si vide che la nomenclatura chimica doveva essere in qualche modo legata a un qualche sistema di classificazione. Il filosofo francese Auguste Comte (1798-1857) (Fig. 1), ritenuto il fondatore del Positivismo, espresse e motivò chiaramente l'esigenza di pervenire a una classificazione degli elementi chimici (o corpi semplici) nella 36° lezione del "Corso di filosofia positiva" dedicata alle "Considerazioni generali sulla chimica propriamente detta o inorganica"



Fig. 1 - Ritratto di Auguste Comte (Louis Jules Etex, 1810-1889)

detta o inorganica" [5]. Scriveva Comte: "Questa grande molteplicità degli elementi attuali ha condotto naturalmente ad occuparsi prima di tutto della loro classificazione. Tuttavia, ciò che ha reso particolarmente evidente la grande importanza di una tale domanda è il sentimento, che è diventato più profondo e più comune per lo



sviluppo spontaneo della filosofia chimica, dell'influenza preponderante che la classificazione razionale dei corpi semplici deve esercitare, per necessità, su quello dei corpi composti, e di conseguenza su tutto il sistema chimico. A questo proposito si può ipotizzare che la gerarchia delle sostanze elementari non debba essere determinata unicamente dalla sola considerazione dei propri caratteri essenziali, ma anche da quella, non meno indispensabile, anche se indiretta, dei principali fenomeni relativi ai composti che essi formano”.

Passando poi a trattare alcuni esempi di classificazione già in uso, Comte fa subito il nome di Ampère, di cui si parlerà più avanti, criticandone decisamente la teoria. Scriveva Comte: “Il Sig. Ampère sembra essere stato il primo a sottolineare giustamente l'importanza di tale ricerca: e questo è il merito principale dell'eccellente lavoro che ha pubblicato su questo argomento nel 1816. Questo saggio indica, inoltre, una conoscenza insufficiente e poco approfondita della teoria generale delle classificazioni, che a quei tempi, è vero, era molto meno chiaramente caratterizzato rispetto ad oggi. Non possiamo nemmeno considerare questo tentativo come sufficiente a mettere in evidenza tutte le vere e principali condizioni del problema. Nella concezione generale di questa bozza di classificazione, la considerazione esclusiva dei corpi semplici esercita un'eccessiva preponderanza. Per quanto riguarda la sua esecuzione, pecca, nel modo più sensibile, contro le prime ingiunzioni del gusto e la convenienza nell'arte della classificazione, che prescrive, ovviamente, di mantenere una certa armonia tra il numero di sezioni da stabilire e quello degli oggetti da collocare in esse. I cinquanta corpi che il Sig. Ampère desiderava classificare presentano un numero maggiore di divisioni principali di quelle che a volte appaiono nell'intera gerarchia animale”.

Ai giorni nostri, il nome di André-Marie Ampère (1775-1836) (Fig. 2), viene associato dalla maggior parte dei chimici alle fondamentali ricerche sull'elettrologia e all'omonima unità di misura dell'intensità di corrente, piuttosto che alla loro disciplina. Gli storici sanno che s'interessò di chimica, scienze naturali, matematica ed epistemologia e che il suo nome va associato a quello di Avogadro quando si cita la celebre ipotesi formulata dall'italiano. Ampère



Fig. 2 - André-Marie Ampère (1775-1836)

era infatti giunto prima di lui (1808), a conclusioni analoghe anche se pubblicò i suoi risultati tre anni dopo [6]. Vediamo dunque in che cosa consisteva la sua classificazione [7], risalente al 1816 ed ispirata, secondo Bensaude-Vincent [4], ai naturalisti e in particolare al botanico Antoine-Laurent de Jussieu (1748-1836). Ampère tentò

di realizzare una classificazione “naturale” basata su gruppi di sostanze accomunate da più analogie di carattere essenziale. Ampère rigettò le classificazioni fondate sulla reazione dei corpi semplici con l'ossigeno, ossia tra le sostanze combustibili e non combustibili. Tentò in un primo tempo una classificazione di tipo circolare (Fig. 3) dove le proprietà variavano con continuità, senza salti netti.

A questo tentativo subentrò quello di raggruppare i corpi semplici in due classi composte da *gazoliti* e *metalli* propriamente detti. Questi ultimi li divise poi in *leucoliti* e *croicoliti*. I *gazoliti* erano i corpi dotati della proprietà di formare dei gas permanenti, che, come scrisse il chimico Louis Jacques Thén-

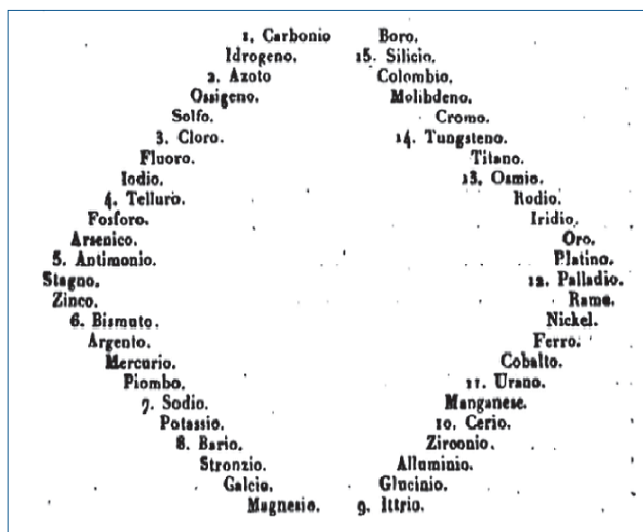


Fig. 3 - Classificazione di Ampère



Fig. 4 - Louis Jacques Thénard (1777-1857)

ard (1757-1857) (Fig. 4) nel suo *“Traité de Chimie Élémentaire”* [8, 9], è *“un carattere evidentemente artificiale, perché nessun chimico vorrà riunire l’ossigeno e lo solfo per la ragione che il primo forma un gas unendosi all’azoto ed il secondo unendosi all’idrogeno, laddove si comprende l’analogia dell’acqua e dell’acido solfidrico*

senza imbarazzarsi della loro rispettiva volatilità”.

A questo punto sarà bene ricordare che il *Traité* di Thénard, divenuto un’opera di riferimento per tutti i chimici europei, uscì per la prima volta a Parigi, in quattro volumi, nel 1813 e fu riedito per ben sei volte fino al 1836, quando i volumi divennero cinque. Nella sesta edizione, tradotta anche in italiano [9], Thénard inserì una rassegna critica dei metodi di classificazione che è indispensabile consultare anche oggi per ricostruire con ordine il cammino verso la Tavola detta di Mendeleev.

Ampère, sempre secondo Thénard [8], cataloga i metalli in due famiglie; *“quella dei leucoliti, che formano delle dissoluzioni incolori, e quelle dei croicoliti che producono delle dissoluzioni colorate. Basta citare lo stagno come appartenente alla prima, ed il titanio faciente parte della seconda per far vedere ciò che ha di artificiale questa divisione”*. Come si diceva, Ampère divise poi le tre famiglie dei gazzoliti, dei leucoliti e dei croicoliti, in generi. Alla semplice lettura di questo quadro, continua Thénard *“si scorge evidentemente che esige delle grandi correzioni. L’azoto ed il tellurio devono cambiar posto, l’antimonio, lo zinco e lo stagno non hanno niente di comune, ciò che annulla il quinto genere, l’osmio ed il titano devono essere separati, ecc.”* Secondo Thénard *“Ampère sarebbe il primo a far certamente tutte queste ed altre correzioni. Ma quello che qui si vuole mostrare è la difficoltà per non dire l’impossibilità in cui siamo d’indovinare le famiglie od i generi naturali”*. Se i difetti della classificazione di Ampère appaiono con tutta evidenza, da quanto si è detto si

può tuttavia essere d’accordo con lo stesso Thénard, il quale metteva in guardia chi era portato a demolire il tentativo di Ampère ritenendolo soltanto un fallimento. Così si esprimeva: *“Non perdiamo di vista che se Ampère ha errato nella sua impresa, essa non è stata meno utilissima fissando l’attenzione su questo genere di ricerche”*. La comunità dei chimici non adottò la classificazione di Ampère anche se alcuni, come Alexandre Baudrimont e Ferdinand Hoefer, tentarono di migliorarla [4]. Il geologo, mineralogista e chimico François Beudant (1787-1850) adottò la classificazione di Ampère nel suo *“Traité élémentaire de minéralogie”* [10]. A p. 51, laddove elenca gli elementi in ordine alfabetico per passare successivamente a descriverne le proprietà, scrive: *“Per questa ricerca noi ci appoggeremo in gran parte su una memoria del Sig. Ampère, che ha per oggetto la classificazione dei corpi semplici”*. Questa, secondo le informazioni in possesso di chi scrive, è l’adesione più convinta che si trova in letteratura. Se ad Ampère va il merito di aver tentato una classificazione, non bisogna dimenticare che il primo ad osservare una relazione tra i pesi atomici degli elementi fu il chimico Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849) (Fig. 5), Professore di Chimica e Tecnologia all’Università di Jena dal 1810 al 1849 [11]. Egli è noto non solo per la cosiddetta teoria delle “triadi”, che rientra nell’argomento qui trattato e che contribuisce ad annoverarlo tra i primi precursori di Mendeleev, ma soprattutto per aver osservato l’azione catalitica del nero di platino e per averla applicata con successo alla costruzione del primo accendino.



Fig. 5 - Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849)

Risale al 1817 [12] la sua dimostrazione che l’equivalente dello stronzio (42,5) è la media aritmetica di quello del calcio (20) e del bario (65). Più tardi (1829) egli estese la sua legge ad altri gruppi di elementi (zolfo-selenio-tellurio; litio-sodio-potassio; cloro-bromo-iodio). Basta dare un’occhiata alle Tavole per rendersi conto che la re-



lazione osservata da Döbereiner si estende dai pesi atomici ai numeri atomici. Dopo Ampère troviamo un altro tentativo di classificazione con Jean Baptiste Dumas (1800-1884), enunciato nel suo *Traité de chimie appliquée aux arts* (1828) [13]. Dichiarandosi favorevole a una classificazione di tipo naturale, egli divise i non-metalli in cinque gruppi, assumendo un criterio basato sul numero di atomi capaci di combinarsi con uno di idrogeno. Per quanto riguarda i metalli, invece, decise più tardi di appoggiarsi alla classificazione di Thénard. Nel 1858 elaborò anche una pentade formata da azoto-fosforo-arsenico-antimonio-bismuto. Questa idea seguì quella del chimico e igienista tedesco Max Joseph Pettenkofer (1818-1910) che nel 1850 aveva pensato a delle “tetradi” con i suoi gruppi formati da magnesio-calicio-stronzio-bario e ossigeno-zolfo-selenio-tellurio. Tutte queste classificazioni costituivano comunque dei semplici elenchi di pochi elementi. Intanto, non bisogna dimenticare che lo svedese Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) aveva proposto nel 1819 una classificazione di tipo elettrochimico basata sugli elementi elettropositivi, superata poi nel 1826 da una basata sugli elementi elettonegativi [6].

Ma soffermiamoci ora sulla classificazione del già citato Thénard che conobbe una certa fortuna, anche in Italia, senza tralasciare un altro contributo che ai chimici “senior” suonerà familiare. Occorre risalire ai tempi, ormai lontani, in cui all’Università e negli Istituti tecnici veniva insegnata l’analisi qualitativa inorganica. C’erano alcune reazioni caratteristiche (e indimenticabili) che permettevano di riconoscere qualche catione o anione particolarmente problematico. L’alluminio era uno di questi e il saggio che portava alla formazione del cosiddetto azzurro di Thénard (meta-alluminato di cobalto), di semplice esecuzione, era uno dei più belli. Non c’è da stupirsi se perfino Vincent van Gogh si fosse così espresso, in una lettera al fratello Theo: “*Il blu di cobalto è un colore divino e non c’è niente di più bello per creare un’atmosfera*” (Fig. 6). Thénard aveva descritto il procedimento che permetteva di ottenere quel pigmento così particolare in un articolo del 1805 dal titolo “Un procedimento per la preparazione di un colore blu così bello come l’oltremare”. L’aveva sintetizzato nel 1802 [14] ma, per la verità, la faccenda è più complessa perché pare che Carl Friedrich Wenzel (Dresda, 1740 -

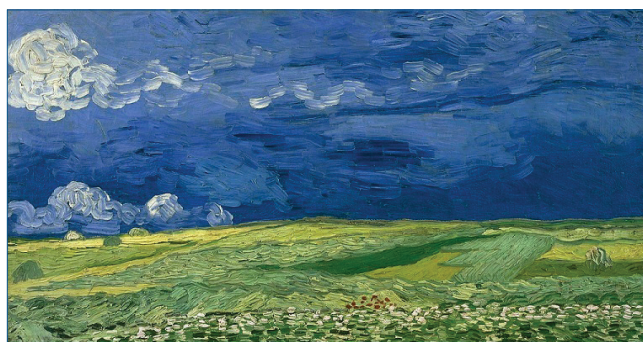


Fig. 6 - Vincent van Gogh
(Campo di grano sotto un cielo tempestoso)

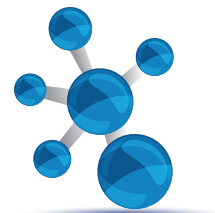
Freiberg, 1793) e lo svedese Johan Gottlieb Gahn (19 agosto 1745 - 8 dicembre 1818) se ne fossero già occupati, il primo nel 1777 [6].

Tornando all’oggetto del presente articolo, va ricordato che nel secondo volume del *Traité*, sotto il titolo “Classificazione dei metalli”, Thénard propose una loro divisione in sei sezioni, fondate sulla loro affinità per l’ossigeno. Quelli che appartengono alle prime tre assorbono l’ossigeno alle temperature più elevate e decompongono l’acqua a diverse temperature, a seconda della sezione in cui sono collocati. Quelli appartenenti alle restanti sezioni non decompongono mai l’acqua e assorbono l’ossigeno a temperature elevate (quarta e la quinta) o non l’assorbono in alcuna condizione (sesta). In quest’ultima sezione, Thénard collocava: argento, palladio, rodio, platino, oro e iridio. Secondo lui, per studiare i metalli non si doveva procedere in maniera arbitraria perché in tal modo si sarebbero presentate grandi difficoltà. Nella quarta parte del *Traité*, intitolata *Essai de Philosophie Chimique*, inclusa nel quinto volume, già citata per la critica ad Ampère, l’Autore ritornava sull’argomento e esponeva in maniera organica il suo “sistema”. Nelle sette pagine del settimo e ultimo capitolo “Classificazione dei corpi”, Thénard motiva l’esigenza di procedere a una classificazione in campo scientifico come conseguenza dell’aumento dei fatti conosciuti e delle idee. A tale proposito, rendendosi conto che nella scienza vi sono epoche di transizione verso un livello superiore di conoscenza, Thénard si occupava della distinzione fra le classificazioni cosiddette artificiali e quelle naturali. Le prime, affidandosi a un carattere specifico particolare, le giudicava molto utili perché raggruppavano i corpi più diversi e consentivano di riconoscerli rapidamente. L’esempio che porta è quello

di classificarli in base all'affinità per l'ossigeno. C'erano degli svantaggi perché in tal modo vengono a separarsi corpi che invece sono simili, come lo stagno e il titanio. Il primo è infatti molto più facilmente ossidabile rispetto al secondo, con il quale manifesta invece altre analogie. Esempio opposto è dato da magnesio e alluminio. In conclusione, la facilità di afferrare il senso di tale tipologia di classificazione era in contrasto con il servizio offerto, incompleto e talvolta sbagliato. L'alternativa era il ricorso a una classificazione naturale che desse luogo a gruppi di elementi caratterizzati da un insieme di proprietà comuni, mettendo da una parte l'idea di compiere l'operazione basandosi su di un'unica caratteristica. Era evidente tuttavia che nel caso si volesse seguire questa strada non ci si doveva aspettare di giungere rapidamente alla meta perché il progresso della scienza comporta l'acquisizione continua di nuove conoscenze, inevitabilmente destinate a modificare la visione delle cose. Coloro che avevano provato a mettere in piedi classificazioni naturali avevano fallito, secondo Thénard, proprio perché avevano trascurato le implicazioni dovute al continuo progredire della scienza. L'esempio portato è quello di Ampère di cui si è già parlato. Secondo Thénard per classificare i corpi semplici era sufficiente interrogare "*l'expérience la plus vulgaire*" e raggrupparli basandosi su proprietà comuni. Giungeva così a formare i gruppi sotto-riportati, dove accanto al nome dell'elemento c'è il peso atomico (riferimento O=100): Iodio (789), Bromo (489), Cloro (224), Fluoro (117); Tellurio (800), Selenio (494), Zolfo (201), Ossigeno (100); Carbonio (38), Boro (136), Silicio (277), Zirconio (420); Azoto (88), Fosforo (196), Arsenico (470); Idrogeno (6,2). L'ordine in cui disponeva i corpi semplici entro ciascun gruppo era stabilito dall'affinità per l'idrogeno e faceva notare che essa aumentava diminuendo il peso atomico. Dopo una serie di ragionamenti, Thénard concordava con Dumas affermando quanto segue: "*La base per la classificazione dei corpi precedenti consiste nel riunire quelli simili per natura, proporzioni e modi di condensazione delle loro combinazioni con l'idrogeno*". Dopo aver sottolineato gli aspetti che orientavano l'aggregazione in gruppi siffatti, Thénard avanzava anche l'ipotesi che "*il peso atomico sembra avere lo stesso ordine d'importanza*". In questo modo anche il nome di Thénard potrebbe collocarsi tra quelli di coloro che ebbero

il "presentimento" di una relazione matematica tra i pesi atomici degli elementi, ricordati da Mendeleev [15, 16], come lo furono Gladstone, Cooke, Kremers, Lenssen, Dumas, Pettenkorfer, Odling ecc. Thénard si rendeva conto tuttavia che il suo sistema si limitava a classificare 16 corpi e che tre di essi erano collegati solo da analogie. Bisognava quindi impegnarsi per giungere a classificare anche gli esclusi. Thénard criticava quanti, prima di lui e Dumas, avevano tentato di applicare delle classificazioni che comprendessero tutti gli elementi. Le riteneva azzardate e non voleva imitare i predecessori per non cadere negli stessi errori. La scienza non era ancora giunta, secondo Thénard, a livelli tali da rendere possibile un sistema completo e stabile di classificazione che comprendesse tutti i corpi semplici. Lui aveva tentato con lo scopo per rendersi conto di quanta strada rimaneva da fare.

Ci si potrebbe chiedere a questo punto che cosa si insegnava nelle Università e, in particolare, in quelle italiane. Nel 1819, Antonio Santagata (1774-1858), professore di chimica generale nella Pontificia Università di Bologna, pubblicò le sue "Lezioni di Chimica Elementare" [17] e dedicava la terza lezione del suo libro proprio alla "generale divisione dei corpi". La prima divisione era tra corpi semplici e corpi composti. Faceva poi due elenchi di corpi semplici: il primo ne comprendeva tredici e il secondo quarantuno. Fra i tredici troviamo gli "imponderabili", ossia il calorico, la luce, il fluido elettrico e il fluido magnetico, seguiti da nove non-metalli "ponderabili" (zolfo, fosforo, carbonio, ossigeno, azoto, idrogeno, boro, cloro e iodio). L'altro elenco comprendeva le sostanze metalliche, ovviamente "ponderabili". Santagata ricordava tuttavia un'altra classificazione in auge allora tra i chimici, quella che divideva i corpi semplici "abbrucianti" o che mantenevano la combustione (ossigeno, cloro, iodio) e i combustibili (idrogeno, azoto, fosforo, zolfo, carbonio, boro, metalli). Poco prima della metà del secolo, troviamo negli "Elementi di chimica filosofico-sperimentale" (1846) di Domenico Mamone Capria (1807-1888), studioso di origine calabrese e docente di chimica farmaceutica all'Università di Napoli, qualcosa di simile, integrato però dalla teoria di Jöns Jacob Berzelius (1779-1848). Il Mamone Capria [18] manteneva la distinzione fra corpi "ponderati" e "imponderati", includendo nei secondi i soliti quattro fluidi (calori-



co, luce, elettricità e magnetismo) ma poi andò ben oltre. Classificava i corpi semplici in gruppi, tenendo presente i diversi composti che davano con l'ossigeno e le polarità elettriche da cui traevano origine le molecole che costituivano tutti i corpi semplici e composti, applicando in tal modo la teoria dualistica dello svedese.

Raffaele Napoli, ex Professore dell'Università di Napoli, già "Ufficiale Sanitario della Real Marina e Professore Privato di Chimica", due anni prima che Mendeleev pubblicasse i primi lavori sulla Tavola Periodica, faceva una panoramica di tutti i tipi di classificazione [19], soffermandosi in particolare su quella di Henry Debray (1827-1888) [20], che era una modifica di quella di Thénard. Come premessa egli invitava gli studiosi a non considerare mai inalterabile quella che decidessero di adottare, anzi, rivolgendosi ai giovani, li esortava a farsi una classificazione loro propria, su misura per le proprie esigenze. Scarsa lungimiranza davvero e un sintomo di come fosse ridotta la nostra cultura scientifica alle soglie del 1869, quando apparvero i primi articoli di Mendeleev, destinati a essere ricordati 150 anni dopo, con tanta solennità. È giusto che sia così ma il suo nome non va disgiunto da quello degli autori che nel corso di mezzo secolo avevano caparbiamente affrontato l'arduo problema della classificazione degli elementi e che meritano un posto perlomeno dignitoso nella nostra memoria storica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.D. Dayan, *Bull. Hist. Chem.*, 2006, **31**(1), 28.
- [2] M. Taddia, *La Chimica e l'Industria*, 2015, **97**(3), 59.
- [3] <https://www.corriere.it/tecnologia/cards/2019-l-anno-tavola-periodica-7-curiosita-strumento-che-ha-rivoluzionato-chimica/tavola-periodica-nasce-un-sogno.shtml> (ultima consultazione 10/06/2019).
- [4] B. Bensaude-Vincent, *Matière à penser: Essais d'histoire et de philosophie de la chimie*, Nanterre: Presses universitaires de Paris Ouest, 2008.
- [5] A. Comptes, *Cours de Philosophie Positive*, Tome 3, Paris, Bachelier, 1838, pp. 92-98.
- [6] J.R. Partington, *A History of Chemistry*, v. 4, Martino Fine Books, Mansfield Centre CT, 1972, pp. 90-96, 143-213, 217-218, 178-180, 883-899.
- [7] L.M. Ampère, *Ann. Chim.*, 1816, **t.1**, pp. 295-308, 373-394; **t.2**, pp. 5-32, pp. 105-125.
- [8] L.J. Thénard, *Traité de chimie élémentaire théorique et pratique*, 6ème Ed., tome cinquième, Chrochard & C., Paris, 1836, pp. 511-519.
- [9] L.G. Thénard, *Trattato di Chimica Elementare - Teorica e Pratica*, V.5, Antonelli, Verona, 1838, p. 228 (pesi atomici), p. 708 e segg.
- [10] F.S. Beudant, *Traité élémentaire de minéralogie*, Verdière, Paris, 1837.
- [11] G.B. Kauffman, *Platinum Metals Rev.*, 1999, **43**(3), 122.
- [12] J.W. Döbereiner, *Ann. Phys. (Gilbert)*, 1817, **26**, 332.
- [13] J.B. Dumas, *Traité de chimie appliquée aux arts*, Béchet Jeune, Paris, 1828.
- [14] L.J. Thénard, *Journal des Mines*, 1805, **12**(15), 128.
- [15] D. Mendeleev, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1871, 8 (Supplementband), 133.
- [16] W.B. Jensen (Ed.) Mendeleev on the Periodic Law, 1869-1905, Dover, Mineola N.Y. 2005.
- [17] A. Santagata, *Lezioni di chimica elementare*, Ed. Annesio Nobili, Bologna, 1819, vol. I, pp. 51-79.
- [18] D. Mamone Capria, *Elementi di chimica filosofica-sperimentale*, Tipografia Festa, Napoli, 1846 vol. I, p. 58 e segg.
- [19] R. Napoli, *Prontuario di chimica elementare moderna*, Ed. Vincenzo Pasquale, Napoli, 1867, parte 1, pp. 44, 137-144.
- [20] H. Debray, *Cours Élémentaire de Chimie*, deuxième Ed., Dunod, Paris, 1865.

The Classification of Elements in the First Half of the Century XIX

In the celebration of International Year of Periodic Table of the Elements (IYPT 2019), Mendeleev's system is sometimes presented as the prodigious result of an individual effort or worse than a dream, but the historical reality is very different. The search for a method of classification of the simple bodies, motivated by new discoveries and pedagogical intents, dates back to the early decades of the 19th century. An overview of main ideas is presented here.



ANTONELLA MARIA MAGGIO, ROBERTO ZINGALES
UNIVERSITÀ DI PALERMO
ANTONELLA.MAGGIO@UNIPA.IT
ROBERTOZINGALES@OUTLOOK.IT

PESI ATOMICI CORRETTI E SISTEMA PERIODICO

Il lungo e travagliato percorso verso la determinazione dei pesi atomici degli elementi riflette le difficoltà incontrate nel comprendere e descrivere la composizione microscopica della materia. Tra l'ipotesi atomica di Dalton e il metodo semplice e certo di Cannizzaro per calcolare, dai dati sperimentali, i pesi atomici corretti, è trascorso più di mezzo secolo.

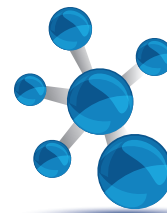
La scoperta della *Legge di periodicità* da parte di D.I. Mendeleev (1869) ha rappresentato la conclusione del lungo processo di ricerca di un criterio di classificazione in chimica e l'inizio di quello di razionalizzazione di proprietà e relazioni reciproche fra gli elementi, ampliandone il numero e favorendo la formulazione di ipotesi sulla struttura atomica.

Il criterio di classificazione adottato da Mendeleev era basato sulla concezione di elemento come *qualcosa* che si mantiene immutato quando variano le proprietà dei corpi semplici e quando essi si trasformano nei loro composti. Ben diverso era il corpo semplice, definito da A.L. Lavoisier (1789) come il termine ultimo dei processi di decomposizione chimica. Come altri prima di lui, Mendeleev individuò nel peso atomico la sola caratteristica numerica sperimentalmente accessibile di questo *qualcosa*: “[...] il valore del peso atomico è una quantità che non si riferisce allo stato momentaneo di una sostanza semplice, ma piuttosto appartiene a una porzione materiale di essa, una porzione che ha in comune con la sostanza semplice libera e con tutti i suoi composti. [...] Il peso atomico non appartiene al carbone o al diamante, ma piuttosto al carbonio” [1]. Per questo motivo, decise di ordinare gli elementi secondo il loro peso atomico crescente, anche perché, grazie a una migliore comprensione dei concetti fondanti della chimica, quali quelli di atomo e molecola, e alle procedure elaborate da Gerhardt e Cannizzaro, *basate su metodi saldi e indubitabili* [1], esso aveva finalmente acquistato solidità concettuale e correttezza numerica. Il concetto di atomo era stato, per almeno 2000

anni, al centro delle dispute filosofiche sulla costituzione microscopica della materia; J. Dalton ebbe il merito di avergli dato consistenza scientifica e di aver cercato di caratterizzarlo numericamente attraverso la determinazione dei pesi atomici, basata su grandezze macroscopiche, accessibili sperimentalmente (1803). Giustificata la costanza dei rapporti di combinazione (J.B. Richter, 1794) e di composizione (J.L. Proust, 1801) con l'ipotesi dell'indivisibilità delle particelle ultime (atomi), propose di usare questi rapporti per determinare i pesi relativi di ciascun atomo, rispetto ad un adeguato riferimento. Questa operazione era fondata sull'assunto non dimostrato che gli atomi si combinassero prevalentemente nel rapporto 1:1. Purtroppo, avendo scelto come riferimento l'atomo di idrogeno, che spesso si combina in rapporti diversi, ottenne valori non corretti per alcuni elementi, come mostrato in Fig. 1.

D'altro canto, un metodo alternativo per determinare i pesi atomici degli elementi gassosi era fornito dal *principio di Avogadro* (1811), il quale, prevedendo la presenza di un egual numero di particelle in volumi eguali di gas differenti, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, faceva coincidere il rapporto tra le densità di due gas con quello dei pesi delle loro particelle elementari (o costituenti).

Tuttavia, la teoria del *dualismo elettrochimico* di J.J. Berzelius (1814) e la diffusa convinzione che, per ciascun elemento, la particella integrante dovesse coincidere con quella elementare, portarono a rigettare l'ipotesi che due atomi dello stesso elemento potessero unirsi per formare particelle bi- o



	1803	1805	1808
Idrogeno	1	1	1
Ossigeno	5,66	5,5	7
Azoto	4	4,2	5
Carbonio	4,5	4,3	5
Acqua	6,66	6,5	
Ammoniaca	5	5,2	
Gas nitroso (ossido di azoto, NO)	9,66	9,3	
Ossido Nitroso (protossido di azoto N ₂ O)	13,66	13,7	
Acido nitrico (NO ₂)	15,32	15,2	
Zolfo	17	14,4	13
Acido solforoso (SO ₂)	22,66	19,9	
Acido solforico (SO ₃)	28,32	25,4	
Acido carbonico (CO ₂)	15,8	15,3	
Ossido di carbonio (CO)	10,2	9,8	
Fosforo		7,2	9
Idrogeno fosforato (fosfina PH ₃)		8,2	
Idrogeno solforato (H ₂ S)		15,4	
Etere		9,6	
Alcool		15,1	
Idrogeno carburato (metano CH ₄)		6,3	
Gas olefante (etilene C ₂ H ₄)		5,3	
Magnesia			20
Calce			23
Soda			28
Potassa			42
Stronzite			46
Barite			68
Ferro			38
Zinco			56
Rame			56
Piombo			95
Argento			100
Platino			100
Oro			140

Fig. 1 - Pesi relativi delle particelle elementari determinati da Dalton

poli-atomiche, ritardando la soluzione del problema. Non conoscendo la composizione delle *particelle integranti* (singoli atomi o molecole poliatomiche), e non riuscendo a conciliare i dati di tipo chimico (composizione percentuale) con quelli di tipo fisico (densità dei vapori), i diversi ricercatori ottenevano per lo stesso elemento valori differenti del peso atomico. Poiché anche la costanza del prodotto del peso atomico per il calore specifico (P.L. Dulong e A.T. Petit, 1819) forniva risultati in contrasto con le opinioni dominanti, alla fine si preferì tenere separato l'approccio fisico da quello chimico. Berzelius, che pure aveva utilizzato il principio di Avogadro per determinare correttamente i pesi atomici degli elementi gassosi, per calcolare quello dei metalli impose che la composizione dei loro ossidi fosse MO₂, che poi cambiò in

Elemento	C	O	S	Pb	Hg	Cu	Fe	Na	K	Ag
Pesi atomici Berzelius (1819)	12,12	16,0	32,3	416	406	129	109	93	157,6	433,7
Pesi atomici Berzelius (1828)	12,24	16,0	32,24	207,4	202,8	63,4	54,4	46,6	78,5	216,6
Pesi atomici IUPAC (2015)	12,01	16,0	32,07	201,2	200,59	63,55	55,85	22,99	39,10	107,87

Fig. 2 - Pesi atomici determinati da Berzelius

MO, per tener conto dei risultati di Dulong e Petit. In Fig. 2, alcuni valori dai lui ottenuti con i due approcci [2] sono confrontati con quelli recenti [3]. J.B.A. Dumas, determinati i pesi atomici dal confronto tra le densità dei gas, aveva ottenuto risultati imprevisti, che non era in grado di giustificare, e si rassegnò a rigettare il principio di Avogadro e a dichiarare falsa la teoria atomica (1842). È evidente, che anche i chimici più prestigiosi non riuscivano ad individuare un criterio generale per la risoluzione del problema.

La situazione si era fatta ingarbugliata: tra gli anni Trenta e la metà degli anni Quaranta dell'Ottocento, i diversi criteri adottati da ciascuna delle principali scuole chimiche europee (francese, inglese, e tedesca), per determinare (o, piuttosto, tirare ad indovinare) i valori dei pesi atomici, avevano prodotto numerose differenti tabelle, in contrasto tra di loro. Di conseguenza, si attribuivano formule differenti a ogni singola sostanza, soprattutto a quelle organiche, il cui numero cresceva di giorno in giorno.

Tutto ciò causava un senso di frustrazione che, alimentato dal crescente spirito positivista, induceva a rifiutare le ipotesi teoriche, per contentarsi di relazioni empiriche, da usare in maniera generalizzata. Perciò, nella seconda metà degli anni Quaranta dell'Ottocento, la maggior parte dei chimici si orientò verso il sistema dei pesi equivalenti, ritenuti più certi di quelli atomici. Occorreva un'azione coraggiosa, che scardinasse i paradigmi consolidati, per costruire un *sistema unitario*, che desse conto di tutti i dati sperimentali, sia di natura chimica, che fisica. Se ne fece carico una nuova generazione di chimici, tra i quali Gerhardt, Laurent, Gaudin, Cannizzaro.

C. Gerhardt notò che, usando le formule di Berzelius, nelle reazioni di condensazione degli acidi organici, si liberava sempre un numero di molecole di acqua e di anidride carbonica, doppio di quello che si otteneva dalle corrispondenti reazioni degli acidi inorganici. Evidentemente, avendo adottato la formula MO per gli ossidi di sodio, potassio e argento, Berzelius aveva determinato, per gli acidi organici e le molecole ad essi riconducibili, un contenuto di atomi di ossigeno e di carbonio doppio di quello corretto. In accordo con la legge di Dulong e Petit, che probabilmente Berzelius non aveva applicato a questi tre elementi, Gerhardt assegnò ai loro ossidi la formula M₂O, dimezzandone il peso atomico, attribuì a carbonio e ossigeno pesi atomici eguali a 12 e 16, invece che 6

e 8, e ricalcolò le formule delle sostanze organiche. Questa operazione fu ulteriormente supportata dalle indagini di H.V. Regnault che trovò una relazione simile a quella di Dulong e Petit tra i calori specifici di parecchi ossidi, solfuri, alogenuri e altri sali metallici, e i loro pesi molecolari [4].

La correttezza delle formule di Gerhardt fu confermata dal fatto che, per ciascuna sostanza gassosa, una quantità pari al suo peso molecolare occupava un volume eguale a quello di una quantità di acido cloridrico pari al suo peso molecolare, unificando il mondo inorganico e quello organico. Purtroppo, mancandogli una linea guida generale, dimezzò arbitrariamente anche i pesi atomici di tutti gli altri metalli. Nel 1846, un altro giovane chimico francese, A. Laurent, mise in chiaro come i termini atomo, equivalente e molecola, che si usavano indifferentemente come sinonimi, in realtà corrispondessero a concetti notevolmente diversi. L'atomo è la più piccola quantità di un elemento presente in un composto, che si trova sempre combinato con altri atomi, anche dello stesso elemento. Le molecole sono la più piccola quantità di ciascuna sostanza, semplice o composta, capace di esistenza indipendente. Dimostrò che le molecole dei gas elementari, come ossigeno e azoto, erano biatomiche, ma considerò tali tutte le molecole elementari, comprese quelle dei metalli.

Il principio di Avogadro, rivalutato anche da M.A. Gaudin, che lo usò per correggere le formule di numerose molecole organiche, si riferiva dunque a molecole, e trovò una conferma teorica definitiva quando R. Clausius lo dedusse dalla teoria cinetica dei gas (1857).

Chi mise a punto una procedura certa, di carattere generale, per determinare correttamente i pesi atomici degli elementi, fu il chimico palermitano Stanislao Cannizzaro, che arrivò alla soluzione nel tentativo di dare chiarezza e coerenza alle proprie lezioni di Chimica. Tra il 1849 e il 1851, aveva vissuto esule a Parigi, dove aveva lavorato con F.S. Cloëz, nel laboratorio di M.E. Chevreul, assistendo alle dimostrazioni di E. Fremy, frequentando le lezioni di calorimetria di Regnault [5] e probabilmente venendo a conoscenza del lavoro di Gerhardt e Laurent, anche se essi non godevano dei favori del mondo accademico. Nel 1851 fu nominato professore ad Alessandria e nel 1855 all'Università di Genova; è verosimile che nell'ambiente piemontese abbia avuto modo di riconsiderare il principio di Avogadro e le sue implicazioni. Nel *Sunto di un Cor-*

so di Filosofia Chimica [6] e poi in un appassionato intervento nella sessione conclusiva del Congresso Internazionale di Chimica (Karlsruhe, 1860) espose il suo approccio didattico.

Partendo dalla distinzione ontologica tra atomo e molecola e dall'enfatizzazione della loro relazione parte/tutto, Cannizzaro era arrivato alla conclusione che le particelle ultime delle sostanze fossero le molecole e che gli atomi non potessero esistere al di fuori di esse. Rivisitò il principio di Avogadro, ma, a differenza di molti autorevoli chimici, stabilì che volumi eguali di gas differenti contenessero lo stesso numero di molecole e non di atomi. Pertanto, dal confronto tra le masse di volumi eguali di sostanze allo stato gassoso, si poteva determinare il rapporto tra i loro pesi molecolari. Come unità di riferimento, scelse la mezza molecola d'idrogeno, che riteneva biatomica, sulla base di numerosi indizi sperimentali.

In questo modo, i pesi molecolari erano determinati su scala macroscopica ed espressi nelle unità di peso correnti (per esempio, grammi); tuttavia, in base al principio di Avogadro e all'ipotesi che gli atomi di un elemento fossero tutti eguali fra di loro (L. Euler, 1732), potevano essere trasferiti al piano microscopico, nel quale un atomo di idrogeno aveva peso unitario.

Dalton era partito dalla determinazione dei pesi atomici degli elementi, cercando di risolvere un problema a due incognite (il peso atomico e la composizione atomica delle molecole), pur disponendo di un solo parametro sperimentale (la composizione percentuale delle sostanze). Cannizzaro, invece, partì dalla determinazione sperimentale dei pesi molecolari, e, da questi, aumentato il numero delle equazioni indipendenti nelle stesse incognite, ricavò quelli atomici. Assumendo che la legge della composizione costante fosse valida, sia per le quantità macroscopiche, che per ciascuna singola molecola di ogni sostanza, ridusse ad un banale esercizio di ricerca del massimo comun denominatore [7] il problema che aveva afflitto la chimica per oltre mezzo secolo.

Determinati sperimentalmente i pesi molecolari di numerose sostanze gassose che contenevano lo stesso elemento, dalla loro composizione percentuale, ricavò quanti grammi di quell'elemento erano contenuti in una quantità pari al peso molecolare della sostanza, come negli esempi di Fig. 3 [6].

Cannizzaro trovò che ciascun elemento era sempre presente con una quantità eguale o multipla intera



Idrogeno				
Nomi dei composti	Pesi delle molecole	Pesi dei componenti delle molecole		Formule
Idrogeno libero	2	2 di idrogeno	-	H ₂
Acido cloridrico	36,5	1 di idrogeno	35,5 di cloro	HCl
Acido bromidrico	81	1 di idrogeno	80 di bromo	HBr
Acido iodidrico	128	1 di idrogeno	127 di iodio	HI
Acqua	18	2 di idrogeno	16 di ossigeno	H ₂ O
Ammoniaca	17	3 di idrogeno	14 di azoto	NH ₃
Acido acetico	60	4 di idrogeno,	24 di carbonio, 32 di ossigeno	C ₂ O ₂ H ₄
Quantità minima di idrogeno		1 grammo		

Ossigeno				
Nomi dei composti	Pesi delle molecole	Pesi dei componenti delle molecole		Formule
Ossigeno libero	32	32 di ossigeno	-	O ₂
Acqua	18	16 di ossigeno	2 di idrogeno	H ₂ O
Acido acetico	60	32 di ossigeno	24 di carbonio, 4 di idrogeno	C ₂ O ₂ H ₄
Quantità minima di ossigeno		16 grammi		

Cloro				
Nomi dei composti	Pesi delle molecole	Pesi dei componenti delle molecole		Formule
Cloro libero	71	71 di cloro	-	Cl ₂
Acido cloridrico	36,5	35,5 di cloro	1 di idrogeno	HCl
Sublimato corrosivo	271	71 di cloro	200 di mercurio	HgCl ₂
Cloruro d'arsenico	181,5	106,5 di cloro	75 di arsenico	AsCl ₃
Quantità minima di cloro		35,5 grammi		

Fig. 3 - Determinazione del peso atomico di alcuni elementi

della più piccola di esse. Generalizzò questo risultato nella legge degli atomi: “[...] le varie quantità dello stesso elemento contenute in volumi eguali sia del corpo libero, sia dei suoi composti, sono tutte multiple intere di una medesima quantità” [6] macroscopica, che corrispondeva, a livello microscopico, alla presenza di un solo atomo di quell'elemento e, perciò, poteva essere presa come il suo peso atomico. Con la legge degli atomi, Cannizzaro spostò l'attenzione dei chimici dal piano microscopico e dal problema di accertare l'esistenza di atomi e molecole, a quello macroscopico, nel quale era possibile individuare e quantificare con certezza l'indivisibile della chimica cui si poteva attribuire la realtà e la concretezza di materia dotato di peso: “l'atomo non è altro che un peso costante che costituisce per multipli interi (e mai sottomultipli) i composti chimici” [6].

In molti casi, il peso di un elemento contenuto in un corpo semplice non corrispondeva al suo peso atomico; al contrario, Cannizzaro dimostrò che, allo

Nomi dei composti	Pesi delle molecole	Pesi dei componenti delle molecole		Formule
Ossido di carbonio	28	12 di carbonio	16 di ossigeno	CO
Acido carbonico	44	12 di carbonio	32 di ossigeno	CO ₂
Solfuro di carbonio	76	12 di carbonio	64 di zolfo	CS ₂
Gas delle paludi	16	12 di carbonio	4 di idrogeno	CH ₄
Eterene	28	24 di carbonio	4 di idrogeno	C ₂ H ₄
Propilene	42	36 di carbonio	6 di idrogeno	C ₃ H ₆
Etere	74	48 di carbonio	10 di idrogeno 16 di ossigeno	C ₂ H ₆ O
Quantità minima di carbonio		12 grammi		

Fig. 4 - Determinazione del peso atomico del carbonio

stato gassoso, molte sostanze semplici, come idrogeno, ossigeno, azoto, cloro, sono costituite da molecole biatomiche e assegnò le formule corrette alle molecole inorganiche e organiche, a cominciare da quella dell'acqua.

Il metodo era applicabile anche a quegli elementi, come il carbonio, i cui corpi semplici non si trovano allo stato gassoso, ma formano svariati composti gassosi, come riportato in Fig. 4 [6].

Applicando questa procedura, non solo fu possibile disporre finalmente di valori certi dei pesi atomici, ma, di conseguenza, anche stabilire in maniera univoca le formule delle molecole organiche e, accertato il valore corretto dei pesi atomici dal loro rapporto con i corrispondenti pesi equivalenti, determinare la valenza di ogni elemento. Questo parametro, non solo avrebbe consentito la nascita e lo sviluppo della teoria strutturale [8], ma sarebbe risultato fondamentale come criterio per il riconoscimento della periodicità delle proprietà degli elementi.

È evidente, a questo punto, come alla legge di periodicità si sia potuti arrivare solo dopo che furono disponibili valori corretti dei pesi atomici, come sottolineò lo stesso Mendeleev: “La determinazione dei pesi atomici degli elementi di Gerhardt e Cannizzaro, è basata su metodi talmente saldi e indubitabili che, per la maggior parte delle sostanze, non esiste più alcun dubbio sui loro pesi atomici, come succedeva parecchi anni fa quando erano così spesso confusi con quello equivalente e determinati usando principi diversi e spesso contraddittori. [...] Per questa ragione ho cercato di basare il sistema sul valore dei pesi atomici” [1]. La strada verso i valori corretti dei pesi atomici era segnata, ma non tutti i problemi erano risolti: molte sostanze, soprattutto quelle organiche, rimanevano non gassificabili e questo rendeva più difficoltosa la determinazione dei pesi molecolari. Un allievo di Cannizzaro, E. Paternò, trovò nella crioscopia uno strumento utile allo scopo e si adoperò per individuare i solventi più idonei e per determinarne le costanti crioscopiche [9].

Dopo il Congresso di Karlsruhe, per tutta la seconda metà dell'Ottocento, la determinazione di valori accurati dei pesi atomici divenne lo scopo primario dei chimici analitici [10]. Nello stesso 1860, J.S. Stas presentò all'Accademia di Bruxelles il resoconto di un'indagine analitica lunga ed estremamente accurata per determinare i rapporti di combinazione di

	J. S. Stas	J. C. Marignac	W. Prout
Argento	107,943	107,921	108
Cloro	35,46	35,456	35,5
Potassio	39,13	39,115	39
Sodio	23,05		23
Azoto	14,04	14,02	14
Zolfo	16,037		16
Piombo (dai solfati)	103,453		103,5
Piombo (dai nitrati)	103,460		103,5

Fig. 5 - Confronto tra i pesi atomici ottenuti da diversi ricercatori

alcuni elementi, allo scopo di confermare la validità della legge di Proust e verificare la correttezza dell'ipotesi di W. Prout (1815) [11]. Alla fine, fornì i valori dei pesi atomici degli elementi riportati in Fig. 5 [12]. Come si vede, nonostante l'accuratezza sperimentale, alcuni valori risentivano ancora delle incertezze concettuali. Il suo lavoro fu certamente di elevata qualità e somma utilità, tanto che i suoi pesi atomici sono stati considerati per decenni il *non plus ultra* in accuratezza. Tuttavia, la legge di periodicità, nella sua applicazione, fornì utili indizi per correggere i valori erroneamente attribuiti a numerosi elementi, e, di conseguenza, alle loro valenze primarie.

Mentre perdurava la disputa tra chi proponeva come termine di riferimento il peso dell'idrogeno eguale a 1 e chi invece preferiva quello dell'ossigeno pari a 16, nel 1893, su incarico della American Chemical Society, W. Clarke preparò la prima tabella dei pesi atomici, cui seguì, nel 1898, quella della Deutsche Chemische Gesellschaft, e, infine, un'iniziativa comune delle diverse società chimiche nazionali, per dar vita a un Comitato Internazionale sui Pesi Atomici, che pubblicò annualmente delle tabelle fino al 1903 [10]. A partire dal 1904, l'americano T.W. Richards e i suoi allievi iniziarono una sistematica revisione dei pesi atomici, evidenziando i molti errori sperimentali che inficiavano le precedenti determinazioni. Alla fine, riportarono quelli di 55 elementi, ma il risultato più importante fu l'aver mostrato che i pesi atomici di alcuni di essi variavano significativamente in funzione del minerale dal quale erano estratti. In collaborazione con M.E. Lembert, riuscì a dimostrare che i pesi atomici ottenuti per il piombo erano la media di quelli degli isotopi presenti nel minerale analizzato. Insieme alla scoperta degli isotopi del neon (1920), da parte di J.J. Thompson e F.W. Aston, questo risultato mostrò ai chimici che anche gli elementi non radioattivi presentavano isotopi a peso atomico differente.

Quando H.G.J. Moseley determinò la carica nucleare di numerosi elementi (1913), dimostrando che

questo parametro, e il numero atomico a esso collegato, era quello realmente caratterizzante ciascun elemento, gli isotopi poterono essere correttamente sistemati nella tabella periodica, consentendo una migliore comprensione della legge di periodicità e una conferma della sua validità.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.I. Mendeleev, *Zhurnal Russkoe Fiziko-Kimicheskoe Obshchestvo*, 1869, **1**, 60.
- [2] E. von Meyer, G. McGowan, *A History of Chemistry from Earliest Times to the Present Day*, MacMillan and Co. Ltd, New York, NY, USA, 1906, 228-234.
- [3] IUPAC Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights, *Atomic Weights of the Elements 2015*, <https://www.qmul.ac.uk/sbcs/iupac/AtWt/AtWt15.html>
- [4] V. Regnault, *Comptes Rendus*, 1841, **12**, 56.
- [5] S. Cannizzaro, *Appunti Autobiografici*, in *Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita*, Tipografia Leonardo da Vinci, Roma, 1926, 3.
- [6] S. Cannizzaro, *Nuovo Cimento*, 1858, **7**, 321, vedi anche la ristampa, con commento e nota storica di L. Cerruti, Sellerio, Palermo, 1991.
- [7] J. Bradley, *Before and after Cannizzaro*, Whittles Publishing Services, Caithness, UK, 1992.
- [8] G. Villani, *La chiave del mondo*, CUEN, Napoli, 2001.
- [9] E. Paternò, R. Nasini, *Gazzetta Chimica Italiana*, 1886, **16**, 262.
- [10] A.J. Ihde, *The Development of Modern Chemistry*, Dover Publications Inc., New York, 1984, 285.
- [11] J.S. Stas, *Bulletins de l'Académie Royale*, 1860, **29**(2), 208.
- [12] J.C. de Marignac, *Bibliothèque Universelle (Archives)*, 1860, **9**, 97.

Correct Atomic Weights and Periodic System

The long and troubled path towards the determination of the atomic weights of elements reflects the difficulties in understanding and describing the microscopic composition of matter. More than half a century elapsed from Dalton's atomic hypothesis and Cannizzaro's simple and certain method of calculating correct atomic weights from experimental data.



IL RUOLO DEI PROCESSI CHIMICI NELL'ISOLAMENTO DEGLI ELEMENTI

A partire dalla fine del XVIII secolo i chimici si sono interrogati su quanti elementi ci siano e su come ordinarli. È interessante riscoprire il ruolo delle tecniche fisiche e chimiche per l'analisi e la separazione degli elementi. In questa nota saranno presi in considerazione solo i metodi chimici. Questi possono essere suddivisi in quattro categorie: analisi chimica per via umida, elettrolisi, cristallizzazione frazionata e resine a scambio ionico. Questi argomenti saranno analizzati in maniera più approfondita e discussi separatamente.

Introduzione

“La cultura russa non ha dato vita autonomamente alle istituzioni della scienza; né sotto forma di ruolo sociale degli scienziati, né sotto forma di riflessione metodologica distinta” [1]. In Russia la scienza è stata importata in via ufficiale dall'Europa occidentale e, in particolare, dall'Europa protestante, innestata nella cultura preesistente dalla spregiudicata amministrazione di Pietro il Grande (1672-1725). Tuttavia oggi si celebrano i centocinquanta anni della scoperta di un chimico russo, Mendeleev, il quale è riuscito a dare alla scienza uno dei suoi più prodigiosi strumenti: la tavola periodica degli elementi.

Forse Mendeleev fu in grado di sopravanzare scienziati del rango di Lothar Mayer (1830-1895), Alexandre-Emile Béguyer de Chancourtois (1820-1886) e perfino un talentuoso dilettante come John Alexander Reina Newlands (1837-1898) perché aveva l'attitudine culturale di operare non per concetti ma per segni: una attitudine che potremo quasi definire sciamanica e certamente prescientifica. Mendeleev, inoltre, avendo studiato in Germania aveva assorbito dalle discussioni filosofiche giovanili la distinzione netta tra “contenuto” e “significato”: era in un qualche modo prigioniero del materialismo che lo aveva portato a restringere il

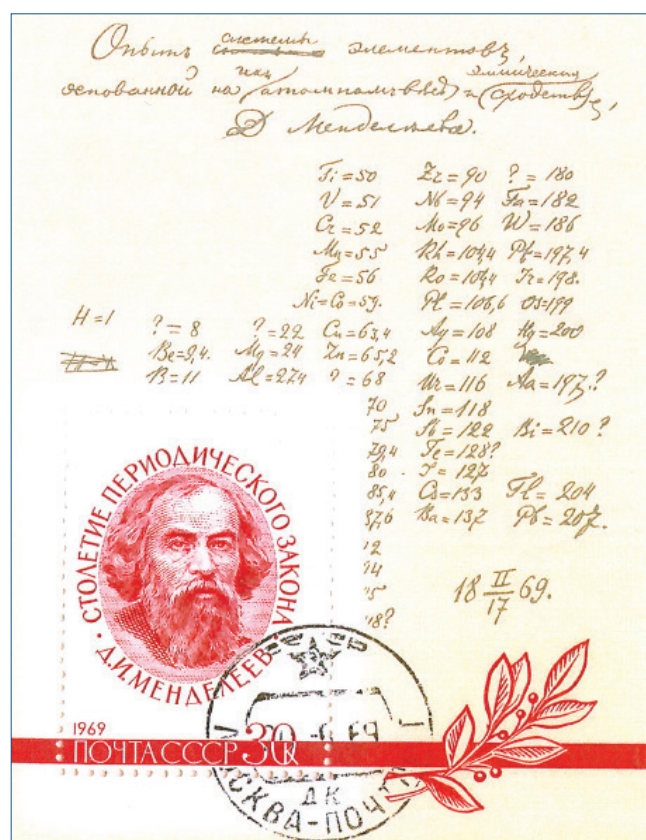


Fig. 1 - Foglietto filatelico emesso in Unione Sovietica in occasione del primo centenario della scoperta della tavola periodica, 1969. Proprietà Mariagrazia Costa

suo ambito concettuale al mondo degli oggetti, gli elementi*. Il passo successivo, dare una casa ai suoi elementi, non fu che mettere ordine nei suoi pensieri.

Altrettanto interessante, a contraltare di tanta eccellenza teorica, è il ruolo dei processi di separazione ed analisi che hanno portato all'isolamento degli elementi. Tali metodologie possono essere suddivise in due: metodi fisici e metodi chimici.

I metodi fisici non rientrano nella presente trattazione. I metodi chimici possono essere grossolanamente suddivisi in categorie: l'analisi chimica per via umida, l'elettrolisi, la cristallizzazione frazionata e le resine a scambio ionico. Queste quattro tecniche di analisi saranno analizzate approfonditamente e discusse separatamente.

L'analisi chimica per via umida: dal torio di Berzelius, al berzelio di Baskerville

Tra i metodi analitici usati per determinare la composizione chimica di una sostanza incognita, sia essa un minerale come un miscuglio, esistono due metodi: il metodo gravimetrico e l'analisi volumetrica (titolazione). Presi insieme costituiscono l'analisi classica. La gravimetria è la determinazione di un elemento o di una specie chimica attraverso la caratterizzazione della massa di un prodotto insolubile di una reazione chimica definita che coinvolge quel determinato elemento. Nel caso specifico in cui l'elemento sia sconosciuto, la sua determinazione porta all'isolamento di un nuovo corpo semplice.

Tracciare la storia dell'analisi gravimetrica equivale a risalire all'inizio storia della chimica. La chimica sperimentale non emerge dai fumi dell'alchimia fino alla fine del XVI secolo; per convenzione si pone la data della pubblicazione del famoso libro *The Sceptical Chymist* nel 1661, da parte di Robert Boyle (1627-1691), come l'inizio della chimica moderna.

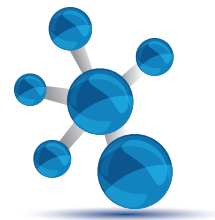
Archiviata la parentesi del flogisto, ad opera di Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794), nello stesso periodo, il chimico svedese Torbern Bergman (1735-1784), stilò il primo schema sistematico di analisi qualitativa e quantitativa. All'inizio del XIX secolo la chimica entrò in un periodo di grande confusione. La gravimetria si era sviluppata per

tutto il XVIII secolo in modo empirico perché le leggi della composizione chimica non erano state sufficientemente diffuse e ampiamente comprese. Durante questo periodo di confusione, i chimici analitici, con scarso interesse per le questioni teoriche, effettuarono misure gravimetriche molto accurate su metalli, minerali e acqua. Tra questi vanno ricordati i nomi di Richard Kirwan (1735-1812), che pubblicò un libro con l'elenco di tutte le analisi dell'acqua dai tempi di Bergman ai suoi giorni; Martin Heinrich Klaproth (1743-1817), che scoprì molti elementi chimici e Louis Nicolas Vauquelin (1763-1829), il quale era ampiamente conosciuto per possedere il reagentario di sostanze chimiche più puro della sua epoca.



Fig. 2 - Statua di Jöns Jacob Berzelius a Stoccolma.
Foto di Marco Fontani, luglio 2017

*M. Ciardi, Il segreto degli elementi. Mendeleev e l'invenzione del Sistema Periodico, 2019, Microscopi Hoepli.



Tuttavia, la figura dominante di questo periodo fu Jöns Jakob Berzelius (1779-1848). Durante il decennio straordinariamente produttivo compreso tra il 1807 e il 1818, egli ideò il sistema di simboli chimici e notazioni che usiamo oggi, determinò la massa atomica relativa della maggior parte degli elementi conosciuti a quel momento e scoprì ben quattro elementi chimici. Sfortunatamente, durante questo periodo sviluppò anche una personale teoria dualistica che gli precluse la comprensione dell'ipotesi di Avogadro. Forse questa sua divagazione teorica ritardò il progresso delle scienze chimiche e pospose la scoperta della legge periodica di alcuni decenni, ma al tempo stesso va detto che Berzelius fu, forse, il sommo chimico analitico, o per lo meno uno dei più grandi analisti mai esistiti. Al contrario, Carl Remigius Fresenius (1818-1897) si considerò sempre un analista fin dall'inizio della sua straordinaria carriera. Anche se oggi il suo nome dice poco a molti, la sua influenza e il suo contributo alla chimica analitica fu veramente enorme [2].

Un grande passo in avanti nell'isolamento degli elementi chimici e la conseguente formulazione della legge periodica fu dovuto alla nascita della chimica-fisica e al connubio tra questa e l'analisi gravimetrica.

L'applicazione della chimica-fisica alla gravimetria trova il suo miglior esempio nella determinazione delle masse atomiche relative. Il primo ad occuparsi di questo aspetto della chimica all'inizio del XIX secolo fu Jöns Jacob Berzelius. Le sue scoperte diradarono le nebbie della confusione che regnava tra i chimici. Tuttavia la mancata comprensione dell'ipotesi di Avogadro e delle implicite distinzioni tra pesi atomici o molecolari rallentò di alcuni decenni il progresso teorico della chimica: ciò non scoraggiò affatto i chimici, i quali riversarono il loro estro e la loro creatività nella sintesi. La chimica organica fu una temporanea beneficiaria di questa momentanea stagnazione della chimica teorica.

Il chimico belga Jean Servais Stas (1813-1891), nella seconda metà del secolo XIX determinò il peso atomico relativo di dodici elementi con una precisione mai raggiunta da nessun chimico prima. La determinazione chimica dei pesi atomici ha fatto uso dei rapporti di massa, ottenuti attraverso

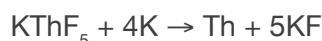
un'attenta analisi gravimetrica. Toccò all'americano Theodore William Richards (1868-1928) portare ai livelli di più elevata precisione per via umida la determinazione della massa atomica relativa di ben 55 elementi chimici. A titolo di esempio il peso atomico dell'argento determinato per via chimica da Richards e dai suoi collaboratori, Gregory Paul Baxter (1876-1953) e Otto Hönigschmid (1878-1945) differisce di una parte su 10^5 dal valore attualmente accettato e determinato per mezzo della spettrometria di massa [2].

Tornando a Jöns Jacob Berzelius, il chimico svedese più famoso di tutti i tempi e fra i maggiori del XIX secolo, si deve a lui la scoperta di cerio, silicio, selenio e torio. Di questi il torio forse è quello che ha la storia più interessante: esso farà da ponte alla presente narrazione, aprendo la strada allo studio della famiglia delle terre rare (alle quali tuttavia non appartiene) e sarà fondamentale per lo studio della radioattività.

Il torio fu scoperto da Berzelius quando era prossimo alla cinquantina, nel 1829. Fu l'ultimo degli elementi che scoprì nella sua lunga e mirabile carriera di chimico: il cerio lo aveva isolato poco più che ventenne nel 1803; erano seguiti il selenio nel 1817 e il silicio nel 1823. La scoperta del torio ebbe inizio nel 1817 dopo che Berzelius, analizzando un campione di gadolinite, un minerale dalla formula complessa, $(\text{Ce,La,Nd,Y})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ rinvenne la presenza di un elemento inesistente, che chiamò *gahnio* [3]. Altro non era che ossido di zinco, accidentalmente finito tra i suoi analiti. Questa scoperta segnò una momentanea battuta di arresto per Berzelius. L'occasione per scoprire un elemento sconosciuto, il quarto, e lavare l'onta del discredito di una scoperta fasulla, si presentò nel 1828. In quell'anno il reverendo e mineralogista amatoriale Hans Morten Thrane Esmark (1801-1882), mentre vagabondava sull'isola di Løvøya nel Telemark, trovò un minerale che ritenne sconosciuto: lo inviò a Christiania (l'attuale Oslo) e lo fece analizzare dal padre, Jens Esmark (1763-1839), professore di mineralogia nella locale università. Jens si accorse che il minerale era sconosciuto alla scienza e, a sua volta, lo inviò alla massima autorità in materia, Berzelius, affinché lo analizzasse. Si era giunti intanto nel 1829: Berzelius analizzò il minerale e si accorse che oltre a contenere un elemento che

aveva scoperto pochi anni prima, il silicio, ne conteneva un altro che battezzò torio [4].

Berzelius pubblicò i suoi risultati nello stesso anno e poté così annunciare di aver isolato il primo elemento della famiglia degli attinidi, sebbene in forma altamente impura. Il torio metallico era stato ottenuto per riduzione del $KThF_5$ con potassio metallico:



Per ironia della sorte, nel 1904, il chimico statunitense Charles Baskerville (1870-1922) studioso di chimica minerale e di elementi radioattivi, pensando di rinverdire la memoria di Berzelius, nel momento di annunciare la scoperta di due nuovi elementi li battezzò *carolinio* e *berzelio*. Il primo elemento avrebbe preso il nome in onore dello Stato dove aveva sede la sua Università, la Carolina del Nord, mentre il secondo dal chimico svedese; per Berzelius fu un'effimera gloria postuma: i contemporanei presto si accorsero che Baskerville non aveva isolato nessun nuovo elemento. Baskerville aveva semplicemente "riscoperto" il torio tre quarti di secolo dopo quello stesso chimico che con questa falsa scoperta voleva omaggiare.

Le misteriose forze elettriche imbrigliate da Volta e domate da Davy

Oliver Sacks (1933-2015) ha descritto con amabile prosa e rigore scientifico come le proprietà periodiche possano essere osservate da tutti e nella loro più esuberante manifestazione: con scoppi rumorosi, scintillanti lapilli e fiamme luciferine. Che la chimica sia una scienza è indubbio, ma che questa scienza possa diventar attrazione non solo per i chimici è altra cosa.

"One simple, highly dramatic experiment was putting small lumps of the alkali metals into water and seeing how they increased in reactivity as their atomic weight increased. [...] Potassium would catch fire; rubidium was still more reactive, and cesium exploded when it hit the water, shattering its glass container. One never forgot the properties of the alkali metals after this" [5].

Tutto ebbe inizio a Como con Alessandro Volta (1745-1827), proseguì a Parigi sotto gli occhi increduli del futuro Imperatore Napoleone I (1869-

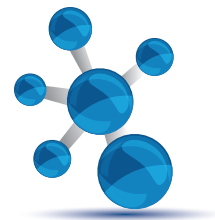


Fig. 3 - Il tempio Voltiano a Como.
Foto di Marco Fontani, aprile 2019

1821) ed ebbe il suo coronamento nel 1808 con sir Humphry Davy (1778-1829) a Londra.

La storia dell'elettrochimica si può fare cominciare nel 1800 quando Alessandro Volta presentò la sua invenzione, la pila voltaica, che altro non era che la prima batteria elettrica moderna. Molti tra i predecessori di Volta avevano studiato quello che ora viene definita come "elettricità statica". La pila voltaica ha prodotto una corrente continua e ha quindi aperto due nuove aree di studio: la produzione di elettricità (per via chimica) e l'azione dell'elettricità sulle sostanze chimiche. Questo secondo filone di indagine fu imboccato da un abile sperimentatore, Humphry Davy, il quale fu in grado di stabilire un legame tra elettricità e chimica. Presso la Royal Institution di Londra, Davy, si accorse che la produzione di energia elettrica da parte della pila voltaica dipendeva dal verificarsi di reazioni chimiche, non solo dal contatto di diversi tipi di metalli, come aveva pensato Volta.

Davy pensò bene quindi di sfruttare la corrente fornita dalla pila per separare i singoli elementi dai composti nei quali erano racchiusi; così facendo egli scoprì numerosi nuovi elementi. Davy osservò che la corrente elettrica era in grado di eguagliare e vincere la normale forza che teneva insieme gli elementi nei loro composti. Basandosi su questa osservazione empirica, egli si convinse che la forza che teneva unite specie chimiche diverse avrebbe dovuto essere di natura elettrica.



L'anno 1808 fu certamente l'*annus mirabilis* per Humphry Davy. In quell'anno scoprì cinque elementi: bario, calcio, boro, stronzio e magnesio. Egli consegnò le sue scoperte ad un pubblico eterogeneo, ma esigente, in due accattivanti conferenze - la prima a giugno e un'altra a dicembre - dello stesso anno. Oltre ad aver segnato due pietre miliari nella sua personale scalata verso l'apice dello *status* di celebrità scientifica e sociale nella Londra "gorgiana", queste conferenze rapirono letteralmente il pubblico [6]. Già l'anno precedente, tuttavia, Davy, usando una cella elettrochimica, era riuscito ad isolare i metalli potassio e sodio (rispettivamente dalla potassa caustica e dalla soda caustica).

L'apparecchiatura elettrolitica utilizzata da Davy era rudimentale ma efficace: una batteria era collegata a elettrodi metallici (inerti) immersi in un liquido contenente il composto che Davy voleva decomporre nei suoi elementi costitutivi. All'inizio, Davy cercò di dissolvere vari composti nell'acqua ed elettrolizzarli in soluzione. Tutti gli esperimenti fallirono: il risultato fu di decomporre l'acqua in idrogeno e ossigeno, lasciando intatto il composto da esaminare. Davy decise di risolvere il problema in maniera drastica: come primo passo fuse i minerali che voleva decomporre. Poiché le temperature richieste erano troppo elevate, aggirò il problema creando un'amalgama con il mercurio. Dopo questo passaggio Davy fece passare la corrente della sua pila voltaica attraverso la massa disciolta. Al passaggio dell'elettricità, egli osservò che si producevano piccoli grumi di metallo argenteo su un elettrodo e si liberava ossigeno gassoso sull'altro. Nel 1809, il chimico tedesco Ludwig Wilhelm Gilbert (1769-1824) propose i nomi *natronium* e *kalium* per gli elementi isolati da Davy [7]. I nomi caddero presto in disuso ma il simbolismo degli elementi, fissato anni dopo da Berzelius, è tuttora in uso: Na e K. L'utilizzo dell'elettricità per la scoperta di moltissimi elementi pose Davy tra i maggiori chimici sperimentali di tutti i tempi. Tuttavia una felice intuizione ha giustamente reso immortale il suo nome: le forze elettriche sono il collante molecolare. Davy svelò ai chimici la natura della disciplina che stavano studiando. Dopo secoli di cieche manipolazioni della materia, egli aveva correttamente individuato nell'elettricità il "messaggero" di tutte le reazioni chimiche.

Dalla cristallizzazione frazionata alle resine a scambio ionico

La cristallizzazione è una transizione di fase della materia, da liquido a solido, nel quale composti disciolti in un solvente solidificano disponendosi secondo strutture cristalline ordinate. Essa è, da un punto di vista fisico, una trasformazione che comporta una diminuzione di entropia. La cristallizzazione frazionata rappresenta un fenomeno relativamente diffuso in natura: essa, ad esempio, dà origine a rocce. Esempi di grossi aggregati salini solidi che sono sotto gli occhi dei meno addentro alla materia sono stalattiti, stalagmiti e i depositi di salgemma. La formazione di una singola particella solida, il germe di cristallizzazione, costituisce il punto d'inizio della cristallizzazione.

Ogni particella o fenomeno fisico che favorisca la formazione del primo germe di cristallizzazione porta al processo di solidificazione. Per esempio, l'immersione nella soluzione di un oggetto solido favorisce la formazione del primo germe (che si deposita su di esso), mentre l'evaporazione, con l'effetto di aumentare la concentrazione, intensifica le interazioni ioniche favorendo l'agglomerazione. In chimica la cristallizzazione è una metodica utilizzata per purificare ed isolare i composti chimici. La sostanza impura in oggetto viene portata in soluzione in poco solvente e viene sottoposta a riscaldamento. Man mano che la soluzione si concentra, cominciano a formarsi i primi germi di cristallizzazione. Il risultato finale consiste nella separazione di una fase solida che viene filtrata. Il filtrato viene quindi riportato in soluzione con un'altra quantità di solvente e si ripete la pratica precedentemente descritta: si effettua cioè la ricristallizzazione, per essere certi di ottenere un composto ad elevato grado di purezza.

La cristallizzazione frazionata, in quanto caso particolare della cristallizzazione, è un processo chimico che avviene per precipitazione controllata di un composto (soluti) in soluzione mediante la variazione di un parametro fisico (pressione, temperatura, concentrazione). Sostanze che cristallizzano in un medesimo (o simile) abito cristallino e che sono composte da ioni con carica elettrica simile tendono a co-cristallizzare totalmente o parzialmente, rendendo vana la possibilità di isolarle singolarmente. Questo è stato uno dei

maggiori problemi nell'isolamento dei 14 elementi delle terre rare. È stato anche la cagione che ha portato i chimici a ritenere di aver scoperto molti più elementi delle terre rare di quelli effettivamente esistenti.

La tecnica dello scambio ionico per certi aspetti anticipa quella della cristallizzazione frazionata, anche se il suo utilizzo tardò a trovare impiego: essa può essere fatta risalire alla Sacra Bibbia, dove si trova un passo nel quale Mosè ottiene acqua potabile da acqua salmastra. Oltre due millenni dopo, i chimici agrari H.S. Thompson e J.T. Way scoprirono il fenomeno dello scambio di cationi: essi notarono che alcuni terreni avevano una maggiore capacità di altri di assorbire l'ammoniaca dai fertilizzanti [8]. Analizzando i terreni, osservarono che un complesso di silicati presenti nel terreno svolgeva la funzione di scambio ionico. Essi furono perfino in grado di preparare materiali di questo tipo in laboratorio partendo da soluzioni di sodio alluminato e sodio silicato. Nel 1906, Robert Gans utilizzò questi materiali nel primo tentativo di addolcire l'acqua. Il passo successivo fu la realizzazione dei primi scambiatori di ioni organici che furono sintetizzati nel 1935; quasi accidentalmente, i chimici B.A. Adams e B.L. Holmes osservarono che i dischi fonografici frantumati mostravano proprietà di scambio ionico [9]. Fu tuttavia con gli anni Quaranta, che entrarono in scena le resine a scambio ionico. Grazie allo sviluppo della chimica organica industriale per mezzo della copolimerizzazione dello stirene, reticolato con divinilbenzene, furono realizzate resine molto stabili e con capacità di scambio molto superiori rispetto a quelle precedenti.

La scoperta di un elemento, l'ultimo elemento delle terre rare a mancare all'appello, è l'esempio storico che ha coinvolto entrambe queste tecniche analitiche [10]. Nel 1902 il chimico ceco Bohuslav Brauner (1855-1935), seguace della teoria periodica di Dmitrii Mendeleev (1834-1907), osservò che le differenze nelle proprietà chimico-fisiche tra il neodimio e il praseodimio erano troppo marcate affinché questi due elementi fossero consecutivi. Ipotizzò che potesse esistere un elemento intermedio. Sulla sola conoscenza del peso atomico, Brauner ebbe un'intuizione felice. Infatti nel 1902 non era stato ancora definito il concetto di nume-

ro atomico: per i chimici si era aperta la caccia al sessantunesimo elemento. Due team di scienziati si misero sulle tracce di questo elusivo metallo. Il primo gruppo di ricercatori a farsi avanti, sebbene in forma molto prudente (depositarono un plico sigillato all'Accademia dei Lincei), fu quello italiano guidato da Luigi Rolla (1882-1960). Rolla e il suo pupillo Lorenzo Fernandes (1902-1977), frazionando quasi due tonnellate di sabbie monazifere, ritennero di aver isolato tracce dell'elemento 61 che battezzarono *florenzio*, in onore della città di Firenze. Due anni più tardi un gruppo di scienziati americani dell'Università dell'Illinois, B. Smith Hopkins (1873-1952), Leonard Yntema (1892-1976) e Allen Harris (1901-1972) pubblicò la scoperta dello stesso elemento, sfruttando tecniche di cristallizzazione frazionata molto simili a quelle dei colleghi italiani. Chiamarono questo elemento così a lungo cercato, *illinio*, in onore dello stato dell'Illinois e della locale squadra di baseball, gli "Illini". Anni più tardi, pesanti critiche si abbatterono sui due gruppi di ricerca. L'elemento 61, tanto pubblicizzato, tanto cercato, tanto atteso non si riusciva ad isolare: i chimici fiorentini probabilmente scambiarono per nuovo un elemento già noto, il samario, mentre gli americani furono tratti in un inganno analogo da una miscela di neodimio e praseodimio.

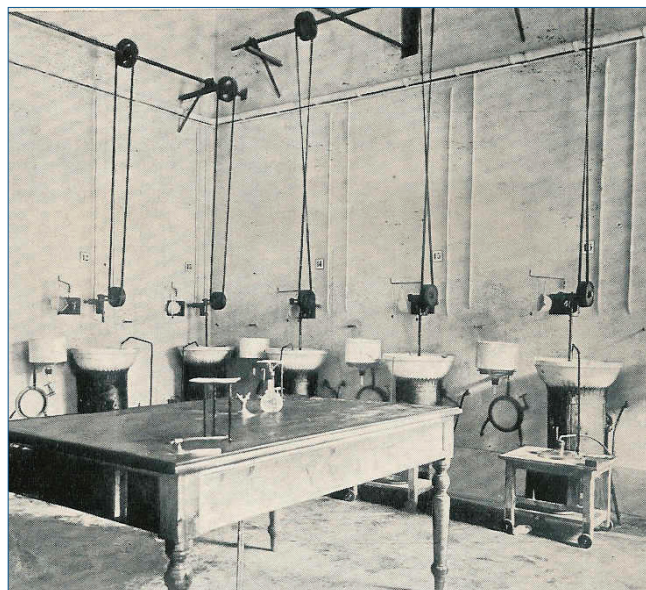


Fig. 4 - Laboratorio fiorentino del professor Rolla attrezzato per la cristallizzazione frazionata delle terre rare; fine anni Venti. Foto di proprietà degli autori



Fig. 5 - A sinistra Jacob A. Marinsky, scopritore del sessantunesimo elemento, in compagnia di uno degli autori; 31 agosto 1998. Foto di Marco Fontani

Il sessantunesimo elemento della tavola periodica fu “prodotto artificialmente” nel 1945 presso i Clinton Laboratories da Jacob A. Marinsky (1918-2005), Lawrence E. Glendenin (1918-2008) e Charles D. Coryell (1912-1971): utilizzando le più recenti resine a scambio ionico essi riuscirono ad isolare tra i prodotti di fissione dell’uranio, in un rudimentale reattore nucleare a grafite, alcune “preziose scorie”. In esse i giovani chimici rinvennero un tesoro: una “manciata” di atomi del tanto ricercato elemento 61. Dopo una lunga attesa di quasi due anni fu annunciata la scoperta dell’elemento. Incerti se chiamarlo *clintonio*, in onore dei laboratori di ricerca, i tre chimici si ritrovarono in casa di Coryell per affrontare la questione: non trovando un accordo su nessun nome, a fine serata la moglie del padrone di casa propose in nome *prometeo*. La proposta fu accolta sebbene la parola fine a questa storia l’abbia posta la IUPAC cambiandone leggermente la grafia in promezio.

In conclusione, nell’anno che l’Unesco ha dedicato alla tavola periodica degli elementi, possiamo affermare che tutte le tecniche di analisi chimica sono state utili a far scoprire, purificare ed isolare quegli elementi che compongono quell’*icona pop* che nacque a San Pietroburgo nel lontano 1869. Tecniche di analisi chimica messe a punto da scienziati per aiutare quel chimico russo che, al pari di tutti gli uomini, cercava di dare ordine alla materia, al Creato: infatti “*tutto ciò che è umano comincia con l’ordine, perché lo spirito umano è alito divino*” [11].

BIBLIOGRAFIA

- [1] F.M. Cataluccio, Chernobyl, Sellerio, 2011, 114.
- [2] C.M. Beck II, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 224A.
- [3] M. Fontani, M. Costa, M.V. Orna, *The Lost Elements: the Periodic Table’s Shadow Side*, Oxford University Press, 2015, 73.
- [4] M.E. Weeks, *Journal of Chemical Education*, 1932, **9**(7), 1231.
- [5] Oliver Sacks, “Everything in Its Place”, *The New York Times Magazine*, (1999), in <http://movies2.nytimes.com/library/magazine/millennium/m1/sacks.html>, ultimo accesso 15 gennaio 2019.
- [6] <https://www.sciencehistory.org/distillations/magazine/science-and-celebrity-humphry-davys-rising-star>, ultimo accesso: 1° aprile 2019.
- [7] H. Davy, *Annalen der Physik*, 1809, **31**(2), 113; in particolare nota dell’editore, L.W. Gilbert, a pagina 157; L.W. Gilbert, *Annalen der Physik*, 1820, **1**(band IV), 1.
- [8] W.H. Dennis, *Metallurgy*, 1863-1963, *Transaction Publishers*, 1963, 352.
- [9] S. Kumar, S. Jain, *Journal of Chemistry*, Hindawi Publishing Corporation, 2013, 1, DOI: **10.1155/2013/957647**.
- [10] M. Fontani, M. Costa, M.V. Orna, *The Lost Elements: the Periodic Table’s Shadow Side*, Oxford University Press 2015, 289.
- [11] R. Borchardt, “Il giardiniere appassionato”, Adelphi, 2010, 13.

The Role of Chemical Techniques in the Isolation of the Elements

Since the end of the 18th century chemists have been wondering how many elements there are, and how to give them an order. It is interesting to rediscover the role of both physical and chemical techniques for the analysis and separation of the elements. Physical methods will not be included in the present discussion. Chemical methods can be divided in four categories: wet chemistry, electrolysis, fractional crystallization, and ion-exchange resins. These topics will be analyzed in more depth and debated separately.



IL SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI E LA TEORIA QUANTOMECCANICA DELLA VALENZA

In questo lavoro, oltre a prendere in considerazione il rapporto del sistema periodico degli elementi sia con la teoria classica sia con quella quantistica della valenza chimica, si è fatto anche ampio riferimento alle condizioni di localizzazione di Friedrich Hund che sono ancora oggi valide.

Lo studio dello sviluppo della tavola periodica degli elementi in rapporto con il concetto della valenza occupa nella letteratura attuale uno spazio molto vasto [1]. Nel presente articolo prenderemo in considerazione solo alcuni aspetti particolari che riguardano il rapporto del sistema periodico degli elementi sia con la teoria classica sia con quella quantistica della valenza chimica dal punto di vista storico, concettuale ed epistemologico. Il nostro scopo è di evidenziare alcuni aspetti gnoseologici che interessano i contenuti della conoscenza chimica, cioè i limiti della rappresentazione figurativa di alcuni processi chimici. A tale proposito chiariremo il ruolo che svolse il formalismo matematico e la sua rispettiva interpretazione chimico-fisica da parte dei protagonisti per la comprensione del suddetto rapporto, suddividendo i relativi contributi in tre periodi ben distinti.

Periodo classico (1869-1900)

Fin dalla nascita della chimica come disciplina autonoma fu sentita la necessità di ordinare le disparate conoscenze che venivano accumulandosi in un sistema in cui regnava un certo ordine. Tra i vari contributi il più rilevante fu quello del russo Dmitrij Mendeleev (1834-1907) che elaborò un programma di ricerca dal 1869, anno cruciale in cui sviluppò in suo sistema

periodico degli elementi, fino al 1871 [2]. In questo periodo Mendeleev impostò empiricamente, e con delle intuizioni ingegnose, il suo sistema periodico, nel quale gli elementi erano opportunamente ordinati secondo i valori crescenti del loro peso atomico e tenendo conto delle analogie fra le loro proprietà chimiche e fisiche [3]. Il nocciolo di questo nuovo indirizzo di ricerca può essere espresso con le parole dello stesso Mendeleev: "...la legge periodica per-

...la legge periodica per-

...la legge periodica per-

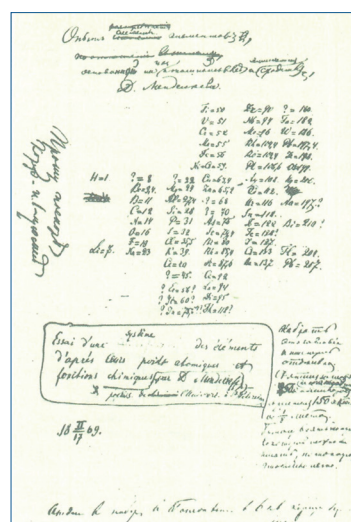
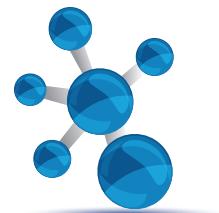


Fig. 1 - La prima formulazione autografa della tavola periodica degli elementi di Mendeleev (1869)



orizzonte conoscitivo [5]. In sostanza assumeva rilevanza l'andamento regolare e periodico della reattività degli elementi, sia dal punto di vista qualitativo delle proprietà chimiche sia da quello quantitativo, persino numerico, della valenza.

La capacità di un dato atomo di legarsi chimicamente con un certo numero di altri atomi per formare composti chimici ben definiti, cioè la sua valenza, è una caratteristica di ciascun elemento. Con ciò non si vuol significare che un atomo possa combinarsi solo con un determinato numero di atomi di un altro elemento, ma che in genere esiste una serie discontinua di valori che regolano questi rapporti di combinazione. Merito del Mendeleev è stato quello di avere intuito che queste serie di numeri interi, che determinano la valenza di ogni elemento, ammettevano un limite. Questo limite era di fondamentale importanza per la classificazione degli elementi stessi nel suo sistema periodico. A questo punto va rilevato che Mendeleev, a differenza di altri studiosi suoi contemporanei, attribuiva una grande importanza all'istituzione di relazioni matematiche tra i pesi atomici degli elementi. Infatti, le sue successive indagini furono indirizzate alla ricerca di un'espressione analitica della legge periodica. Secondo Mendeleev il ritrovamento di una tale espressione avrebbe avuto un grande significato sia per la comprensione delle sue cause sia per il chiarimento della natura intima degli elementi. Da tutto ciò segue che gli ulteriori sviluppi della dottrina della periodicità furono direttamente legati alla necessità di chiarire l'essenza di questo fenomeno tramite una spiegazione della sua natura fisica. A tale proposito Mendeleev riteneva che la ragione della periodicità si trovasse nei principi fondamentali della meccanica interna degli atomi e delle molecole [6].

Durante il suddetto periodo (1869-1871) in cui Mendeleev intuì la cosiddetta valen-

za limite che fu di fondamentale importanza nella classificazione degli elementi stessi nella sua tavola periodica, dal 1870 in poi si sviluppava la coesione tra la teoria della valenza e della struttura molecolare dei composti organici di carbonio in rapporto con la sua appartenenza al quarto gruppo della tavola periodica.

Tale teoria raggiunse una solida base, sia a livello teorico sia metodologico, tramite il contributo soprattutto dei chimici strutturalisti August Kekulé (1829-1896), Archibald Couper (1831-1892) e Alexander Butlerov (1828-1886). Questa base, costituita dall'ipotesi della tetravalenza e della concatenazione degli atomi di carbonio, fu ampliata ulteriormente con l'ipotesi della disposizione spaziale dei legami di carbonio sviluppata prima da Emanuele Paternò nell'anno 1869 [7] e poi da Jacomus Hendricus van't Hoff [8] ed Achille Le Bel [9] nell'anno 1874. Così, con l'ipotesi stereochimica oppure della valenza orientata nello spazio tridimensionale congiunta alla teoria della tensione di Bayer (1885) e seguita dalle considerazioni di Wislicenus sull'isomeria geometrica (1887), si consolidò la teoria classica della struttura chimica. Nei termini di tale teoria si poteva per la prima volta offrire una rappresentazione visiva nello spazio tridimensionale delle varie sostanze organiche a livello molecolare tramite un linguaggio figurativo [10].

Ma la teoria della struttura molecolare, al di là dei suoi successi, lasciava anche alcuni enigmi irrisolti, come, tra l'altro, quello della struttura del benzolo. Kekulé aveva proposto la sua teoria del benzolo nel quaderno degli "Annalen der Chemie und Pharmacie" del 6 febbraio 1866. Nella sua voluminosa memoria Kekulé propose la nota classica formula del

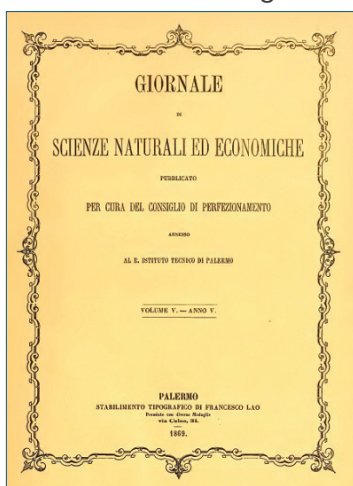


Fig. 2 - Il frontespizio del giornale in cui Emanuele Paternò enunciò la tetraedricità dell'atomo di carbonio

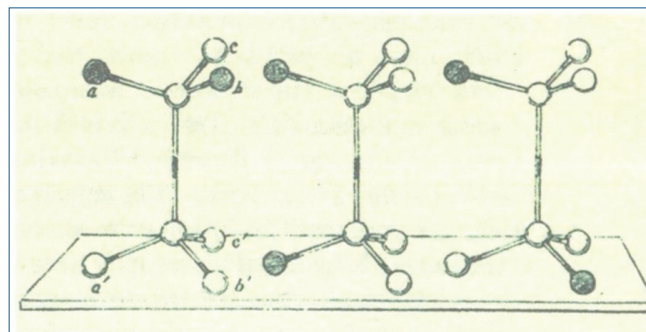


Fig. 3 - La disposizione spaziale dei legami di carbonio secondo Emanuele Paternò (1869)

benzolo contenente un anello di sei atomi di carbonio legati alternativamente da legami semplici e doppi e saturati da sei atomi d'idrogeno. A questo proposito Kekulé non mancava di rilevare che i dati sperimentali esistenti non consentivano ancora di dare una risposta univoca a tale problema, ma assunse comunque che la molecola del benzene aveva una simmetria esagonale e mostrò come questo poteva rendere conto di alcuni fenomeni osservati. Così concludeva: *“Io non do a queste considerazioni più valore di quanto esse meritino e credo che occorra fare ancora molto lavoro perché speculazioni del genere possano essere ritenute qualcos'altro che ipotesi più o meno eleganti. Però, io credo tuttavia che, almeno in via di tentativo, considerazioni del genere debbano essere introdotte in chimica. Benché noi manchiamo di un'efficace compressione in termini meccanici, mi pare tuttavia che, allo stato attuale delle nostre conoscenze, un modo di discutere in termini meccanici possa e debba essere almeno auspicato”* [11].

A questo punto è interessante rilevare la somiglianza del pensiero di Mendeleev sulla dottrina della periodicità e della sua ragione intima con quello di Kekulé per quanto riguarda la comprensione del concetto della tetravalenza del carbonio, la sua appartenenza al quarto gruppo della tavola periodica e della struttura molecolare del benzene “in termini meccanici”. Le loro intuizioni, che richiedevano in sostanza una spiegazione fisico-matematica e razionale del perché un certo atomo possa legarsi con un certo

numero di altri atomi e della rappresentazione visiva della tetravalenza dei legami chimici dell'atomo di carbonio, non si è potuta raggiungere che dopo lo sviluppo della teoria quantistica della valenza nel ventesimo secolo.

Il contributo della vecchia teoria quantistica (1900-1925)

Prima di passare all'apporto della meccanica quantistica per quanto riguarda la legge periodica e l'appartenenza del carbonio al quarto gruppo della tavola periodica degli elementi con la solita rappresentazione figurativa delle sue quattro valenze e dei propri limiti, riteniamo opportuno prendere in considerazione i contributi della vecchia teoria quantistica e dei rispettivi problemi che sono rimasti ancora aperti.

Nel 1908 Johannes Rydberg (1854-1919) attirò l'attenzione degli studiosi sul fatto che nel sistema periodico degli elementi ricorrono continuamente i numeri 2, 8 e 18. Essi possono essere rappresentati come segue: $2=2 \times 1^2$, $8=2 \times 2^2$, $18=2 \times 3^2$ e questa serie di numeri può essere ulteriormente estesa con: $32=2 \times 4^2$, $50=2 \times 5^2$. Da tutto ciò Rydberg concluse che il periodo che inizia dopo lo xeno racchiude in sé 32 elementi. Sviluppando ulteriormente i suoi lavori e appoggiandosi al concetto già da lui formulato nel 1897 di numero d'ordine, Rydberg nel 1914 fece rilevare che i numeri d'ordine dei gas inerti formano una serie matematica particolare i cui termini sono le somme del doppio dei quadrati dei numeri della serie naturale. Per l'atomo di elio il numero d'ordine è 2×1^2 , quello del neon è $2 \times 1^2 + 2 \times 2^2 = 10$ e così via. In tal modo Rydberg riuscì a fornire una prima e generale interpretazione matematica della struttura della tavola periodica degli elementi di allora, pur non essendo appoggiata da una teoria fisica [12]. Per la creazione delle basi fisiche della dottrina della periodicità il contributo più rilevante fu dato dalle ricerche spettroscopiche condotte da vari fisici alla fine del diciannovesimo secolo e all'inizio del ventesimo. Senza l'imponente complesso dei dati spettrali e della loro interpretazione fisica l'elaborazione di una formulazione razionale delle configurazioni elettroniche degli atomi sarebbe stata proprio impossibile. In tal modo si crearono le premesse affinché la dottrina della periodicità, che agli inizi rappresentava solo una generalizzazione di fatti empirici, acquistasse la base di una rigorosa teoria.

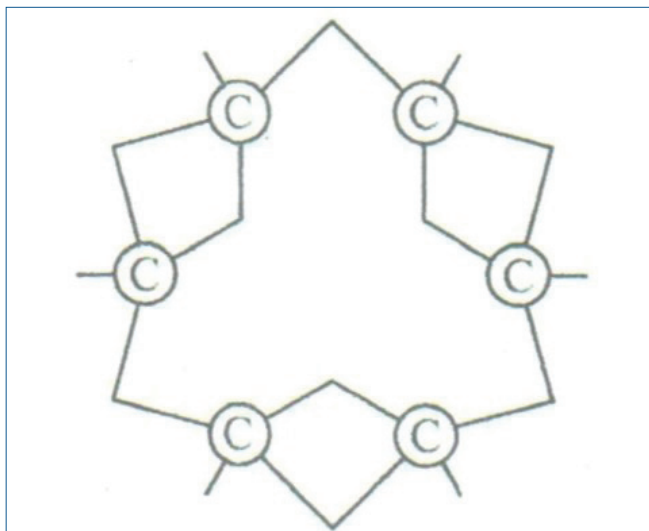
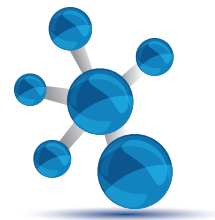


Fig. 4 - La formula di struttura del benzolo secondo Kekulé (1866)



Intanto lo studio dell'atomo da un punto di vista razionale era già iniziato nel 1911, quando Ernst Rutherford, a conclusione delle sue ricerche spettroscopiche, propose per la sua struttura un modello dinamico che fu detto planetario e che segnò l'inizio delle moderne speculazioni nel campo della fisica e della chimica.

Fu proprio Niels Bohr che nel 1913, in un lungo articolo in tre parti, che contiene la prima teoria quantistica dell'atomo, fornì al modello atomico di Rutherford quelle basi teoriche che mancavano e che hanno costituito il punto di partenza per l'affermazione di un nuovo paradigma nel ventennio successivo [13]. Nella sua "trilogia" Bohr, applicando la costante h di Max Planck, ipotizzò *ad hoc* e in contrasto con la teoria elettromagnetica classica che l'atomo può esistere senza emettere energia in definiti stati stazionari. Inoltre l'assorbimento o l'emissione di energia procede per quanti nel passaggio di un elettrone da uno stato stazionario a un altro di differente energia. Il contributo di Bohr, pur non comportando l'affermazione di un nuovo paradigma, divenne un importante punto di appoggio per il successivo sviluppo delle concezioni sui rapporti tra le proprietà degli elementi chimici e la struttura dell'atomo e, in seguito, per la diretta elaborazione di una teoria razionale del sistema periodico degli elementi [14].

La teoria di Bohr si mostrò presto insufficiente nei riguardi del comportamento spettroscopico di atomi più complessi dell'idrogeno, contenenti, cioè, più di un elettrone. Infatti, negli spettri di questi atomi si rilevarono aggruppamenti di righe vicinissime fra loro, i cosiddetti multipletti, che non potevano essere interpretabili in base al modello atomico di Bohr. Nel 1915-1916 Arnold Sommerfeld propose una spiegazione dell'esistenza dei multipletti tramite l'introduzione di due nuovi numeri quantici che caratterizzano lo stato dell'elettrone nell'atomo: il numero quantico principale n e il numero quantico secondario l . Nei suddetti lavori di Bohr e Sommerfeld la questione dell'applicazione della teoria della struttura dell'atomo alla spiegazione della periodicità delle proprietà degli elementi non era stata ancora posta direttamente. Tramite il loro contributo furono raccolte solo le premesse per la sua impostazione. Fu proprio Bohr nel 1921 a dare per primo un'interpretazione soddisfacente del modo in cui le pro-

prietà degli elementi fossero legate alla distribuzione degli elettroni nell'atomo [15]. Appoggiandosi al sistema di Mendeleev e facendo un largo uso dei dati spettrali degli elementi, Bohr gettò le basi di una teoria razionale del sistema periodico. La teoria di Bohr però non riusciva a fornire una spiegazione teorica dei motivi della stabilità della configurazione elettronica dei gas nobili. Era quindi indispensabile un nuovo affinamento della conoscenza dello stato quantico di ciascun elettrone di un atomo. Questo passo fu realizzato con l'introduzione del cosiddetto numero quantico magnetico (m_l) e numero quantico di spin (m_s).

La teoria a livello razionale del sistema periodico ricevette la sua definitiva espressione con i rispettivi contributi da parte di Wolfgang Pauli e Friedrich Hund. Nel 1925 il primo formulò il famoso principio di esclusione e il secondo la ben nota regola che porta il suo nome. In conclusione si può affermare che a metà degli anni Venti del secolo scorso tramite la costruzione (Aufbau) della struttura elettronica di ciascun elemento, fu elaborata una teoria razionale del sistema periodico e fu chiarito anche il significato fisico della legge empirica-intuitiva di Mendeleev. Però i rispettivi modelli non erano ancora appoggiati da nessuna teoria fisica rigorosa, ma si fondavano soprattutto sui dati chimici e spettroscopici. Di conseguenza s'indicava alla comunità dei fisici di allora la necessità di una nuova impostazione teorica della struttura dell'atomo. Tale impostazione venne dalla teoria quantomeccanica e dalle sue rispettive applicazioni alla chimica.

Periodo quantomeccanico (1925-1940)

La teoria quantomeccanica nacque a partire dal 1925 dai lavori di un ristretto gruppo di scienziati europei, in primo luogo Max Born, Paul Dirac, Werner Heisenberg, Wolfgang Pauli e Friedrich Hund. Nel 1926 l'austriaco Erwin Schrödinger diede una nuova versione della meccanica quantistica, la cosiddetta meccanica ondulatoria, che divenne più popolare tra i chimici perché permetteva un'interpretazione intuitiva e figurativa della struttura atomica e del legame chimico [16]. Inoltre permise di dimostrare a livello fisico che sia l'appartenenza di un elemento al sistema periodico sia la sua valenza sono conseguenza diretta del suo stato elettronico. Dal 1927 Walter Heitler, Fritz London, John Slater

e Linus Pauling fondavano la ben nota teoria del legame di valenza, che ha avuto tanta fortuna non per caso tra i chimici, perché la loro interpretazione del formalismo matematico era adattata in maniera esemplare alle procedure conoscitive e descrittive dei chimici.

Nello stesso periodo Friedrich Hund, Robert Mulliken, Gerhard Herzberg e John Lennard-Jones svilupparono quella parte della teoria chimica quantistica che sarà nominata da Mulliken "Teoria degli orbitali molecolari" [17]. Tale teoria fu formulata tramite un formalismo matematico che non soddisfaceva pienamente le ben note e impegnative procedure conoscitive e descrittive del chimico classico. Il suo formalismo matematico richiedeva un alto grado di astrazione e soprattutto in alcuni casi il superamento del linguaggio figurativo del chimico classico. I sopradetti approcci teorici, la teoria del legame di valenza e degli orbitali molecolari, si confrontarono in modo tagliente per quando riguardava sia la trattazione quantomeccanica della struttura molecolare del benzene sia il concetto della valenza in modo generale.

Nel 1933 Pauling, in una pubblicazione, rese evidente la necessità di ammettere varie forme classiche di struttura, ben note ai chimici classici, in risonanza quantica fra di loro per la spiegazione della costituzione molecolare del benzene allo stato energetico fondamentale [18].

Nello stesso periodo Erich Hückel diede un importante contributo alla fondazione quantomeccanica della chimica organica tramite una serie di pubblicazioni nelle quali trattò dal punto di vista quantomeccanico la molecola del benzene e dei suoi derivati e fece notare, in contrasto con le considerazioni di Pauling, l'insufficienza delle classiche formule di struttura di Kekulé nel rappresentare lo stato energetico fondamentale e le proprietà chimiche del benzene [19].

Tale contraddizione fu risolta in modo definitivo dal contributo di Hund tramite la formulazione delle cosiddette condizioni di localizzazione. Nel 1931 Hund riuscì a formulare le condizioni necessarie affinché fosse possibile la descri-

zione di una struttura molecolare tramite legami localizzati che sono ancora oggi attuali [20]. Secondo Hund la descrizione di una molecola AB_n tramite legami localizzati con il solito trattino (A-B-legami) è possibile, se i seguenti numeri:

- N_A il numero degli orbitali atomici di valenza dell'atomo centrale A che partecipano ai legami
- N_N il numero degli atomi N che sono legati con l'atomo centrale (atomi adiacenti)
- N_V il numero degli elettroni di valenza dell'atomo centrale A che sono disponibili per il legame con gli atomi B

sono uguali, cioè $N_A=N_N=N_V$.

Per motivi di spazio mostreremo soltanto alcuni casi rappresentativi. Per esempio la molecola del metano CH_4 e la struttura cristallina del diamante sono esempi classici di molecole che possono essere descritte tramite legami localizzati, perché per l'atomo di carbonio che appartiene al quarto gruppo della tavola periodica i suddetti tre numeri sono uguali ($N_A=N_N=N_V=4$).

La situazione però è diversa per la molecola del benzene C_6H_6 e la struttura cristallina della grafite. Considerando solo i legami σ vale $N_A=N_N=N_V=3$. Per i legami π però il numero degli atomi di carbonio adiacenti nel caso del benzene è uguale a 2 ($N_N=2$) e nel caso della grafite è uguale a 3 e solo un elettrone (p-orbitale atomico) è a disposizione ($N_V=1$) per ambedue i casi. Allora le condizioni di localizzazione non vengono soddisfatte e una rappresentazione visiva tramite legami localizzati diventa problematica. La molecola del benzene è un caso cruciale in cui la sua struttura può essere descritta sia con legami localizzati sia con legami delocalizzati.

A questo punto bisogna rilevare anche il fatto che la partecipazione di un orbitale atomico a un legame chimico dipende in sostanza da tre fattori: dall'energia dell'orbitale, dalla distribuzione spaziale della carica e dalla simmetria della molecola.

Pertanto Hund, con le suddette condizioni di localizzazione, ha evidenziato le condizioni necessarie che devono essere soddisfatte affinché sia possibile una rappresentazione figurativa dei legami chimi-

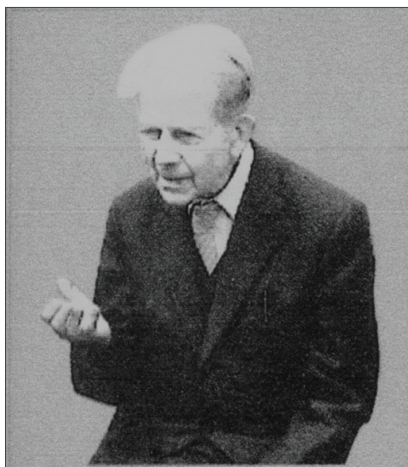
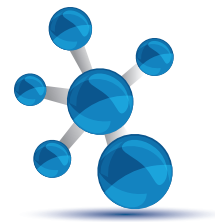


Fig. 5 - Friedrich Hund (1896-1997)



ci. Nel caso della rappresentazione tramite legami delocalizzati è possibile una rappresentazione a un grado superiore di astrazione tramite un adeguato formalismo matematico. Così Hund ha riconosciuto i limiti del paradigma tradizionale della chimica classica di rappresentare le molecole covalenti tramite legami localizzati che, in sostanza, sono i trattini di legame ben noti ad ogni chimico.

A livello logico Hund ha sostenuto che la descrizione di una molecola con l'impiego di orbitali molecolari delocalizzati in pratica non deve contraddire la descrizione di una molecola tramite legami localizzati. Determinante è che ci sono situazioni in cui la descrizione di una molecola richiede sia l'impiego di orbitali localizzati sia delocalizzati. Dall'altra parte ci sono casi in cui è necessario solo l'impiego di orbitali delocalizzati. Hund, cioè, sosteneva *“che nel primo caso, come nel caso del benzene, rispettando il principio della complementarità di Bohr, non si tratta a livello logico di una contraddizione, perché si può descrivere la molecola tanto con legami localizzati quanto con delocalizzati”* [21].

Purtroppo le sopracitate condizioni di localizzazione di Hund non pare abbiano avuto la meritata risonanza nei trattati moderni di chimica sia a livello universitario sia a livello scolastico. Un'eccezione rappresentano a nostra conoscenza i libri di Werner Kutzelnigg [22] e di Charles Coulson [23]. Kutzelnigg [24] nel secondo volume del suo trattato, che è dedicato proprio al legame chimico, fa ampio riferimento alle condizioni di localizzazione di Hund e poi prende in considerazione la modifica delle condizioni di localizzazione per trattare a livello quanto-meccanico i legami covalenti semipolari tra gli atomi di carbonio e i composti caratterizzati dalla presenza di numerosi legami doppi o tripli (polieni, poliini e alchenini).

Da parte sua Coulson, nel suo ben noto e apprezzato libro dai chimici italiani *“La valenza”*, pur facendo riferimento esplicito agli *“orbitali molecolari localizzati e non localizzati”* e citando i rispettivi lavori di Hund, alle condizioni di localizzazione si riferiva, però, in modo implicito [25]. Tuttavia considera in modo chiaro il concetto di simmetria molecolare e tratta i rispettivi concetti di localizzazione e delocalizzazione tramite l'adeguato formalismo matematico, rendendo evidente la possibilità di rappresentare in modo figurativo una data molecola, se

vengono soddisfatte le relative condizioni, tramite i soliti trattini di legame.

Conclusioni

Al termine di questa sintetica esposizione si può auspicare che le condizioni di localizzazione di Hund possano trovare un posto anche nei trattati di chimica per le scuole, affinché gli studenti possano comprendere i limiti della rappresentazione figurativa dei vari processi chimici e la necessità di descrivere alcuni processi chimici mediante un formalismo matematico che pretende un certo grado di astrazione mentale.

Inoltre, va rilevato che l'introduzione del modello quanto-meccanico dell'atomo rappresenta un momento culminante nella storia della teoria della periodicità, perché in tal modo fu chiarito il significato fisico a livello microscopico della legge periodica di Mendeleev, soddisfacendo così al suo già menzionato desiderio.

Ringraziamenti

Ringrazio Marco Taddia e Maurizio Mattaliano per i loro consigli.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A tale proposito si veda E. Scerri <http://www.ericscerri.com/speaking.html> con ulteriori riferimenti bibliografici.
- [2] Per il lettore italiano si consiglia il recente libro di Marco Ciardi, perché l'autore tra l'altro si riferisce all'ambiente storico, culturale e politico dell'epoca e in modo particolare ai rapporti scientifici tra Mendeleev e Borodin con i loro colleghi italiani: M. Ciardi, *Il segreto degli elementi, Mendeleev e l'invenzione del Sistema Periodico*, Hoepli, Milano, 2019.
- [3] J.I. Solov'ev, *L'evoluzione del pensiero chimico dal '600 ai giorni nostri*, Mondadori, Milano, 1976, 270.
- [4] *Ibidem* pag. 270.
- [5] L. Cerruti, *La Chimica e l'Industria*, 1984, **66**(12), 789; 1985, **67**(9), 500.
- [6] J.I. Solov'ev, cfr. [3], pag. 264-273.
- [7] E. Paternò, *Giornale di scienze naturali ed economiche*, Palermo 1869, vol. V, anno V.
- [8] J.H. van't Hoff, *Arch. Néerl. Sci.*, 1874, **9**, 445.
- [9] A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim., France*, 1874, **22**, 337.

- [10] C.A. Russell, *The History of Valency*, Leicester University Press, Oxford, 1971.
- [11] A. Kekulé, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1866, **137**, 177 (traduzione e corsivi dell'autore).
- [12] J.I. Solov'ev, cfr. [3], pag. 283.
- [13] N. Bohr, *Philosophical Magazine*, 1913, **26**, 1-25, 476-502, 857-875.
- [14] S. Petruccioli, *Atomi metafore paradossi*, Niels Bohr e la costruzione di una nuova fisica, Edizioni Theoria, Roma-Napoli, 1988.
- [15] N. Bohr, *Det. Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter*, 1921, **IV**, 1.
- [16] A.I. Miller, *Immagini e metafore nel pensiero scientifico*, Edizioni Theoria, Roma-Napoli, 1994.
- [17] K. Gavroglu, A. Simoes, *Neither Physics nor Chemistry, A History of Quantum Chemistry*, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts London, England, 2012.
- [18] L. Pauling, *Journal of Chemical Physics*, 1933, **1**, 280.
- [19] A. Karachalios, E. Hückel (1896-1980), *From Physics to Quantum Chemistry*, Boston Studies in the Philosophy of Science, vol. 283, Springer, Heidelberg, London, New York, 2010.
- [20] F. Hund, *Zeitschrift für Physik*, 1931, **73**, 1, 565; 1932, **74**, 1.
- [21] Intervista dell'autore con F. Hund, Göttingen, 22.08.1994.
- [22] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Band 2: Die chemische Bindung, VCH, Weinheim, 1994, 199.
- [23] C.A. Coulson, *La valenza*, Zanichelli, Bologna, 1975.
- [24] W. Kutzelnigg, cfr. [22], pag. 199.
- [25] C.A. Coulson, cfr. [23], Cap. 7, 166.

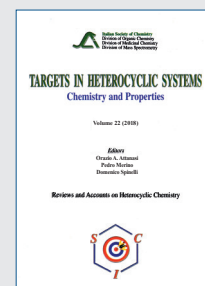
The Periodic Table and the Quantum Mechanical Theory of Valence

The purpose of this paper is to describe the relationship between the periodic table and the quantum theory of valence (1869-1940). Moreover, this paper emphasises the contribution of Friedrich Hund for a description of a molecule in terms of localized bonds. He formulated conditions for localizability that are still pertinent today.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 22

È disponibile il 22° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Pedro Merino e Domenico Spinelli
http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_22_2018



Sono disponibili anche i volumi 1-21 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open
- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a manuela.mostacci@soc.chim.it

Individual Member Rate of € 98,-*

for members of ChemPubSoc Europe societies



*[electronic access to your favorite ChemPubSoc Europe title, without local VAT]

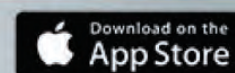


www.onlinelibrary.wiley.com



One App

18 chemical society journals



Search for **ChemPubSoc Europe** in the stores

www.chempubsoc.eu

WILEY-VCH

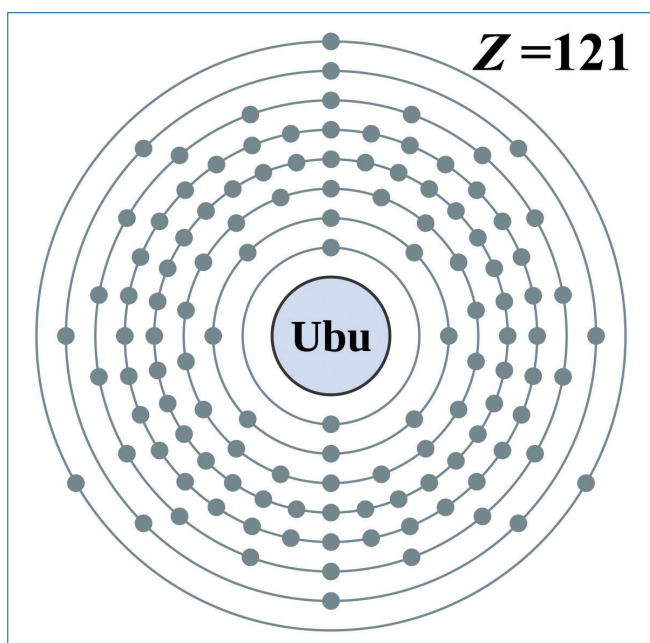


FRANCESCO NEVE

DIPARTIMENTO DI CHIMICA E TECNOLOGIE CHIMICHE
UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA
ARCAVACATA DI RENDE (CS)
F.NEVE@UNICAL.IT

ELEMENTI DELLA DISCORDIA

Nel 150° anniversario della pubblicazione da parte di Dmitrij Mendeleev della Tavola Periodica degli Elementi, la discussione sulla periodicità delle proprietà degli elementi chimici e sulla sua forma grafica più rappresentativa è viva e vibrante.



Se non ci fosse stato Dmitrij Mendeleev a pubblicare nel 1869 una lunga nota su un sistema di rappresentazione degli elementi chimici noti e ancora da scoprire [1], centocinquant'anni dopo saremmo ancora qui a discutere di un sistema periodico degli elementi? La risposta è certamente affermativa se consideriamo che la proposta rivoluzionaria di Mendeleev arrivava in un campo già maturo per quella svolta, e che ancora oggi non si possono definire conclusi né la ricerca di nuovi elementi né la previsione teorica di quanto possa ancora resistere quel concetto di periodicità che è il tratto più caratteristico del sistema stesso. La decisione dell'Unesco di dedicare un intero anno alla Tavola Periodica degli Elementi - che di questo sistema ne è la forma grafica più popolare - ci ricorda ancora una volta quanto sia importante

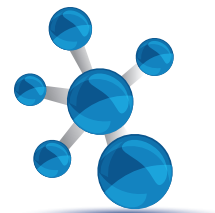
promuovere lo studio di uno strumento fondamentale nella pratica scientifica, e alla cui creazione, modifica e tentativi di completamento sono stati dedicati gli sforzi di molti chimici e fisici negli ultimi due secoli [2].

Un sistema, molte tavole

Fin dalla sua apparizione, la Tavola Periodica è sempre stata oggetto di cambiamenti più o meno profondi per accomodare nuovi elementi, per correggere precedenti assegnazioni, per sostituire simboli chimici, ma, soprattutto, per ridefinire e

Periodisches System der Elemente.								
Gruppe 0.	Gruppe I.	Gruppe II.	Gruppe III.	Gruppe IV.	Gruppe V.	Gruppe VI.	Gruppe VII.	Gruppe VIII.
1.	H 1							
2.	He 2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9
3.	Ne 10	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17
4.	Ar 18	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25
5.		Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35
6.	Kr 36	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Ta 43
7.		Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	
8.	X 86	Cs 87	Ba 88	La 89	Hf 90	Ta 91	W 92	Re 93
		Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92		

Fig. 1 - Tavola periodica da parete visibile presso il Museo Curie di Varsavia



aggiornare i criteri d'ordine (sia principale che secondari) della rappresentazione grafica del sistema periodico medesimo. Nel tempo queste rappresentazioni hanno assunto decine e decine di forme diverse [3, 4] senza però aver mai la pretesa di indicare sistemi diversi ma solo modi differenti di esprimere una legge universale unica.

L'analisi di una tavola da parete di quasi un secolo fa (Fig. 1) ci fa immediatamente percepire quanto quella versione fosse già diversa da quella di Mendeleev del 1871 [1], e quanta strada ci fosse ancora da percorrere per arrivare alla forma compatta attuale approvata dalla Unione Internazionale di Chimica Pura e Applicata (IUPAC). Se la prima tavola riportata in Fig. 1 contiene una sistemazione per gruppi identica a quella già proposta dal chimico russo (i gas nobili, sconosciuti nel 1869-71, qui vanno a costituire un nuovo gruppo), ciò che è completamente nuovo è l'ordinamento degli elementi in base al numero atomico Z e non già al peso atomico come in precedenza.

Mentre la periodicità orizzontale (nella sua accezione attuale) è stato inizialmente un concetto molto più sfumato, almeno fino allo sviluppo della teoria atomica moderna, la periodicità verticale è sempre stata implicita nelle diverse tavole periodiche "retangolari", fatte di incroci di colonne (gruppi) e righe (periodi), finendo presto per assumere la connotazione finale di stretta analogia di comportamento chimico. Ciò che è cambiata (e potrebbe presto cambiare di nuovo) è la numerosità dei gruppi il cui valore iniziale è stato fissato a otto da Mendeleev, subito diventato nove con la scoperta dei gas nobili e la creazione del gruppo 0 (sopravvissuto in molte rappresentazioni fino agli anni Settanta del ventesimo secolo).

L'eredità di Seaborg

Bisogna però arrivare a Glenn T. Seaborg per avere la definitiva sistemazione della tavola a 18 gruppi con un corpo centrale e un satellite costituito dalle due serie dei lantanidi (completa) e degli attinidi (incompleta), diretta progenitrice della tavola attuale (Fig. 2). Quella

versione era già circolata negli Stati Uniti negli anni precedenti, ma fu Seaborg a fornire la base per il suo successo, introducendo il concetto di attinide e la necessità di una collocazione adeguata per gli elementi che riempiono orbitali di valenza nf che rispecchiasse la straordinaria somiglianza chimica e periodicità dei lantanidi, e prevedendo il futuro completamento della serie $5f$ su una base analoga [5, 6]. In sostanza Seaborg resuscita lo spirito mendeleeviano e si fa artefice e motore della scoperta dei cosiddetti attinidi più pesanti che vengono sintetizzati quasi tutti a Berkeley nel giro di 10-15 anni, con la sola eccezione dell'elusivo nobelio ($Z=102$) la cui scoperta venne infine attribuita ai rivali russi del Joint Institute for Nuclear Research (JINR) di Dubna.

Inizialmente le due serie dei Lantanidi e degli Attinidi erano ancorate rispettivamente al lantanio (La, $Z=57$) e all'attinio (Ac, $Z=89$), entrambi collocati nel gruppo 3 (all'epoca IIIB). Dunque le serie, ciascuna di 14 elementi (noti o da scoprire) quanti gli elettroni f , vanno a costituire un nuovo blocco (il blocco f) in cui per ogni lantanide esiste - o dovrebbe esistere - un attinide con proprietà simili.

Ma se la verifica di questa previsione si è poi realizzata, un problema è rimasto sullo sfondo, e cioè come conciliare l'appartenenza di La e Ac (elementi prototipi delle due serie) alle serie nf , con la loro collocazione nel gruppo 3. La soluzione che è maturata nel tempo ha creato più scontenti di

Blocco s												Blocco p					
1	2											13	14	15	16	17	18
1 H	2 He											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 Li	4 Be	Blocco d										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
Blocco f																	
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

Fig. 2 - Tavola adottata ufficialmente dalla IUPAC (con diversa collocazione per He)

quanti ne abbia soddisfatti. La successiva creazione di due serie a quindici elementi (incorporando La e Ac nelle serie satelliti) ha portato infatti alla creazione di due vuoti nel corpo principale della tavola ufficialmente adottata dalla IUPAC (Fig. 2). Minore seguito ha avuto la scelta alternativa di posizionare i due ultimi elementi delle serie, Lu ($Z=71$) e Lr ($Z=103$), al posto di La e Ac nel gruppo 3.

La soluzione di questo problema di collocazione è stata recentemente auspicata dalla IUPAC attraverso la costituzione di un gruppo di lavoro che dovrà produrre delle raccomandazioni per la composizione del gruppo 3 ma che non dovrà esprimersi su un'eventuale diversa forma della tavola. Per il momento, i componenti del gruppo di lavoro hanno parlato di più attraverso la stampa che attraverso documenti ufficiali [7, 8].

Criteri d'ordine

Qualcuno sostiene che inseguire un ordinamento degli elementi nella tavola periodica secondo una rigida aderenza a una comune configurazione elettronica di gruppo sia pura follia [9]. La superiorità assoluta della cosiddetta regola di Madelung nell'applicazione del principio di *aufbau* è senza fondamento sperimentale (soprattutto se applicata ad atomi neutri gassosi). La regola prevede che gli orbitali siano riempiti con precedenza a: i) elettroni in orbitali con $(n+l)$ più basso e ii) con n più basso a parità di $(n+l)$. Questo, ad esempio, prevederebbe sempre il riempimento di orbitali ns prima di quelli $(n-1)d$. Le configurazioni elettroniche atomiche sperimentali presentano invece così tante deviazioni dalla regola che la discussione si dovrebbe limitare alla sola compatibilità tra dati sperimentali e loro giustificazione teorica. Il problema semmai resta quello di vedere se nella tavola periodica abbiamo veramente bisogno di un ulteriore criterio d'ordine assoluto oltre quello principale del numero atomico (o carica nucleare Z). C'è anche il rischio che troppi criteri da conciliare potrebbero sì dare forma a un ulteriore tipo di tavola, ma non necessariamente a una rappresentazione migliore dell'attuale.

Struttura elettronica del Lr

Le proprietà chimiche di un elemento sono governate innanzitutto dalla sua configurazione elettronica nel livello di valenza e l'energia di prima

ionizzazione (IP1) ne è la misura più fedele. Tradizionalmente la spettroscopia ottica ha fornito la base per la comprensione della struttura atomica degli elementi. Tuttavia nel caso degli elementi transfermio ($Z>100$) la scarsissima disponibilità di quantità macroscopiche ha impedito la misura di questa importante proprietà atomica. In particolare, per il Lr la possibilità di misurare IP1 si è concretizzata solo nel 2015 [10], circa mezzo secolo dopo la sua sintesi mediante fusione nucleare, e solo attraverso l'utilizzazione di un nuovo metodo, detto ionizzazione di superficie, che ha permesso di effettuare misure su ioni di singoli atomi di ^{256}Lr ($T_{1/2}=27$ s).

A causa dei forti effetti relativistici e spin-orbita che stabilizzano gli orbitali $7s$ e $7p_{1/2}$ rispetto a quelli $6d$ e $7p_{3/2}$, la configurazione elettronica atomica prevista per il Lr è $[\text{Rn}]5f^{14}7s^27p_{1/2}^1$. Di conseguenza per lo ione Lr^+ si prevede uno stato fondamentale *closed-shell* $[\text{Rn}]5f^{14}7s^2$. Il valore sperimentale di IP1 è infatti di soli 4,96 eV, a dimostrazione di un elettrone $7p$ solo debolmente associato a un atomo *closed-shell*, ed è perfettamente in accordo con il valore teorico calcolato di 4,963 eV [10]. Lo stesso metodo teorico utilizzato per Lr è stato quindi usato per calcolare il valore di IP₁ per Lu e verificare l'accuratezza dell'approccio utilizzato. Il valore calcolato di 5,418 eV è quasi identico a quello sperimentale di 5,426 eV [11], confermando una configurazione $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$ per lo ione Lu^+ a partire da quella atomica $[\text{Xe}]4f^{14}6s^25d^1$. Dunque questi esperimenti e calcoli hanno confermato che l'IP1 per Lr, il più pesante della serie degli attinidi, è significativamente più basso di quello di Lu, il più pesante dei lantanidi.

Periodicità e serie

La misura del valore di IP1 per Lr è stato un risultato eccezionale ma paradossalmente è arrivato prima della misura di un valore sufficientemente preciso per altri attinidi più leggeri con $Z=100-102$ (Fm, Md, No). Il gap è stato colmato solo nel 2018 mediante uno studio da parte dello stesso gruppo di ricercatori e tramite la medesima tecnica [12]. Questo studio ha confermato sia il previsto aumento progressivo di IP1 lungo la serie fino a un massimo di 6,62 eV per la configurazione *closed-shell* $[\text{Rn}]5f^{14}7s^2$ del No [13], che la forte diminuzione

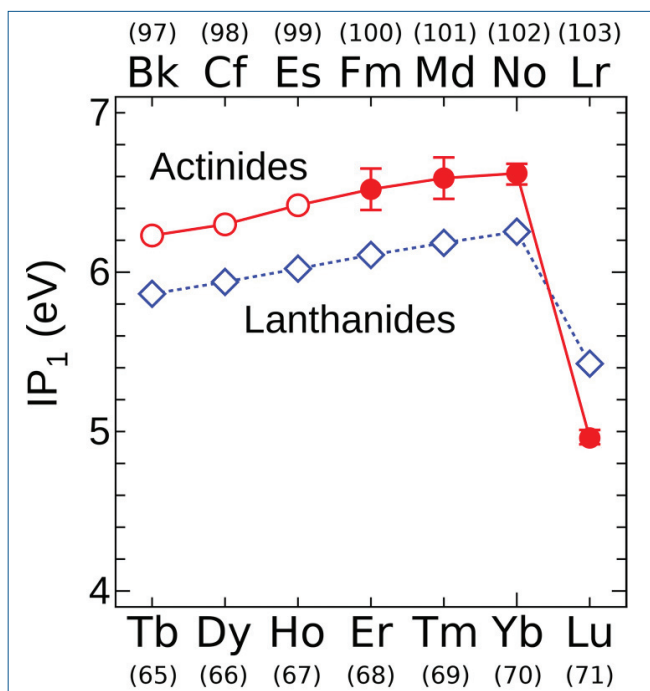


Fig. 3 - Valori sperimentali di IP₁ per i termini più pesanti delle serie dei lantanidi (Z=65-71) e degli attinidi (Z=97-103) (riproduzione autorizzata da rif. [12], copyright (2018) American Chemical Society. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021%2Fjacs.8b09068>, per il riuso di questo materiale rivolgersi direttamente ad ACS)

per l'elemento successivo (Lr).

Mettendo a confronto le informazioni già note per i membri della serie dei lantanidi [14] con quelle ormai complete per gli attinidi ne risulta un andamento quasi sovrapponibile (Fig. 3). Dal grafico si può immediatamente osservare che il massimo valore di IP₁ è ottenuto per i due elementi, Yb (Z=70) e No (Z=102), per i quali si suppone il completo riempimento degli orbitali *f*, una situazione per la quale è prevista una particolare stabilità aggiunti-

va. Il valore minimo è tuttavia appannaggio dell'elemento più pesante (Lr), presumibilmente a causa degli elevati effetti relativistici.

La conclusione dello studio è che il Lr effettivamente chiude la serie degli attinidi così come il Lu chiude quella dei lantanidi. Tuttavia, poiché la IUPAC sollecita una soluzione definitiva, le soluzioni per una tavola a 18 gruppi sono solo due:

- a) un ritorno al passato (La e Ac al gruppo 3);
- b) assegnare la coppia Lu-Lr all'attuale gruppo 3.

La seconda scelta - da noi ritenuta ormai necessaria - finirebbe per creare una presunta forte discontinuità di proprietà rispetto alla coppia di elementi più leggeri Sc e Y (peraltro molto vicini in comportamento chimico a quello dei lantanidi in genere). A nostro parere, la discontinuità presente in un eventuale gruppo 3 costituito da Sc, Y, Lu e Lr sarebbe inevitabile ma ampiamente giustificata dagli effetti associati alla contrazione lantanide e da un'analogia (ma molto meno regolare) contrazione attinide.

Lu e Lr finirebbero necessariamente nello stesso gruppo di Sc e Y anche in un altro scenario, e cioè, se si adottasse infine una rappresentazione degli elementi a 32 gruppi, una soluzione auspicata tra gli altri da Eric Scerri, autorevole coordinatore del gruppo di lavoro IUPAC sul gruppo 3 [15]. La nozione di serie (sia *nd* che *nf*) finirebbe per diventare un po' più sfumata rispetto a quella attuale, ma se si adottasse la versione estesa della tavola con 32 gruppi (Fig. 4), la semplificazione sarebbe evidente (a meno della rinumerazione dei gruppi).

Curiosamente, una tavola proposta nel 1905 sembrava già indicare la strada (Fig. 5). Quella di Werner [16], il padre della chimica di coordinazione, era una tavola molto moderna con gli atomi più

Blocco s																		Blocco d										Blocco p					
1 H	2 He																	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne										
3 Li	4 Be																	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar										
11 Na	12 Mg																	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
19 K	20 Ca																	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
37 Rb	38 Sr	Blocco f																71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og		
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No																		

Fig. 4 - Tavola periodica estesa a 32 colonne (con diversa collocazione per He)

Fig. 5 - Tavola Periodica di Werner del 1905 (riproduzione autorizzata da G.N. Quam, M.B. Quam, *J. Chem. Ed.*, 1934, 11, 217, copyright (1934) American Chemical Society)

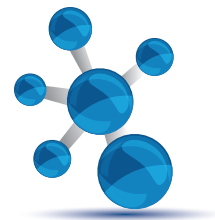
elettropositivi a sinistra e quelli più elettronegativi a destra. Ma, soprattutto, anche se con molti buchi dovuti a elementi non ancora noti e con la composizione dei gruppi non esattamente uguale a quella attuale, era una tavola dal formato esteso a 32 colonne.

La Tavola che verrà

Tornando alla scelta di quale tavola periodica utilizzare nel prossimo futuro, un'opzione ancora più audace sarebbe quella di adottare una tavola con gradini a sinistra (la cosiddetta tavola di Janet), che risulterebbe riempita quasi completamente nella sua forma a 32 colonne (con 2 periodi da 2, 2 da 8, 2 da 18 e 2 da 32, per un totale di 120 elementi). Una tavola del genere, basata su un criterio di riempimento degli orbitali strettamente aderente alla regola di Madelung, avrebbe il vantaggio di essere pronta ad espandersi fino a 50 colonne

per ospitare eventuali elementi $5g$, $6f$, $7d$ e $8p$ nel periodo con $(n+l)=9$ (Fig. 6). Mutuando una denominazione ormai entrata nell'uso corrente da molti anni per gli elementi con $Z \geq 104$ [17], e anticipando future scoperte, è già pronta la denominazione ufficiale IUPAC di "elementi superpesanti" (Superheavy Elements, SHE) per tutti gli elementi dal Rf ($Z=104$) fino all'elemento 126 (Unbihexium, Ubh), un elemento per il quale è previsto un nucleo sferico con sottoguscio di protoni completamente pieno [18]. Ma la IUPAC si spinge oltre, e per i successivi, sconosciuti, elementi suggerisce la generica dicitura di "oltre gli elementi superpesanti" [18]. A poco vale ricordare, come viene fatto nello stesso documento, che un'altra serie di elementi, quella dei *superattinidi*, potrebbe essere intravista a partire dall'elemento 121 quando è previsto l'inizio di una serie $5g$ che però Pekka Pyykkö chiama dei *superlantani* [19]!

Fig. 6 - Tavola periodica con gradini a sinistra



Di fatto, il problema dell'esistenza di elementi con $Z > 118$ è oggi puramente virtuale, viste le grandi difficoltà finora incontrate nella tentata sintesi fin dai primi anni Settanta. La loro denominazione collettiva, dunque, così come il loro posizionamento nella tavola periodica, rimangono esercizi puramente teorici. Oggi gli unici laboratori in grado di produrre (o aver prodotto) elementi superpesanti oltre il limite conosciuto sono forse le stelle [20, 21].

Dove finisce la Tavola

Tra i tanti problemi sul tappeto ce n'è infine uno che assilla i fisici fin dagli anni di Bohr, ma che rimane senza soluzione. Quello di quale sia il massimo valore di Z ammissibile. Nel tempo, il valore di Z -limite (un valore di Z critico per l'energia dell'orbitale $1s$) è stato spostato da un valore iniziale previsto intorno a 121 (quindi abbastanza vicino), per arrivare ben presto a 137 (valori entrambi basati su modelli di atomo con nucleo puntiforme), quindi a 172 secondo un'interpretazione quanto-meccanica dell'atomo [22] e con correzioni relativistiche [19]. Il problema è di scarso interesse pratico immediato ma questo non impedisce agli scienziati di continuare a sviscerarlo. Un'ulteriore, remota, possibilità deriva dalla teoria secondo la quale se la materia in forma nucleare dovesse diventare troppo instabile (ad esempio per valori di numero di massa $A \geq 300$), una materia formata da soli quark (cioè barionica) ne prenderebbe il posto [23]. In quel caso, quella parte di tavola periodica non avrebbe più necessità di esistere perché non esisterebbero i nuclei e quindi neanche gli elementi per come li conosciamo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Mendeleev, *Zh. Russ. Khim. O-va.*, 1869, **1**, 60; 1871, **3**, 25.
- [2] E. Scerri, *The Periodic Table: Its Story and Its Significance*, Oxford University Press, New York, 2007.
- [3] G.N. Quam, M.B. Quam, *J. Chem. Ed.*, 1934, **11**, 27, 217, 288.
- [4] G. Katz, *ChemMatters*, 2008, October, 12; www.acs.org/content/dam/acsorg/education/resources/highschool/chemmatters/articlesbytopic/

[periodictable/chemmatters-oct2008-periodic-table.pdf](#)

- [5] G.T. Seaborg, *Chem. Eng. News*, 1945, **23**, 2190.
- [6] G.T. Seaborg, *Science*, 1946, **104**, 379.
- [7] P. Ball, *Chemistry World*, 21 Aprile 2017; <https://www.chemistryworld.com/opinion/the-group-3-dilemma/3007080.article>
- [8] L. Öhrström, *Nat. Chem.*, 2018, **10**, 372.
- [9] S.W. Wang, W.H.E. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 2.
- [10] T.K. Sato *et al.*, *Nature*, 2015, **520**, 209.
- [11] V. Gadelshin *et al.*, *Hyperfine Interact.*, 2017, **238**, 28.
- [12] T.K. Sato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 14609.
- [13] Un valore di IP1 praticamente identico (6,626 eV) è stato riportato in P. Chhetri *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2018, **120**, 263003.
- [14] NIST ASD Team. Atomic Spectra Database version 5.6; <http://physics.nist.gov/asd> (NIST, accesso del 25.02.2019).
- [15] S. Lemonick, *Chem. Eng. News*, 2019, **97**, 26.
- [16] A. Werner, *Ber.*, 1905, **38**, 914.
- [17] S. Hofmann *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, 2018, **90**, 1773.
- [18] F. Neve, *Chimica e Industria*, 2009, **91**(9), 88.
- [19] P. Pyykkö, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 161.
- [20] V.A. Dzuba *et al.*, *Phys. Rev. A*, 2017, **95**, 062515.
- [21] S. Goriely, G. Martinez Pinedo, *Nucl. Phys. A*, 2015, **944**, 158.
- [22] B. Fricke *et al.*, *Theor. Chim. Acta*, 1971, **21**, 235.
- [23] B. Holdom *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2018, **120**, 222001.

Troubled Elements

This year UNESCO celebrates the 150th anniversary of the Mendeleev's system. Still, the debate over the best arrangement of the elements to form an ideal table, if any, is lively and open to different solutions.

NADIA ROBOTTI^A, MATTEO LEONE^B^ADIPARTIMENTO DI FISICA, UNIVERSITÀ DI GENOVA;
MUSEO STORICO DELLA FISICA E CENTRO STUDI E RICERCHE “ENRICO FERMI”;
INFN, SEZIONE DI GENOVA^BDIPARTIMENTO DI FILOSOFIA E SCIENZE DELL'EDUCAZIONE, UNIVERSITÀ DI TORINO;
MUSEO STORICO DELLA FISICA E CENTRO STUDI E RICERCHE “ENRICO FERMI”; INFN, SEZIONE DI TORINO
ROBOTTI@FISICA.UNIGE.IT

LA TRASMUTAZIONE DEGLI ELEMENTI

Si ripercorrono le tappe principali delle ricerche sulle trasmutazioni degli elementi, a partire dall'elaborazione della tavola periodica da parte di Dimitrij Ivanovič Mendeleev, passando attraverso la scoperta della radioattività naturale, la realizzazione della prima trasmutazione artificiale e la connessa scoperta del protone, per arrivare fino alla scoperta della radioattività artificiale indotta da particelle α e da neutroni.

“ Il problema della scoperta di metodi intesi a trasmutare un elemento chimico in un altro è stato variamente studiato da parecchie generazioni di ricercatori scientifici. Com'è risaputo, nel medio evo il più dei lavori degli alchimisti, dai quali ha origine appunto la chimica moderna, è intensamente rivolto ai tentativi di trasformare il mercurio in oro; ma solo in tempi molto recenti le nostre cognizioni sulla struttura e sulle proprietà dell'atomo hanno progredito a tal punto da poterci consentire di trattare il problema su basi scientifiche e di ottenere l'effettiva trasmutazione di un certo numero di elementi chimici. Se è vero che a molti alchimisti arrise la speranza di conquistare il benessere e la ricchezza, non credo davvero che altrettanto possa dirsi per alcuno degli scienziati che oggi lavorano nello stesso campo” [1].

Con queste parole Enrico Fermi (1901-1954) celebrava nel 1935, con un pizzico di amarezza, ma, come ha dimostrato la storia, sbagliando in parte, le recenti conquiste scientifiche che lo avevano visto protagonista. Solo l'anno prima Fermi aveva, infatti, scoperto la radioattività indotta da neutroni, assieme all'effetto del loro rallentamento, aggiudicandosi, nel 1938, il premio Nobel per la Fisica. Nel seguito ripercorreremo rapidamente la strada che, dall'individuazione delle prime forme di trasmutazione degli elementi, portò a questa scoperta di Fermi, che, nel bene e nel male, cambiò la storia dell'Umanità. Punto di partenza, naturalmente, fu la tavola periodica, la cornice dentro la quale queste ricerche si svolsero e che compie quest'anno 150 anni.

La prima tavola periodica

La costruzione della prima tavola periodica degli elementi da parte di Dmitrij Ivanovič Mendeleev (1834-1907), avvenuta nel 1869, fu un processo complicato, fatto di prove, aggiustamenti, spostamenti, incastri, che durò alcuni anni [2]. Per superare la classificazione a quei tempi adottata che divideva, senza regole interne, gli elementi in due grandi gruppi, i *metalli* e i *metalloidi*, Mendeleev ebbe la grande idea di considerare il *peso atomico* di un elemento chimico (pochi anni prima determinato con estrema precisione dal chimico palermitano Stanislao Cannizzaro, 1826-1910) il parametro caratterizzante i vari elementi e di costruire, su questo parametro, una “sistemazione ordinata” dei 62 elementi fino ad allora noti, che riflettesse le loro proprietà chimiche. In particolare Mendeleev si accorse che se disponeva gli elementi in righe orizzontali, in ordine di peso atomico crescente, in modo che gli elementi chimicamente simili fossero disposti in colonne verticali uno sotto l'altro, ne emergeva un quadro sistematico e le proprietà si ripetevano periodicamente, secondo schemi ricorrenti.

Mendeleev aveva scoperto la legge della periodicità, il preciso criterio di classificazione su cui si fonda la tavola periodica degli elementi che porta il suo nome. L'intuizione geniale di Mendeleev fu quella, per poter mantenere gli elementi con le stesse proprietà nel medesimo gruppo, di lasciare *posti vuoti* nella tabella, prevedendo l'esi-

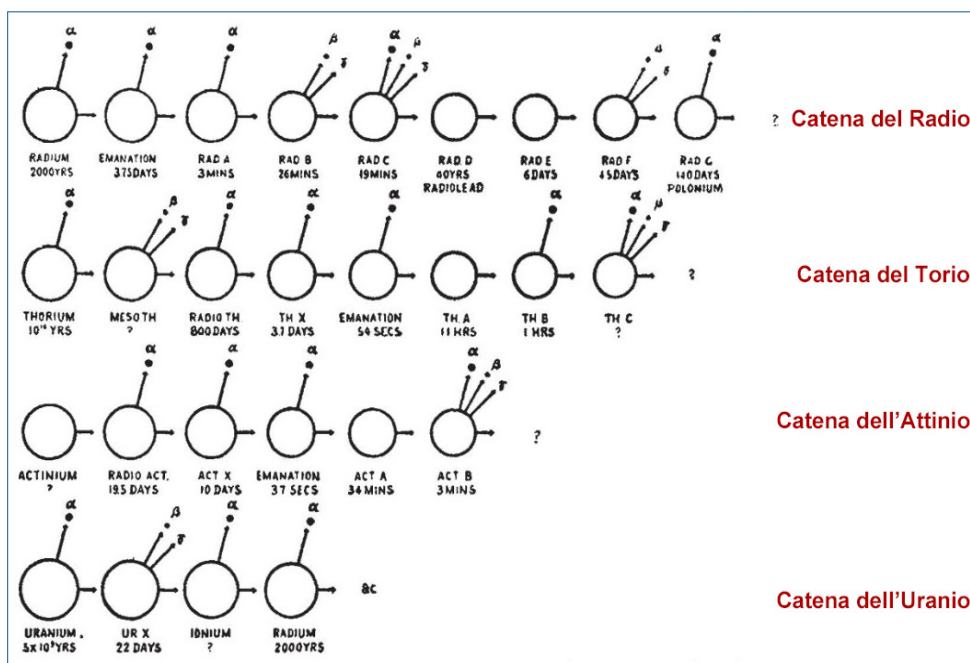


Fig. 1 - Successione degli "elementi" prodotti rispettivamente nella trasformazione del radio, del torio, dell'attinio e dell'uranio, così come rappresentata da Rutherford nel 1904. Sotto ogni elemento è riportato il suo tempo di decadimento

stenza di elementi non ancora noti. Così, quando furono isolati il gallio (1875) e lo scandio (1879), si vide che andavano a collocarsi proprio nei posti lasciati liberi per gli elementi di quelle caratteristiche. E la scoperta del germanio (1886) fu la prova definitiva della validità del sistema periodico di Mendeleev.

Le trasmutazioni naturali

Alcuni anni dopo questi successi, fu scoperto un fenomeno che creò non pochi problemi alla tavola periodica degli elementi, portando alla fine a un suo nuovo assetto, tuttora valido.

Tutto cominciò con la scoperta, nel 1896, di Henry Becquerel (1852-1908) che l'elemento uranio aveva la proprietà di emettere spontaneamente radiazioni elettromagnetiche molto penetranti, simili ai raggi X, scoperti l'anno prima da Wilhelm Conrad Roentgen [3]. Immediatamente i coniugi Pierre e Marie Curie (che si erano sposati solo l'anno prima) si dedicarono, in un laboratorio di fortuna e con strumenti rudimentali, allo studio di questa proprietà, chiamata poi da Marie Curie "radioattività". All'epoca, Pierre Curie (1859-1906) era professore di Fisica alla Scuola Superiore di Fisica e Chimica Industriale di Parigi, mentre Marie Skłod-

owska Curie (1867-1934) stava conducendo, sotto la supervisione del marito, una tesi di dottorato in Fisica. Nel giro di un anno i coniugi Curie non solo scoprirono che altri elementi noti da tempo, come il torio, erano radioattivi, ma scoprirono anche due nuovi elementi che avevano questa proprietà. Questi *due nuovi elementi* furono chiamati rispettivamente polonio (in onore del Paese di origine di Marie Curie) e radio (dal latino "raggio") [5]. Becquerel e i coniugi Curie ricevettero nel 1903 il premio Nobel per la Fisica, il terzo attribuito nella

storia. Il premio fu diviso in due parti: una metà fu attribuita a Becquerel "per i servizi straordinari resi dalla sua scoperta della radioattività spontanea"; l'altra metà, congiuntamente, a Pierre Curie e Marie Curie "per i servizi straordinari resi grazie alle loro ricerche congiunte sui fenomeni di radiazione scoperti dal professor Henri Becquerel". Nel 1911, "per i suoi servizi al progresso della chimica dovuti alla scoperta degli elementi radio e polonio, all'isolamento del radio e allo studio della natura e dei composti di questo notevole elemento", a Marie Curie (ormai vedova dal 1907) venne assegnato un secondo premio Nobel, questa volta per la Chimica.

Nell'immediato, l'esistenza di elementi radioattivi non creò problemi alla tavola periodica di Mendeleev, in quanto per essi si riusciva a trovare al suo interno una giusta collocazione. I problemi nacquero, invece, quando Ernest Rutherford (1871-1937), nel 1902, scoprì la *legge del decadimento radioattivo* (per la quale ottenne il Premio Nobel per la Chimica nel 1908) [6]. Secondo questa legge, gli elementi radioattivi, nell'emettere radiazioni (raggi γ o particelle α o β), si trasformavano ("decadevano"), secondo leggi ben precise, in nuovi elementi chimici, chiamati da Rutherford

“their daughters” (loro figlie). Fu così che sorse un problema scottante: dove si sarebbero dovuti collocare nella tabella di Mendeleev i nuovi elementi appena scoperti (“le sostanze figlie”), e indicati simbolicamente, a seconda della catena di appartenenza, radio A, radio B, torio A, torio B, attinio A, attinio B, uranio A, e così via? (Fig. 1) Nella tavola di Mendeleev, così come era stata costruita, ovvero *ogni casella, un solo peso atomico e quindi un solo elemento*, non c’era posto! La soluzione si ebbe, nel 1913, a partire dall’idea del chimico inglese Frederick Soddy (1877-1956), secondo cui in una stessa casella della tavola di Mendeleev potevano coesistere più elementi, chimicamente e fisicamente quasi identici tra di loro, ma con pesi atomici diversi, che chiamò “*elementi isotopi*” [7]. Con questa idea, i nuovi “elementi” radioattivi trovavano immediatamente posto, andando ad “occupare caselle già occupate”. A distanza di meno di un anno, la correttezza dell’idea di Soddy venne provata sperimentalmente dalla chimica polacca Stephanie Horovitz (1877-1942). Studiando la catena di decadimento dell’uranio e quella del torio, la Horovitz riuscì, infatti, a dimostrare che il piombo proveniente dal decadimento dell’uranio aveva peso atomico diverso dal piombo proveniente dal torio e che entrambi avevano peso atomico diverso da quello del piombo tipico. Questa era la prima prova sperimentale che un elemento chimico poteva avere peso atomico diverso a seconda della sua origine e che quindi il peso atomico, non poteva più essere considerato il parametro che caratterizzava l’elemento.

La provata esistenza degli “isotopi” portò immediatamente all’abbandono del peso atomico, inteso come parametro ordinatore della tavola periodica e alla sua sostituzione con il numero del posto che l’elemento, in base alle sue proprietà chimiche e fisiche, occupava all’interno della tavola periodica di Mendeleev. Questo numero fu chiamato “*numero atomico*” (Z) e subito identificato con la carica del nucleo (siamo ormai nel 1913 e il concetto di *nucleo atomico* si era già affermato).

Rutherford: “Il primo trasmutatore di elementi”

Come si è detto, il fatto che alcuni elementi (i cosiddetti “elementi radioattivi”) non fossero immutabili nel tempo, ma che si trasformassero spontaneamente in altri elementi, emettendo “radiazioni” era già stato stabilito da Rutherford a inizio Novecento. Tuttavia, un conto è guardare, studiare e spiegare un fenomeno apparentemente miracoloso, che accade spontaneamente in Natura, quale la radioattività, un altro conto è riuscire a trasformare un elemento in un altro elemento o in un suo isotopo con mezzi di laboratorio: è come trovare la pietra filosofale degli alchimisti che consente di trasformare il mercurio in oro. E questo verrà realizzato per la prima volta nel 1919, ancora una volta da Rutherford, significativamente chiamato da Fermi “il primo trasmutatore di elementi” [1].

Come è noto Rutherford, sulla base di alcuni esperimenti sullo *scattering* delle particelle α attraverso materiali pesanti, compiuti a Manchester, sotto la sua guida, da H.W. Geiger (1882-1945) e da E. Marsden (1889-1970), nel 1911 scoprì il nucleo atomico e sviluppò, per spiegare questi esperimenti, la teoria dello scattering singolo, nell’approssimazione (legittima per gli atomi pesanti) che il moto del nucleo bersaglio si potesse trascurare. Successivamente incaricò un suo giovane collaboratore, C.G. Darwin, di generalizzare questa teoria al caso di scattering di α attraverso materiali leggeri, in cui si doveva tener conto anche del moto del nucleo urtato. La teoria di Darwin (1912) venne sottoposta nel 1914 a una prima verifica

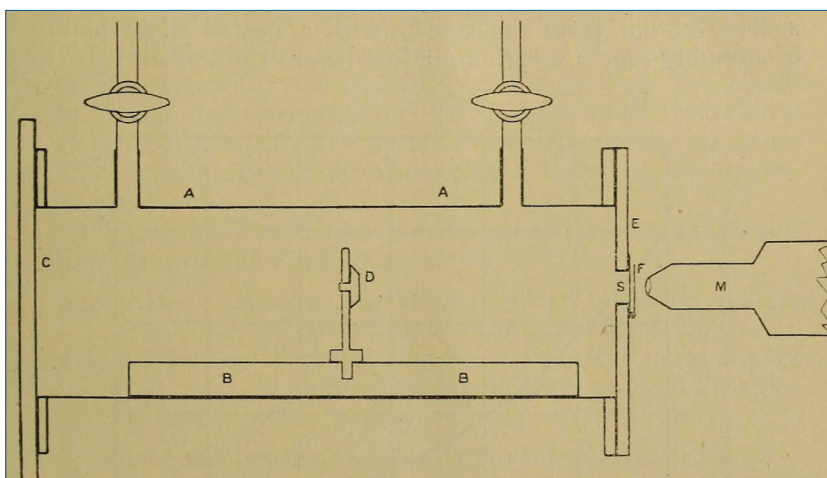
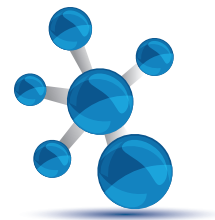


Fig. 2 - Schema dell'apparato di Rutherford che portò alla realizzazione della prima trasmutazione artificiale e, nello stesso tempo, alla scoperta del protone



sperimentale da parte di Marsden nel caso dell'idrogeno. La tecnica per rilevare le particelle diffuse era quella della scintillazione, già sperimentata a Manchester, e basata sulla proprietà delle α di produrre delle piccolissime macchie luminose nell'impatto con uno schermo di solfuro di zinco. Questi esperimenti, mentre da un lato portarono a una prima conferma della teoria di Darwin per quanto riguardava sia il *range* degli "atomi H" urtati (circa 4 volte quello delle α), sia l'intensità degli spot luminosi prodotti (molto più deboli di quelli delle α), dall'altro lato sembravano mostrare la presenza di "scintillazioni naturali", così le chiamò Marsden, prodotte da "atomi di idrogeno" emessi dalla stessa sorgente radioattiva. Questi esperimenti, comunque, furono presto interrotti, a causa della partenza di Marsden per la Nuova Zelanda e ripresi personalmente da Rutherford, a intervalli irregolari tra il 1915 e il 1919 a causa del suo coinvolgimento nella Grande Guerra.

L'apparato sperimentale messo a punto da Rutherford (Fig. 2), che era una versione un po' più sofisticata di quello usato da Marsden, consisteva in un tubo di bronzo lungo 18 cm, che, tramite due rubinetti, veniva riempito con il gas da studiare. La sorgente di α , (D), era posta su un supporto mobile lungo la sbarra (B). Un estremo del tubo era chiuso da una sottile lamina metallica (S), di fronte alla quale, a una distanza di 2 mm, all'esterno del tubo, era posto lo schermo di solfuro di zinco (F) su cui venivano rilevate le particelle α e i nuclei diffusi. Il tutto era posto in un forte campo magnetico, per deviare i raggi β emessi dalla sorgente.

Con questo apparato, dopo aver confermato, variando la distanza tra la sorgente e lo schermo, le previsioni della teoria di Darwin riguardo alla legge di scattering delle α , sia nel caso dell'idrogeno, sia in quello di altri gas leggeri, Rutherford si impegnò in uno studio delle "scintillazioni naturali" viste da Marsden, e da questi attribuite ad "atomi di idrogeno provenienti dalla sorgente". A tal fine pose la sorgente (D) in una posizione fissa, al fondo dell'apparato, a circa 3 cm dallo schermo S e variò il tipo di gas di riempimento. Come segnalava Rutherford, in queste condizioni, facendo il vuoto, erano sempre visibili sullo schermo (F) scintillazioni "naturali tipo particelle H", le quali, come prevedibile, diminuivano in numero interponendo

tra la lastra S e lo schermo F spessori crescenti di alluminio. Introducendo ossigeno secco o biossido di carbonio, il numero di "scintillazioni H" diminuiva ulteriormente, rispetto al caso del vuoto, di una quantità circa uguale a quanto ci si aspettava in base al potere assorbente della colonna di gas attraversato (tra D e S). Invece, quando veniva introdotta "aria secca", accadeva un "effetto sorprendente": il numero di "scintillazioni H", invece di diminuire, *aumentava considerevolmente*, diventando più del doppio di quello osservato nel vuoto. Ciò significava che le α , nel passaggio attraverso l'aria avevano dato origine a "ulteriori" nuove "scintillazioni H", rispetto a quelle attribuibili alla sorgente. Rutherford cercò allora di stabilire da quale componente dell'aria (che si sapeva non contenere idrogeno) provenissero queste "scintillazioni H". Dopo un'accuratissima indagine sistematica su tutti i componenti dell'aria, Rutherford riuscì a stabilire in modo inequivocabile che esse *provenivano dall'azoto*.

A questo punto la sua conclusione era chiara: alcuni nuclei di azoto erano stati *disintegrati* dall'impatto con una particella α veloce, ed erano state espulse "particelle H", ovvero "nuclei di idrogeno", il che equivaleva a dire che il nucleo di idrogeno era "uno dei componenti con cui è fatto il nucleo di azoto" [9]. A questo nuovo componente nucleare, Rutherford nel 1920 diede il nome di "protoni". Successivi esperimenti di Rutherford, condotti negli anni seguenti assieme a James Chadwick (1891-1974), confermarono che le particelle α erano in grado di espellere i protoni anche dai nuclei di molti altri elementi leggeri, "disintegrando la struttura di atomi stabili".

Il *metodo della scintillazione* non era però in grado di dare informazioni dirette sulle disintegrazioni nucleari avvenute e neppure sul "meccanismo della collisione". Rutherford suggerì quindi di studiare i fenomeni di scattering delle α con gas leggeri, utilizzando una *camera di Wilson* (o *camera a nebbia*), che consentiva di visualizzare le tracce di particelle cariche o di raggi ionizzanti all'interno di un gas. Dopo una serie di tentativi falliti (1921) da parte di un suo collaboratore, Takeo Shimizu, il successo venne raggiunto nel 1924 da un suo altro collaboratore, P.M.S. Blackett (1897-1974), che modificò una sua precedente macchina di

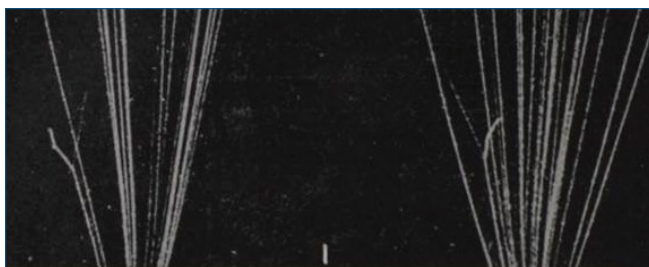


Fig. 3 - Una delle prime fotografie del protone ottenute da Blackett con la camera a nebbia

Wilson e studiò le α emesse da una sorgente α in azoto. Blackett scattò circa 23.000 fotografie e individuò le tracce di circa 270.000 α . In molte di queste erano presenti delle “forks” (forcelle), in cui la traccia della α si divideva in due tracce: una dovuta alla α originaria, l'altra, più corta e più larga, dovuta al nucleo di azoto urtato, a testimonianza dell'avvenuta collisione elastica tra α e azoto. Però, oltre a queste “forks normali”, Blackett trovò otto eventi di “un tipo diverso” (Fig. 3): in essi la traccia dovuta alla α spariva e si trasformava in due tracce, una molto sottile e attribuibile al protone (p), l'altra molto simile a quella lasciata dal nucleo di azoto in una “fork normale”.

Richiamandosi a quanto già previsto da Rutherford, Blackett concludeva, dunque, che la α ($Z=2$), nell'urto con il nucleo bersaglio, veniva da questo assorbita e veniva espulso un protone ($Z=1$). Quindi, tenendo conto dei numeri atomici, si poteva affermare che il nucleo originario, a seguito della collisione con una α , si era trasformato in un nuovo nucleo, di una specie chimica diversa: in questo caso l'azoto ($Z=7$) era stato trasformato in ossigeno ($Z=8$) secondo una reazione nucleare che ora noi indichiamo come (α,p) [10], realizzando, così, in un certo senso, il vecchio sogno degli alchimisti.

La radioattività artificiale

Dunque, sempre sotto l'indicazione e la supervisione di Rutherford, non solo veniva provata la possibilità di disintegrare artificialmente gli elementi chimici con le particelle α , ma veniva indicato anche il modo in cui queste disintegrazioni avvenivano. Comunque si trattava sempre di trasformazioni, fatte dall'uomo, di atomi stabili in altri atomi stabili.

Il passo successivo sarà la realizzazione, da parte dell'uomo, della trasformazione di un elemento

stabile in un elemento radioattivo, non presente in Natura, che a sua volta decade in un elemento stabile, cioè la realizzazione della “radioattività artificiale”.

Ciò avverrà nel 1934, a distanza di due anni dalla scoperta di un nuovo costituente del nucleo atomico, il neutrone (Chadwick, 1932), e dalla scoperta dell'elettrone positivo, o positrone (Anderson, 1932). Il 15 gennaio 1934, infatti, Frédéric Joliot e Irène Curie (rispettivamente genero e figlia di Marie Curie), dopo una serie di esperimenti sulle trasmutazioni nucleari prodotte da particelle α comunicarono all'Accademia delle Scienze di Parigi che *bombardando con queste particelle alcuni elementi leggeri* (alluminio, boro e magnesio), erano riusciti a produrre isotopi radioattivi di elementi noti, che non esistevano in natura e che decadevano emettendo positroni [11]. Per questa scoperta verrà loro assegnato nel 1935 il Premio Nobel per la Chimica.

A distanza di meno di un mese vennero scoperti altri modi per provocare la radioattività indotta con emissione di positroni, in particolare attraverso il bombardamento con *protoni* (J.D. Cockroft, C.W. Gilbert ed E.T.S. Walton) e con *deutoni*, (M.C. Henderson, M.S. Livingston ed E.O. Lawrence; H.R. Crane e C.C. Lauritsen).

La radioattività artificiale prodotta fino a quel momento, cioè con bombardamento di particelle positive, aveva però un grosso limite. A causa della repulsione coulombiana dovuta alla carica positiva del nucleo, questo tipo di particelle riuscivano a penetrare solo all'interno degli atomi più leggeri e quindi veniva creato un numero piccolissimo di nuovi elementi radioattivi.

La svolta si ebbe a distanza di due mesi, con la scoperta da parte di Enrico Fermi della radioattività indotta da neutroni. Infatti il 25 marzo 1934, guidato dalla sua teoria del decadimento beta, Fermi si impegnò in un esperimento difficilissimo, mai tentato da nessuno a causa della debolezza delle sorgenti allora disponibili, e, cioè, indurre la radioattività con i neutroni [12]. Usando una piccola sorgente di neutroni “fatta in casa”, riusciva a trasformare due elementi, l'alluminio e il fluoro, producendo due nuovi isotopi che decadevano con emissione di elettroni, come gli elementi radioattivi naturali. Questo fu solo il primo di una



Fig. 4 - Particolare dei tubi di vetro contenenti alcune delle sorgenti di neutroni, radon-berillio, utilizzate da Fermi (Fondazione Domus Galilaeana, Pisa)

serie di grandi successi. Infatti, poiché i neutroni, non avendo carica, riuscivano a penetrare con facilità attraverso tutti gli elementi (anche i più pesanti), nel giro di pochi mesi Fermi, aiutato da alcuni collaboratori (i cosiddetti “Ragazzi di via Panisperna”), riuscì ad attivare più di 40 elementi chimici. Successivamente, con la scoperta (ottobre 1934), dell’effetto del rallentamento dei neutroni nell’aumentare la radioattività, Fermi riuscì ad attivare quasi tutta la tavola periodica [13].

Per “la scoperta di nuove sostanze radioattive appartenenti all’intero campo degli elementi e per la scoperta del potere selettivo dei neutroni lenti”, il 12 dicembre 1938 a Fermi veniva conferito il premio Nobel per la Fisica. Si trattava di un premio Nobel tutto italiano, che coronava un incredibile ciclo di ricerche che in alcuni aspetti avevano quasi del miracoloso.

Tutto avvenne nel giro di meno due anni e, oltretutto, avendo a disposizione mezzi molto limitati, quali una modesta sorgente di neutroni radon-berillio tanto piccola “che può sparire in una mano” (Fig. 4).

Con questi mezzi modesti, Fermi riuscì a realizzare ciò che nei più grandi laboratori del mondo nessuno aveva mai osato cercare di fare. Tutto ciò che avvenne in seguito (la scoperta della fissione nel 1938, la prima pila atomica nel 1942, la bomba atomica, la produzione di energia nucleare a fini industriali, la produzione massiccia di nuclidi radioattivi, da usare come traccianti o per cure mediche), è una diretta conseguenza di questo primo sorprendente risultato!

E così, attraverso ricerche che hanno visto negli ultimi 150 anni la cooperazione dei chimici e dei fisici, l’originale tavola periodica di Mendeleev si

è via via riorganizzata e completata, attraverso la sintesi di nuovi elementi non esistenti in Natura. E trova così conferma la formidabile intuizione di Leonardo che, più di 500 anni fa, così scrisse nel Codice Windsor: “*In effetti l’omo [...] si dimostra essere cosa divina, perché dove la natura finisce il produrre le sue spezie, l’omo quivi comincia, colle cose naturali, a fare, coll’autorio d’essa natura, infinite spezie*”.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Fermi, *Sapere*, 1935, **1**, 55.
- [2] D. Mendeleev, *Zeitschrift für Chemie*, 1869, **12**, 405.
- [3] H. Becquerel, *Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 1896, **122**, 420.
- [4] P. Curie, M. Skłodowska-Curie, *Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 1898, **127**, 175.
- [5] P. Curie et al, *Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 1898, **127**, 1215.
- [6] E. Rutherford, F. Soddy, *Phil. Mag.*, 1902, **4**, 370, 569
- [7] F. Soddy, *Nature*, 1913, **92**, 399.
- [8] H.G.J. Moseley, *Phil. Mag.*, 1914, **27**, 703.
- [9] E. Rutherford, *Phil. Mag.*, 1919, **37**, 581.
- [10] P.M.S. Blackett, *Proc. Roy. Soc. London, Series A*, 1925, **107**, 349.
- [11] F. Joliot, I. Curie, *Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 1934, **198**, 254.
- [12] E. Fermi, *La Ricerca Scientifica*, 1934, **5**, 283.
- [13] F. Guerra, N. Robotti, *The lost notebook of Enrico Fermi. The true story of the discovery of neutron-induced radioactivity*, Springer, Cham (Switzerland), 2018.

The Elements Transmutation

The main steps of the research on the transmutations of the elements are here discussed, starting from the elaboration of the periodic table, passing through the discovery of natural radioactivity, the accomplishment of the first artificial transmutation and the related discovery of the proton, up to the discovery of the artificial radioactivity induced by alpha particles and by neutrons.



IL METABOLISMO ANTROPOGENICO DEGLI ELEMENTI E LE POTENZIALITÀ DI RICICLO

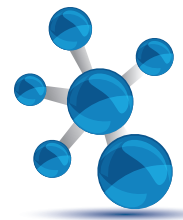
La moderna tecnologia impiega virtualmente tutti gli elementi stabili della tavola periodica, ma spesso vengono usati una sola volta. Per molti elementi, il riciclo a fine vita è inesistente, vincolando il progresso sulle sole fonti naturali. Un miglioramento nell'uso delle risorse richiede una comprensione approfondita del "metabolismo antropogenico" in uno sforzo congiunto tra politica, industria e ricerca.

Gli elementi della tavola periodica, che determinano e definiscono la composizione del nostro pianeta, sono comparsi in tempi remoti a seguito di esplosioni stellari, ma forgiati nella creatività umana ne hanno contraddistinto il progresso tecnologico nel corso dei secoli. Fino alla seconda metà del XIX secolo, solo una piccola parte degli elementi era comunemente utilizzata mentre, oggi, la moderna tecnologia impiega virtualmente tutti gli elementi stabili della tavola periodica [1]. In questo crescendo di complessità, la rivoluzione industriale è stata un punto di svolta nella storia dell'umanità che ha promosso la transizione verso un nuovo sistema di produzione basato su risorse naturali relativamente accessibili ed "illimitate". In realtà, buona parte di queste risorse erano presenti in Paesi spesso non direttamente coinvolti dalla rivoluzione industriale e, in molti casi, l'accesso al capitale naturale è stato motivato da un'espansione militare e ambizioni imperialistiche, ponendo le premesse per la corsa agli armamenti che anticipò la prima guerra mondiale.

Nei primi due decenni del XX secolo e dopo la fine della seconda guerra mondiale, il capitalismo ha portato ad un progressivo miglioramento della qualità della vita e del benessere, spesso in forma di beni materiali. Tuttavia, condotto all'estremo, il capitali-

simo consumistico ha creato disuguaglianze e aspettative di una crescita infinita basata su un modello lineare di produzione e consumo, conosciuto con il nome di economia lineare o *take-make-dispose*, che ha mantenuto inalterate le proprie caratteristiche fino ad oggi, sebbene si siano sollevate nel tempo esortazioni crescenti per un uso più sostenibile del capitale naturale. I limiti di questo modello sono diventati particolarmente evidenti in anni recenti quando la domanda di risorse naturali e i relativi impatti ambientali sono aumentati a livelli insostenibili [2].

In questo contesto, il recupero di materia e il riciclo a fine vita sono spesso indicate come strategie chiave per diversificare l'accesso a risorse essenziali per la società moderna. In un modello di economia circolare [3], contrapposto a quello lineare, le fonti di materie prime seconde, conosciute anche come riserve antropogeniche, riserve in uso o miniere urbane [4], possono assicurare una fonte sostenibile di risorse all'industria e rendere circolari i cicli antropogenici di materia. Allo stesso tempo, il riciclo è volto a ridurre l'uso di energia e materia associati alla produzione primaria e i relativi impatti all'ecosistema. Gli impatti ambientali associati alla produzione primaria dei metalli sono ridotti considerevolmente quando la materia in input proviene da riciclo. Ad esempio, si stima



che, a seconda del metallo e della tipologia di rottame, il riciclo permetta di ridurre dal 50% al 95% dei consumi energetici associati alla produzione primaria [5]. Parte di questo credito energetico è eroso per la raccolta e la lavorazione, ma i benefici ambientali derivanti dalla circolarità dei materiali sono spesso riconosciuti, su scala globale, nell'ambito del contrasto al cambiamento climatico, con l'industria dei metalli che rappresenta circa l'8% della domanda globale di energia e il 6% delle emissioni totali di gas climalteranti [6].

L'interconnessione (*nexus*) tra uso dei metalli, energia e cambiamento climatico si intensifica per effetto delle politiche globali a supporto di tecnologie "verdi" per la produzione di energia come turbine eoliche e pannelli fotovoltaici. Se da un lato queste soluzioni consentono di ridurre drasticamente l'emissione di CO₂-eq per unità di energia generata, dall'altro vincolano il nostro sviluppo su risorse considerate "critiche". Per un ampio spettro di risorse naturali come le terre rare sussiste un elevato rischio associato a interruzioni nell'approvvigionamento a causa di depositi concentrati in aree geopoliticamente instabili, un progressivo impoverimento ed esaurimento dei giacimenti naturali, produzioni energeticamente intensive, interconnesse e monopolistiche, mancanza di materiali alternativi e una volatilità dei prezzi di mercato che sollevano preoccupazioni riguardo ad una domanda sostenibile e duratura [1, 7, 8].

La domanda di risorse e il "metabolismo antropogenico"

L'interesse crescente volto a comprendere gli effetti dell'attività umana sull'ambiente ha portato alla consapevolezza del valore delle risorse naturali per l'uomo sotto forma di materiali ed energia per rispondere a bisogni essenziali e alla necessità di migliorare la conoscenza del "metabolismo antropogenico" che caratterizza la società moderna. Questo flusso metabolico comincia con l'estrazione di risorse naturali (a bassa entropia) e termina con la generazione di rifiuti e scarti (ad alta entropia) smaltiti nell'ecosistema.

Se i flussi di materia ed energia che interessano le fasi di estrazione e successiva lavorazione sono generalmente dettagliati nelle statistiche di produzione, database e inventari nazionali o misurabili direttamente *in situ*, l'informazione riguardante l'accumulo di risorse nelle riserve antropogeniche e il flusso to-

tale generato a fine vita sono raramente noti. Tuttavia, questa condizione necessaria per la definizione di strategie virtuose per la gestione delle risorse può essere stimata attraverso un'analisi del ciclo antropogenico di un determinato elemento in funzione dell'andamento storico dell'immesso a consumo e del tempo di residenza in uso, distinti per principali settori di applicazione. Nell'analisi dei flussi di materia (*material flow analysis*), il principio di conservazione della massa è applicato a una determinata sostanza o materiale per identificarne e quantificarne flussi e riserve in un sistema definito nello spazio (ad esempio, un Paese, una regione o l'intero pianeta) e nel tempo (per uno o più anni) [8].

Un diagramma del ciclo antropogenico di un metallo generico è mostrato in Fig. 1. Il minerale primario (vergine) entra nel ciclo dall'angolo in basso a sinistra (estrazione), procede da una fase all'altra (raffinazione, manifattura, uso) e termina all'angolo in basso a destra in corrispondenza della gestione a fine vita. Se la circolarità è raggiunta, il metallo recuperato rientra in circolo per usi successivi. Il flusso 1 costituisce il minerale metallifero concentrato dopo i processi di frantumazione e flottazione. Il flusso 2 rappresenta il

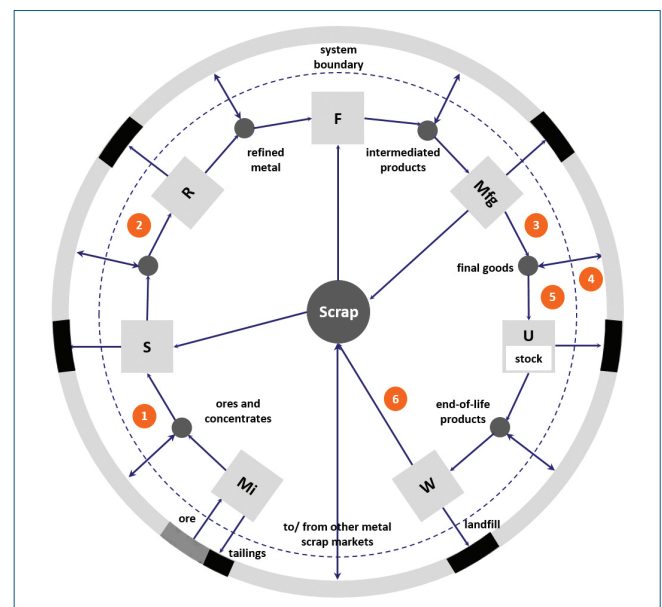


Fig. 1 - Il ciclo antropogenico di un metallo generico. Il minerale primario (*ore*) entra nel ciclo dall'angolo in basso a sinistra, procede da una fase all'altra (raffinazione, manifattura, uso) e termina all'angolo in basso a destra in corrispondenza della gestione a fine vita. Se la circolarità è raggiunta, il metallo recuperato rientra in circolo per usi successivi. Mi - mining; S - smelting; R - refining; F - fabrication; Mfg - manufacturing; U - use; W - waste management (fonte: [9])

metallo non raffinato forgiato nel processo di *smelting*, seguito da raffinazione, manifattura di semi-lavorati e prodotti finiti. Il flusso di prodotti creati in un sistema (3) può sommarsi o sottrarsi al flusso 4, che rappresenta la quantità di un elemento contenuto in materiali e prodotti importati o esportati. I flussi 3 e 4 si combinano determinando l'impresso a consumo (apparente) nel sistema. Infine, il flusso 6 è la quantità di metallo riciclato e reimmesso nel ciclo antropogenico. In un sistema completamente circolare, il flusso 6 dovrebbe eguagliare il flusso 5 [9].

Le inefficienze di produzione e gestione a fine vita limitano significativamente il flusso riutilizzabile, recuperabile e riciclabile degli elementi. In teoria, i metalli sono infinitamente riciclabili, ma in pratica, il riciclo è spesso inefficiente o inesistente. Ad esempio, si stima che ogni unità di nichel estratta dal suolo abbia un tempo di residenza nell'antroposfera di circa 70 anni per effetto di tempi di vita relativamente lunghi in applicazioni siderurgiche. Tuttavia, in quest'arco temporale, ogni unità di nichel è reimmessa nel ciclo antropogenico (cioè riciclata) in media solo circa tre volte prima di essere completamente persa [10]. Nel caso del rame, ad un tempo di residenza di poco inferiore (60 anni) corrisponde un numero massimo di sequenze di riciclo pari a due [11]. Efficienze di processo variano da Paese a Paese e da metallo a metallo, con il risultato che in determinati casi il numero di cicli potrebbe essere superiore alle stime globali menzionate per nichel e rame. Tuttavia, positive e significative variazioni appaiono improbabili, indebolendo "il mito dell'infinita riciclabilità" dei metalli.

Scarti e residui di lavorazione sono spesso reinseriti nel processo che li ha generati (*home scrap*) o inviati a processi di rifusione e raffinazione prima di un loro riuso (*new scrap*). La generazione di *home scrap* e *new scrap* è una conseguenza delle inefficienze in fase di produzione e manifattura, pertanto un loro riciclo, sebbene generalmente vantaggioso dal punto di vista economico e relativamente semplice da quello tecnico/tecnologico, non determina una riduzione nella domanda di risorse primarie né degli impatti ad esse associati.

Nel caso di scarti generati a fine vita (*old scrap*), invece, l'elemento da recuperare e riciclare è contenuto in prodotti obsoleti e rifiuti, richiedendo maggiori sforzi per un'efficiente separazione e recupero, ma il recupero di *old scrap* costituisce una fonte alter-

nativa che permette di ridurre la dipendenza da materie prime. Sebbene diverse metriche siano state proposte in letteratura, un ampio consenso definisce l'efficienza di riciclo a fine vita (*end-of-life recycling rate*) come la frazione di metallo riciclato rispetto al totale generato a fine vita. L'efficienza così definita comprende le fasi di raccolta, separazione, recupero e "riciclo funzionale" di un determinato elemento. Per riciclo funzionale si intende un riciclo in cui le proprietà fisiche e chimiche del metallo sono preservate negli usi successivi [5].

Al contrario, nel riciclo non-funzionale il metallo è perso come elemento in tracce o impurezza in cicli di altre risorse. Sebbene quest'ultima possibilità prevenga in molti casi un rilascio diretto nell'ambiente della sostanza, il riciclo non-funzionale costituisce a tutti gli effetti una perdita di materia. Un esempio è rappresentato dalla presenza del rame nei flussi secondari (riciclati) di acciaio. In molti casi, la presenza di impurezze richiede una diluizione per ridurre gli effetti sulle proprietà chimico-fisiche del materiale riciclato con conseguente incremento della domanda di risorse primarie e degli impatti ambientali connessi [12].

In Fig. 2 sono riportati i cicli antropogenici di ferro (a), alluminio (b) e rame (c) in Europa. In generale, l'Europa ha una rete industriale consolidata per i tre metalli che copre le principali fasi del ciclo di vita,

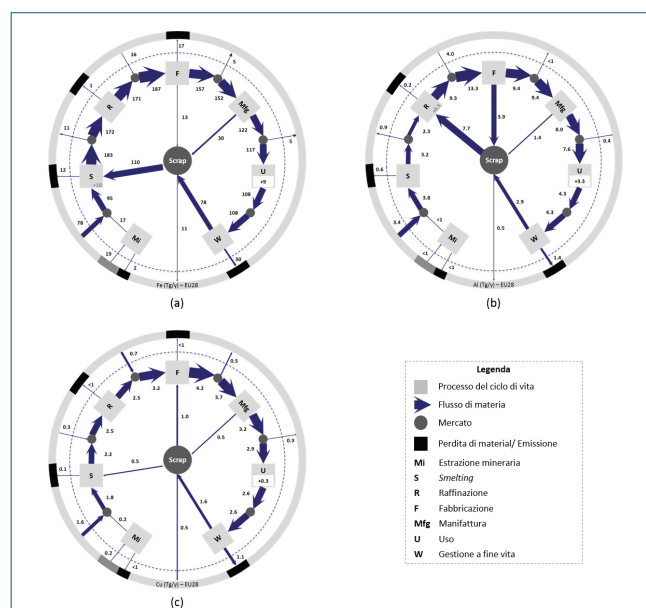
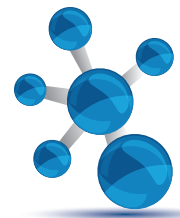


Fig. 2 - Il ciclo antropogenico di ferro (a), alluminio (b) e rame (c) in Europa [13]



dall'estrazione alla gestione a fine vita. Tuttavia, le risorse naturali domestiche non sono sufficienti per soddisfare la domanda di materiale primario, rendendo gli Stati membri fortemente dipendenti dalle importazioni estere. Ferro, alluminio e rame sono i principali metalli per volumi di produzione e i loro settori di applicazione hanno tempi di vita relativamente lunghi, determinando un rapido accumulo di risorse antropogeniche nelle riserve in uso. Un recente studio ha stimato l'estensione delle miniere urbane in Europa in circa 5.300 Tg

di ferro (pari a circa 10 tonnellate/abitante), 130 Tg di alluminio (260 kg/abitante) e circa 70 Tg di rame (140 kg/abitante). Per quest'ultimo, la riserva antropogenica contiene circa una quantità doppia di rame rispetto ai depositi naturali in Europa [13].

L'industria del riciclo integra l'approvvigionamento da fonti primarie con flussi di materiale riciclato. In particolare, le efficienze di riciclo a fine vita per i tre metalli sono discrete (75% per il ferro, 69% per l'alluminio, 61% per il rame), ma lontane da un "riciclo perfetto". In aggiunta, non tutto l'*old scrap* raccolto e trattato a fine vita è riciclato in Europa, ma il flusso di risorse secondarie esportate dalla regione verso mercati asiatici è in continuo aumento. Infine, le inefficienze durante il trattamento a fine vita causano significative perdite di materia e impediscono una chiusura dei cicli antropogenici [14].

I limiti al riciclo e le soluzioni per un uso efficiente delle risorse

Se per ferro, alluminio e rame, forse i tre elementi che più hanno caratterizzato l'ossatura dello sviluppo umano in epoca moderna, l'efficienza di riciclo funzionale a fine vita è apprezzabile ma lontana da un riciclo ideale, cosa aspettarsi per gli altri elementi? La Fig. 3 mostra una tavola periodica con circa 60 elementi colorati in funzione dell'efficienza di riciclo a fine vita [5]. Elementi appartenenti ad uno stesso gruppo chimico sono spesso impiegati in applicazioni simili e, di conseguenza, similarità emergono più tra elementi di uno stesso gruppo che di uno stesso periodo, con qualche eccezione. È bene notare

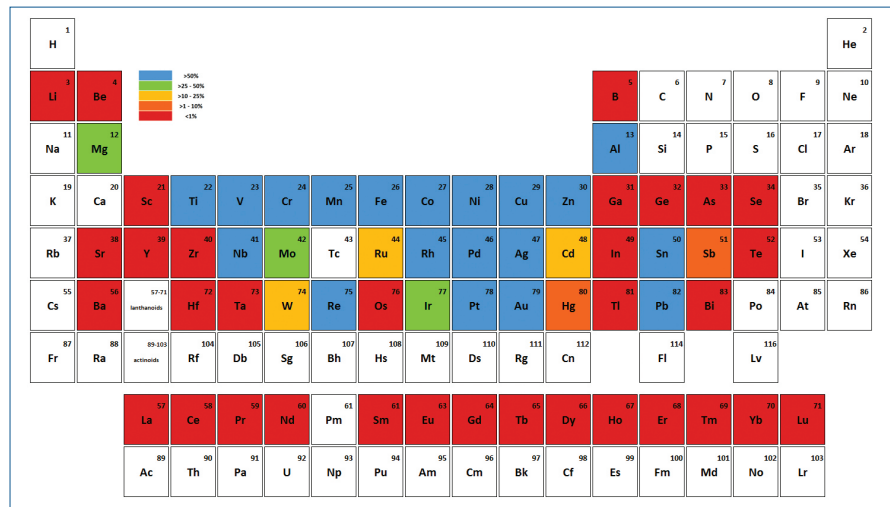


Fig. 3 - Efficienze di riciclo funzionale a fine vita [15]

che l'intervallo più alto individua le efficienze di riciclo superiori al 50%. Oltre ai già citati ferro, alluminio e rame, per i principali metalli in uso e gli elementi utilizzati nelle loro leghe un'industria del riciclo è ben sviluppata, distribuita globalmente ed in grado di riciclare più del 50% del totale generato a fine vita. A questa prima selezione, si aggiungono i metalli il cui valore economico è un fattore trainante nel loro recupero a fine vita come nel caso di rodio, palladio, argento, iridio, platino e oro.

Per gli elementi restanti, invece, il riciclo funzionale a fine vita è spesso marginale o, in molti casi, addirittura inesistente. Appartiene a questa selezione la quasi totalità degli elementi entrati significativamente in uso solo di recente come terre rare e metalli per usi speciali, il cui utilizzo, tuttavia, in basse concentrazioni in materiali e prodotti ne sfavorisce spesso il riciclo per ragioni di economia di scala. Ad esempio, la domanda di indio è guidata da applicazioni *high-tech* che richiedono le speciali caratteristiche chimico-fisiche di questo elemento. In particolare, nell'industria dei semiconduttori l'ossido di stagno e indio è la forma principale impiegata nella manifattura di pannelli e schermi a cristalli liquidi dai quali, però, non è al momento recuperato. Lo sviluppo di processi di separazione per l'indio da prodotti di elettronica obsoleti è in essere e, se economicamente sostenibile, potrebbe portare a una chiusura dei flussi di materia per un elemento geologicamente scarso [16].

Il potenziale di riciclo dipende dalle azioni intraprese in ciascuna fase del ciclo di vita. I limiti, tuttavia, sono imposti da abitudini e comportamenti sociali, proget-

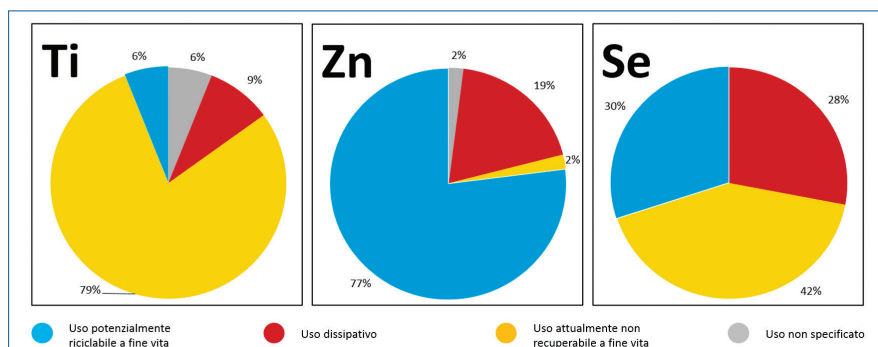


Fig. 4 - Distribuzione percentuale tra usi dissipativi, applicazioni attualmente non recuperabili a fine vita e potenzialmente riciclabili per titanio (Ti), zinco (Zn) e selenio (Se). Reprinted with permission from [17]. Copyright 2015, American Chemical Society

tazione di materiali e prodotti, tecnologie di riciclo, limiti economici e termodinamici.

Per molti elementi, l'utilizzo in applicazioni intrinsecamente dissipative determina una perdita di materia durante la fase d'uso che impedisce azioni di raccolta e recupero. Esempi includono applicazioni in agricoltura, medicina e farmacia, anodi sacrificali e protezioni galvaniche, usi militari, perdite per corrosione e frizione. Può sorprendere che, in molti casi, l'utilizzo degli elementi in usi dissipativi o (attualmente) non riciclabili rappresenti più del 50% dell'immesso a consumo, fornendo una misura del grado di insostenibilità nell'uso di materiali e prodotti e rendendo prioritario un utilizzo efficiente delle risorse (Fig. 4) [17]. Strategie virtuose come "Riduci, riusa, ricicla", "More with Less", e una dematerializzazione di beni e servizi possono contribuire ad una gestione sostenibile di materiali e prodotti attraverso un approccio che idealmente offre prodotti con un ridotto fabbisogno di risorse e minori impatti ambientali. Questa strategia è stata dibattuta a lungo in merito agli elementi usati in grandi quantità, ma le soluzioni appaiono complesse quando il mancato recupero è riconducibile alla dispersione in beni e servizi. La continua miniaturizzazione di prodotti e nanomateriali suggeriscono, forse, che il recupero e riciclo degli elementi possa essere ancora più problematico negli anni a venire [18].

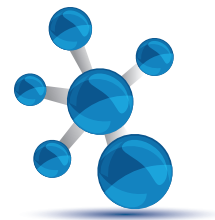
Anche nel caso di applicazioni potenzialmente riciclabili, però, sussiste un divario tra riciclo potenziale e riciclo effettivo. Pigmenti, catalizzatori e additivi chimici coprono un'ampia gamma di usi in cui molti elementi sono persi. Ne sono un esempio, l'impiego del selenio nella produzione di vetri colorati, l'uso del cadmio in ceramica e nei polimeri, o l'impiego di catalizzatori a base di germanio intenzionalmente in-

trappolati (e persi) durante la manifattura di bottiglie in PET per la loro capacità di conferire trasparenza e brillantezza all'imballaggio [16].

La termodinamica costituisce un'ultima limitazione alla separazione per effetto di simili comportamenti termodinamici dei leganti metallici che rendono la loro separazione estremamente energivora e, di fatto, impraticabile. La ripartizione degli elementi in fasi diverse durante la lavorazione metallurgica

determina spesso la possibilità o l'impossibilità di separare e recuperare i singoli elementi [19]. Nel caso dell'alluminio, ad esempio, la rimozione delle impurezze è spesso problematica e limita i processi di riciclo alla sola pressofusione, i cui prodotti hanno principale impiego nell'industria automobilistica. Il riciclo funzionale a fine vita per l'alluminio è relativamente efficiente, supportando l'ipotesi di una significativa disponibilità di alluminio secondario potenzialmente riciclabile. Tuttavia, interrogativi riguardano la possibilità di assicurare una domanda sufficiente a questi flussi di alluminio secondario, delineando un possibile paradosso che vede, da un lato, una grande disponibilità di alluminio secondario e, dall'altro, una richiesta di mercato non sufficientemente ampia [20]. Diventa quindi prioritario lo sviluppo su scala industriale di tecnologie dedicate alla separazione individuale di rottami di leghe simili o compatibili con un riciclo "chiuso", ovvero mirato al riutilizzo della lega nella stessa applicazione per cui era stata inizialmente forgiata [21].

La possibilità di materiali alternativi può ridurre la domanda di elementi critici e, quindi, la dipendenza da risorse naturali. Un candidato promettente è, ad esempio, il grafene, una cui applicazione su larga scala permetterebbe di sostituire una porzione importante di rame destinato alla conduzione elettrica. Tuttavia, la ricerca di materiali alternativi è tradizionalmente condotta su base elementare. Ovvero, quando aspetti economici, ambientali o strategici (ad esempio, un rischio alto di approvvigionamento) diventano insostenibili, l'approccio più comune è quello di guardare ad alternative che possano sostituire quel dato elemento ad un costo ambientale o economico inferiore. Questo approccio ha contri-



buito a ridurre o eliminare l'uso di sostanze tossiche, ma molto spesso ha fallito nel ridurre le perdite di materia spostando il problema da un elemento all'altro. Ad esempio, lo zinco è stato sostituito dal titanio nei pigmenti con il risultato che, oggi, circa l'80% del titanio immesso a consumo è perso senza possibilità di recupero (Fig. 4) [17].

Produzione e manifattura costituiscono le fasi in cui le scelte intraprese (Quali materiali usare? Come assemblarli?) abbiano effetti duraturi sui cicli di vita di materiali e prodotti. Appare, quindi, evidente che si trovi nella progettazione il luogo in cui le azioni più efficaci possano essere intraprese per evitare, o quantomeno ridurre, inefficienze nel metabolismo antropogenico. In questo senso, si auspica il passaggio a strategie che riflettano una maggior attenzione ad un uso sostenibile delle risorse in cui sia il recupero, e non la perdita, ad essere "intenzionale". Ragioni economiche sono spesso il limite ultimo di un mancato riciclo, ma è anche vero che quelle stesse ragioni, finora, hanno supportato un progresso tecnologico in cui ogni elemento della tavola periodica è essenziale ma spesso usato una sola volta [18]. Strategie come *design for recycling*, *design for environment*, *design for resource efficiency* miglioreranno la sostenibilità a lungo termine di materiali e risorse essenziali per la moderna tecnologia, ma richiedono uno sforzo "di sistema" in cui politiche, ricerca e industria ne permettano un'ampia adozione nei modelli attuali e futuri di produzione e consumo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] T.E. Graedel *et al.*, *PNAS*, 2015, **112**(14), 4257.
- [2] W. Steffen *et al.*, *Science*, 2015, **347**(6223), 1259855.
- [3] Ellen MacArthur Foundation, *Towards the Circular Economy: Economic and Business Rationale for an Accelerated Transition*, Ellen MacArthur Foundation, Cowes, U.K., 2013.
- [4] R. Clift, A. Druckman (Eds.), *Taking stock of Industrial Ecology*, Springer, ISBN 978-3-319-20571-7, 2016.
- [5] T.E. Graedel *et al.*, *J. Ind. Ecol.*, 2011, **15**(3), 355.
- [6] P. Nuss, M.J. Eckelman, *PloS ONE*, 2014, **9**(7), e101298.
- [7] European Commission, *Study on the review of the list of Critical Raw Materials*, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2017.
- [8] P.H. Brunner, H. Rechberger, *Handbook of Material Flow Analysis*, CRC Press LLC, United States, 2004.
- [9] T.E. Graedel *et al.*, *Resources*, 2019, **8**(1), 32.
- [10] M.J. Eckelman *et al.*, *J. Ind. Ecol.*, 2012, **16**(3), 334.
- [11] M.J. Eckelman, I. Daigo, *Ecol. Econ.*, 2008, **67**(2), 265.
- [12] J.M. Allwood, J.M. Cullen, *Sustainable Materials - With both open eyes open*, Cambridge: UIT Cambridge, 2012.
- [13] F. Passarini *et al.*, *Material Flow Analysis of Aluminium, Copper and Iron in the EU-28*, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018.
- [14] L. Ciacci *et al.*, *Resources*, 2016, **6**(1), 6.
- [15] United Nations Environment Programme, *Recycling Rates of Metals - A Status report. A report of the working group on the global metal flows to the International Resource Panel*, UNEP, 2011.
- [16] L. Ciacci *et al.*, *J. Ind. Ecol.*, 2019, **23**(2), 426.
- [17] L. Ciacci *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **49**(16), 944.
- [18] B.K. Reck, T.E. Graedel, *Science*, 2012, **337**(6095), 690.
- [19] T. Hiraki *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2011, **12**, 035003.
- [20] A.N. Løvik *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, 4257.
- [21] H. Hatayama *et al.*, *Mater. Trans.*, 2009, **50**(3), 650.

Anthropogenic Metabolism of the Elements and Potential for Recycling

Modern technology virtually uses almost all stable elements of the periodic table, but very often only once. For many elements, recycling at end-of-life is non-existent, constraining our progress solely on primary material sources. Improving efficiency in the use of resources requires increased understanding of the "anthropogenic metabolism" in a joint effort between policy, industry and research.



STEFANO CINTI
DIPARTIMENTO DI FARMACIA
UNIVERSITÀ DI NAPOLI "FEDERICO II"
SCI - Gruppo Interdivisionale di Diffusione della Cultura Chimica
STEFANO.CINTI@UNINA.IT

ANNO INTERNAZIONALE DELLA TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI: UNO "STRUMENTO" PER LA CHIMICA DI TUTTI I GIORNI

Siamo nel 2019, anno internazionale della Tavola Periodica degli Elementi. Per questa occasione, il Gruppo Interdivisionale della "Diffusione della Cultura Chimica" (Società Chimica Italiana) con il supporto di ChemistryViews.org ha promosso la competizione "1000xChemistry" riservata agli under-35 amanti delle scienze chimiche. La scrittura di brevi saggi divulgativi che riguardassero la chimica ha evidenziato una forte partecipazione ed il vincitore ha ricevuto come parte di premio il testo edito da Wiley-VCH dal titolo World of the Elements - Elements of the World scritto da Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger. Ve lo raccontiamo!

Nel 2018 il Gruppo Interdivisionale della "Diffusione della Cultura Chimica" della Società Chimica Italiana ha lanciato la prima competizione per saggi divulgativi **1000xChemistry**. Questa iniziativa, per omaggiare Mendeleev e la sua intuizione dopo i primi 150 anni, in occasione dell'Anno Internazionale della Tavola Periodica, è stato un primo esperimento che sicuramente troverà seguito in una seconda edizione nel corso del 2019. A tutti gli under-35 amanti della chimica, non solo italiani, è stata offerta la possibilità di descrivere in modo originale, con un massimo di 1000 parole, un argomento che riguardasse la chimica e qualche applicazione ad essa correlata. Questa iniziativa, in collaborazione con la rivista online **ChemistryViews.org**, ha riscosso un notevole successo, ricevendo molti saggi non solo da studenti di dottorato e ricercatori, ma anche da laureandi alle prime armi e persino da studenti di scuole secondarie. Un successo, soprattutto considerando la necessità di formare cittadini consapevoli attraverso la

condivisione di quello che a volte non è chiaro a tutti. La prima edizione è stata vinta dal dott. Luca Rivoira con un saggio riguardante l'importanza dell'acqua e... leggete il saggio, che troverete riportato nelle prossime pagine!

Uno dei premi assegnati è consistito nel testo "World of the Elements - Elements of the World" di Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger, edito da Wiley-VCH. Questo è stato letto anche da uno dei membri del direttivo del Gruppo Interdivisionale della Diffusione della Cultura Chimica della Società Chimica Italiana e di seguito potete trovare una sua recensione.

Capita spesso, ad un chimico, di trovarsi di fronte a degli interlocutori curiosi che associano la frase "tutto è chimica" ad un assioma. Per il chimico di turno, è evidente come la chimica sia alla base di tutto. Per il curioso di turno, no. Probabilmente, ci sarebbe bisogno di una riformulazione di quelle tre parole che contengono la parola chimica. Sarebbe più opportuno dire che "la chimica è il quotidiano".

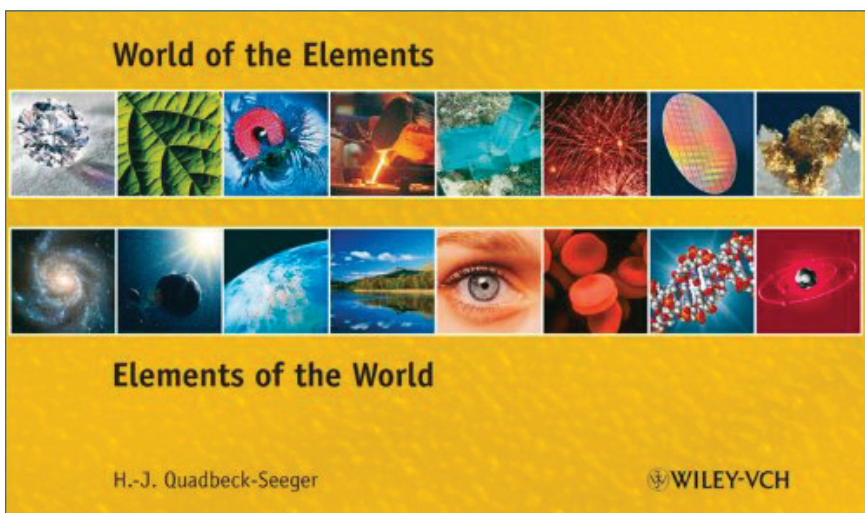


Fig. 1 - Copertina di "World of the Elements - Elements of the World" di Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger, Wiley-VCH, 2007

A mio avviso questo spaventerebbe di meno, perché inevitabilmente tra olio di palma, OGM, solfiti, ecc. la quotidianità della chimica, oltre a non essere apprezzata, viene spesso confusa come un qualcosa all'interfaccia tra il mistero e la preoccupazione. Tutto tenuto insieme, come lo sono protoni, neutroni ed elettroni, dallo spavento di interfacciarsi con queste "particelle". Se per superare una paura, a volte, è necessario sfidare quella paura, per superare la paura della chimica è necessario solamente guardarsi intorno. I più romantici potrebbero scegliere come approccio quello di sfogliare un libro dal titolo "Chimica Generale", ma è pur vero che questo approccio richiederebbe uno sforzo in più, anche perché a volte quello che c'è scritto in libri di quel genere si pone ad un livello di poco superiore rispetto a quelle che sono le aspettative, nobili, di un curioso. Servirebbe un non-libro, un testo che sia in grado di operare nell'unico modo possibile: creare nel lettore la consapevolezza, che lui, già la possiede quella quotidianità giornaliera. Con meticolosità e freschezza, Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger propone il suo non-libro

con un titolo "World of the Elements - Elements of the World", edito da Wiley-VCH nel 2007. Il primo impatto, a copertina chiusa, è che forse, capire qualcosa in più del nostro quotidiano chimico, potrebbe essere meno duro del previsto (Fig. 1): formato 16x24 cm, 111 pagine, tante immagini. Avendolo definito un non-libro, lo chiamerò "strumento". Credo che questa sia la parola che meglio lo descrive, uno strumento con più funzionalità, una sorta di coltello svizzero. Prima di sporcarsi le mani con gli elementi del mondo, l'autore ha

voluto condire la lettura, in modo didattico, dapprima fornendo una contestualizzazione storico-culturale seguita da quella, necessaria, scientifica. La prima sezione di questo strumento offre al lettore una panoramica di quello che è stato il viaggio del pensiero intorno alla conoscenza della materia chimica, a partire da Democrito e la sua idea di atomo, passando per l'alchimia, fino ad arrivare a quelli che sono i modelli con cui si descrivono gli atomi nelle loro componenti principali, focalizzando il discorso più su le persone che hanno contribuito alla scoperta che alla scoperta in sé. Il tutto è reso ancora più comprensibile da una tabella che offre una chiara cronologia in merito alle teorie atomiche ed ai personaggi dietro di esse (Fig. 2). La seconda sezione è la più corposa (più del 50% dello strumento) e catapulta il lettore all'interno della

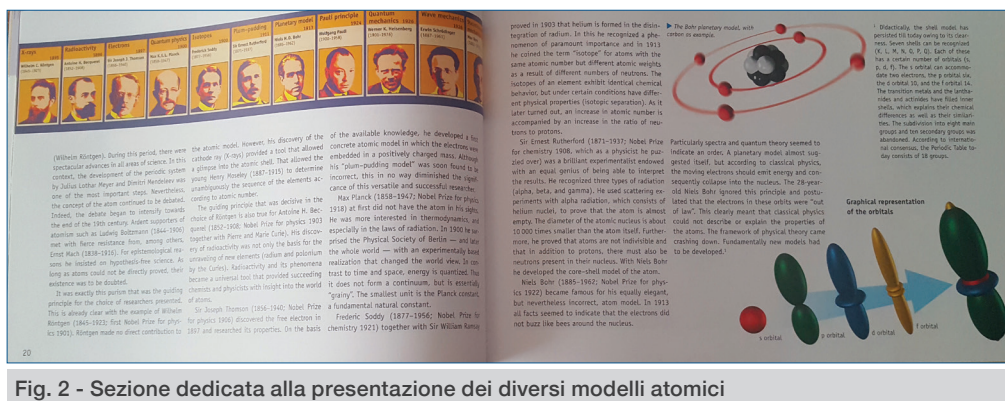


Fig. 2 - Sezione dedicata alla presentazione dei diversi modelli atomici

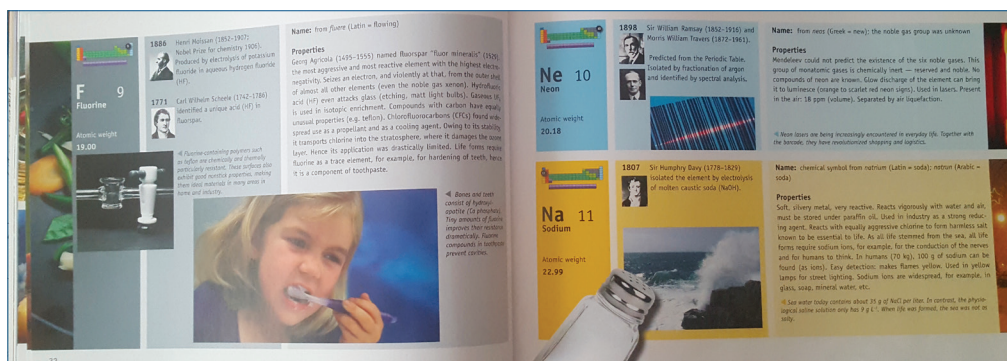


Fig. 3 - Viaggio nel mondo degli elementi (fluoro, neon, sodio)

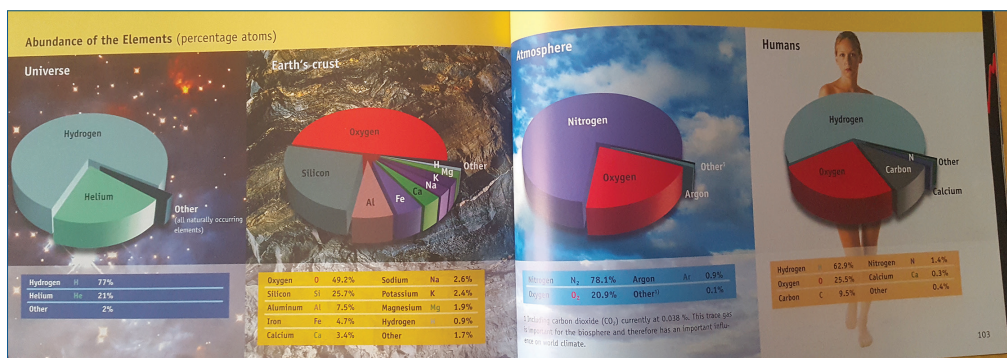


Fig. 4 - Abbondanza degli elementi nell'universo, crosta terrestre, atmosfera e corpo umano

tavola periodica, casella per casella. Per ogni elemento sono riportati la collocazione nella tavola periodica, il simbolo chimico, il suo numero atomico e la massa atomica. Tutto arricchito da fotografie che riportano la nostra attenzione allo spuntino della metà mattinata (banane quando si parla di potassio, K), ad un concerto jazz (sassofono per il rame, Cu) e ancora, allo specchio che utilizziamo per osservarci (specchio quando si parla di argento, Ag). Non finisce qui, ogni nome è spiegato in termini di provenienza e, in una decina di righe, l'autore espone le proprietà per le quali quell'elemento in questione si conosce o dovrebbe essere conosciuto (Fig. 3). Il tutto è descritto facendo attenzione a non approfittarsi di quella che è la curiosità che ha portato lì il lettore, senza l'utilizzo di troppi tecnicismi, evitando però l'imprecisione del linguaggio. Tutte le spiegazioni risultano fresche ed accurate dal punto di vista del contenuto scientifico. Dopo aver viaggiato all'interno della tavola periodica, questa viene rivelata nuovamente nel corso della terza sezione in cui c'è spazio per la chimica

della nostra vita e per la chimica che prende parte nella tecnologia dell'informazione. C'è spazio anche per qualche curiosità riguardante le periodicità atomiche, la percentuale degli elementi negli umani, il contributo energetico, il valore economico e la quantità dei vari elementi utilizzati (Fig. 4). Questo strumento, scritto in inglese, risulta essere un buon punto di partenza per chi vuole affacciarsi al mondo delle scienze chimiche e, nell'anno internazionale della tavola periodica, sono sicuro che Mendeleev apprezzerebbe il lavoro fatto da Quadbeck-Seeger che ha saputo, in maniera didattica e senza pretese di eccessiva originalità, raccogliere tante nozioni importanti relative al mondo degli elementi chimici, dandogli un aspetto gradevole e di facile comprensione.

The International Year of the Periodic Table: a "Tool" for the Everyday Chemistry
 2019 is the International Year of the Periodic Table and the "Dissemination of Chemical Culture", interdivisional group of the Italian Chemical Society, with the support of *ChemistryViews.org*, launched the first edition of the "1000xChemistry" for under-35 chemistry passionate. The writing of a short blog-style article on a selected topic in Chemistry has highlighted a great participation and the winner has been awarded with the text "World of the Elements - Elements of the World" written by Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger. (Ed. Wiley-VCH). We are going to review that!



Società Chimica Italiana

La *Società Chimica Italiana*, fondata nel 1909 ed eretta in Ente Morale con R.D. n. 480/1926, è un'associazione scientifica che annovera quasi quattromila iscritti. I Soci svolgono la loro attività nelle università e negli enti di ricerca, nelle scuole, nelle industrie, nei laboratori pubblici e privati di ricerca e controllo, nella libera professione. Essi sono uniti, oltre che dall'interesse per la scienza chimica, dalla volontà di contribuire alla crescita culturale ed economica della comunità nazionale, al miglioramento della qualità della vita dell'uomo e alla tutela dell'ambiente.

La *Società Chimica Italiana* ha lo scopo di promuovere lo studio ed il progresso della Chimica e delle sue applicazioni. Per raggiungere questi scopi, e con esclusione del fine di lucro, la *Società Chimica Italiana* promuove, anche mediante i suoi Organi Periferici (Sezioni, Divisioni, Gruppi Interdivisionali), pubblicazioni, studi, indagini, manifestazioni. Le Sezioni perseguono a livello regionale gli scopi della Società. Le Divisioni riuniscono Soci che seguono un comune indirizzo scientifico e di ricerca. I Gruppi Interdivisionali raggruppano i Soci interessati a specifiche tematiche interdisciplinari.

La Società organizza numerosi convegni, corsi, scuole e seminari sia a livello nazionale che internazionale. Per divulgare i principi della scienza chimica nella scuola secondaria superiore organizza annualmente i *Giochi della Chimica*, una competizione che consente ai giovani di mettere alla prova le proprie conoscenze in questo campo e che seleziona la squadra nazionale per le *Olimpiadi Internazionali della Chimica*.

Rilevante è l'attività editoriale con la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale. Organo ufficiale della Società è la rivista *La Chimica e l'Industria*.

Nuova iscrizione

Per la prima iscrizione il Candidato Socio deve essere presentato, come da Regolamento, da due Soci che a loro volta devono essere in regola con l'iscrizione. I Soci Junior (nati nel 1987 o successivi) laureati con 110/110 e lode (Laurea magistrale e Magistrale a ciclo unico) hanno diritto all'iscrizione gratuita e possono aderire - senza quota addizionale - a due Gruppi Interdivisionali.

Contatti

Sede Centrale

Viale Liegi 48c - 00198 Roma (Italia)

Tel +39 06 8549691/8553968

Fax +39 06 8548734

Ufficio Soci Sig.ra Maria Carla Ricci

E-mail: ufficiosoci@soc.chim.it

Segreteria Generale Dott.ssa Barbara Spadoni

E-mail: segreteria@soc.chim.it

Amministrazione Rag. Simone Fanfoni

E-mail: simone.fanfoni@soc.chim.it

Congressi Sig.ra Manuela Mostacci

E-mail: ufficiocongressi@soc.chim.it

Supporto Utenti

Tutte le segnalazioni relative a malfunzionamenti del sito vanno indirizzate a webmaster@soc.chim.it

Se entro 24 ore la segnalazione non riceve risposta dal webmaster si prega di reindirizzare la segnalazione al coordinatore WEB giorgio.cevasco@unige.it

Redazione "La Chimica e l'Industria"

Organo ufficiale della Società Chimica Italiana

Anna Simonini

P.le R. Morandi, 2 - 20121 Milano

Tel. +39 345 0478088

E-mail: anna.simonini@soc.chim.it



ACQUA PULITA PER TUTTI! MATERIALI INNOVATIVI ED *ECOFRIENDLY* PER LA PURIFICAZIONE DELLE RISORSE IDRICHE

La scarsità di acqua che affligge il nostro pianeta sta diventando un problema di primaria importanza, anche a causa del costante inquinamento delle risorse idriche. Per far fronte a questa situazione è necessario sviluppare nuove soluzioni che permettano la rimozione degli inquinanti emergenti: nuovi materiali, economici ed eco-compatibili, che trattengano sulla loro superficie gli inquinanti, permettendo così un'efficace depurazione dell'acqua inquinata.

Quanti di noi, quando aprono il rubinetto di casa propria, sono coscienti di come un bene essenziale come l'acqua potabile stia diventando sempre più raro e prezioso? E questo problema non riguarda, come tanti erroneamente possono pensare, solo i Paesi del cosiddetto Terzo Mondo, ma anche numerosi Paesi europei, tra cui anche l'Italia. Basti semplicemente pensare ai sempre più frequenti periodi di siccità che caratterizzano ogni giorno il clima dei Paesi mediterranei.

In occasione della Giornata Mondiale dell'acqua (22 marzo 2019), UN-Water, l'organismo di coordinamento tra Agenzie delle Nazioni Unite per tutte le questioni relative all'acqua, ha pubblicato il "World Water Development Report 2019", il Rapporto faro sulle questioni idriche, coordinato dal World Water Assessment Program dell'UNESCO in collaborazione con le 32 entità delle Nazioni Unite e 41 partner internazionali [1]. Il titolo del Report di quest'anno è stato "Leaving no behind", che sintetizza l'Obiettivo di Sviluppo Sostenibile n. 6 dell'Agenda ONU al 2030, cioè garantire a tutti la disponibilità e la gestione sostenibile dell'acqua

e delle strutture igienico-sanitarie. Eppure, nonostante i significativi progressi compiuti negli ultimi 15 anni, questo obiettivo è ancora irraggiungibile per gran parte della popolazione mondiale: nel 2015, tre persone su dieci (2,1 miliardi) non hanno avuto accesso all'acqua potabile e 4,5 miliardi di persone, o sei su dieci, non hanno avuto strutture sanitarie gestite in sicurezza [1].

Questa situazione così critica non è dovuta solamente all'aumento mondiale della popolazione (+1,09% nel 2018 [2]), alla diminuzione delle risorse idriche e ai cambiamenti climatici. Negli ultimi decenni, infatti, un nuovo preoccupante fenomeno si è osservato: l'inquinamento delle acque naturali da parte di sostanze comunemente in uso nella vita di tutti i giorni, quali, ad esempio, farmaci, erbicidi e prodotti per la cura personale. Questi composti vengono definiti "contaminanti emergenti" e sono introdotti in continuo nell'ambiente dopo il loro utilizzo domestico e/o industriale poiché le tecnologie di purificazione delle acque, attualmente in uso, spesso sono in grado di rimuovere solo parzialmente questi inquinanti. Di conseguenza, il

Il dott. Rivoira è risultato vincitore del primo premio 1000xChemistry, promosso dal Gruppo Interdivisionale Diffusione della Cultura Chimica della SCI, con il supporto di ChemistryViews.org



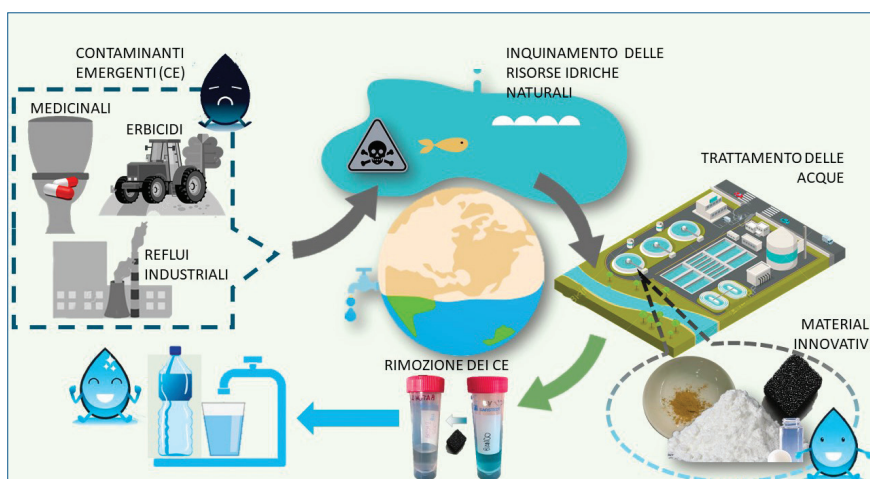


Fig. 1 - Il ciclo di depurazione delle acque dai contaminanti emergenti, tramite materiali adsorbenti

loro impatto ambientale e i potenziali effetti tossici sugli esseri viventi concorrono alla limitazione della disponibilità di acqua pulita (Fig. 1).

Secondo alcuni scienziati, l'interesse verso i contaminanti emergenti viene fatto risalire a Rachel Carson nel 1962, che mostrò come l'uso eccessivo di DDT e fitofarmaci avesse portato alla morte di numerose specie [3]. Inizialmente ella fu fortemente criticata perché sembrava non tenesse in considerazione i benefici che le scoperte della scienza avrebbero potuto portare all'umanità [4], ma i successivi effetti negativi sulla salute dovuti all'uso del DDT e di alcuni fitofarmaci portarono al bando degli stessi e il messaggio della scrittrice fu rivalutato e riconsiderato.

Dal punto di vista legislativo, alcuni contaminanti emergenti sono già considerati dalle normative e per essi possono essere definiti limiti, per esempio per lo scarico nei corpi idrici superficiali o per la presenza nelle acque in relazione alla loro destinazione d'uso. Per altri, invece, sono ancora in corso studi e simulazioni atte a stimare il rischio ambientale posto dai loro residui nei diversi comparti ambientali, sulla base dei quali si valuterà se limiti specifici dovranno essere fissati a maggior tutela dell'ambiente e della salute dell'uomo.

Partendo da queste premesse, due devono essere le tipologie di soluzioni per porre rimedio all'inquinamento da contaminanti emergenti. La prima è una soluzione di rimedio. Secondo tale logica, ne-

gli ultimi anni sono sempre più numerosi gli studi volti allo sviluppo e all'applicazione di tecnologie innovative per la rimozione dei contaminanti emergenti dai sistemi acquatici. Tra queste si individuano processi di sedimentazione, rimozione tramite membrane e metodi di ossidazione avanzata, ma una notevole importanza è stata assunta recentemente dallo sviluppo di nuovi materiali, economici ed ecosostenibili, che possano integrare con gli inquinanti emergenti, promuovendone la rimozione. Per

illustrare brevemente come agiscono questi materiali, si deve immaginare che essi siano in grado di lavorare come fossero dei "filtri", trattenendo sulla loro superficie, o nelle loro numerose porosità interne, i contaminanti, che, di conseguenza, vengono rimossi con successo dalle matrici acquose. È importante sottolineare come l'efficacia di questi trattamenti di rimozione (detti di adsorbimento, a causa dell'instaurarsi di interazioni inquinante-superficie del materiale) dipenda in primo luogo dalle caratteristiche e proprietà chimico-fisiche dei microinquinanti (peso molecolare, solubilità, volatilità, polarità, etc.) e dalle caratteristiche superficiali del materiale sviluppato, ma anche da effetti sinergici o antagonisti dovuti alla compresenza di altri inquinanti e della matrice trattata.

Poiché, quindi, questi materiali devono interagire e trattenere direttamente i contaminanti, lo studio della loro composizione superficiale è un obiettivo cruciale. Durante la fase di sintesi, vengono aggiunti componenti specifici (quali, ad esempio, agenti templanti che creano una struttura di base, simile alle impalcature di un edificio, agenti rigonfiati, che promuovono la formazione di cavità e pori) per ottenere una superficie dell'adsorbente quanto più possibile efficiente nella rimozione delle molecole target da eliminare. A titolo di esempio, se l'inquinante da rimuovere possiede una carica positiva, il risultato ottimale consiste nel funzionalizzare la superficie del materiale, ancorando ad

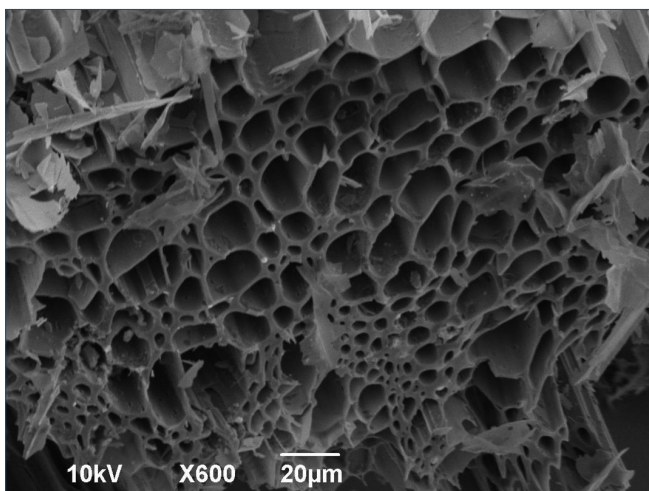


Fig. 2 - La struttura porosa di un biochar, ottenuta tramite microscopia a scansione elettronica, su cui vengono trattenuti gli inquinanti

essa un gruppo funzionale dotato di almeno una carica negativa, al fine di creare un'interazione elettrostatica tra di loro. L'obiettivo principale rimane comunque quello di ottenere substrati che possano essere applicati al più ampio spettro di inquinanti possibile (sfruttando oltre all'interazione elettrostatica, anche altre proprietà chimico-fisiche quale, ad esempio, la polarità) (Fig. 2).

Negli ultimi anni sono stati sviluppati diversi tipi di materiali adsorbenti: polveri, con il vantaggio di una loro efficace dispersione nel mezzo acquoso, con conseguente migliore contatto con l'inquinante da rimuovere, o adsorbenti monolitici (simili ai mattoncini Lego), che presentano meno resistenza meccanica e idraulica (gli adsorbenti in polvere possono creare ostruzioni) e che possono essere rimossi più facilmente dopo l'uso.

Tra i difetti delle tecniche di adsorbimento, vi è però il fatto che non distruggono l'inquinante ma portano a un suo trasferimento da una fase (acqua) ad un'altra (materiale adsorbente). È necessario quindi prevedere una riattivazione di questi materiali, che, normalmente, può avvenire tramite rigenerazione termica (il materiale viene rimosso dalla fase acquosa e portato ad alte temperature, in modo da distruggere gli inquinanti precedentemente trattenuti).

Ma esistono altre soluzioni, meno dispendiose energeticamente e più eco-compatibili!

Alcuni di questi adsorbenti sono, infatti, anche in grado di promuovere, per mezzo della radiazione solare, la degradazione degli inquinanti precedentemente ritenuti: in tal modo, distruggendo *in situ* gli inquinanti, il materiale si rigenera e potrà essere riutilizzato in cicli successivi, senza alcuna rimozione dall'impianto.

Una volta considerata la struttura di questi substrati, un aspetto da non sottovalutare è l'impatto economico. È infatti facile comprendere come un adsorbente costoso difficilmente potrà essere applicato su scala industriale, anche se molto efficace nella rimozione di inquinanti. Per questo motivo, si è iniziato a studiare substrati adsorbenti innovativi derivanti da materiali organici di scarto, adeguatamente trattati con procedure termiche in presenza o assenza di ossigeno (le cosiddette condizioni di pirolisi o gassificazione, Fig. 3). Tra questi materiali, quelli maggiormente utilizzati, e considerati quali riferimenti nel trattamento di potabilizzazione delle acque, sono i carboni attivi, spesso derivanti da matrici vegetali, quali gusci delle noci di cocco.

Un'ulteriore categoria di materiali, che però derivano espressamente da biomasse derivanti per esempio dalle attività agricole dei territori, sono chiamati "biochars". Grazie ai trattamenti termici, queste biomasse sviluppano diversi gruppi superficiali funzionali (che, come già detto precedentemente, fungono da ancoraggio per catturare gli inquinanti) e una porosità interna (la loro struttura

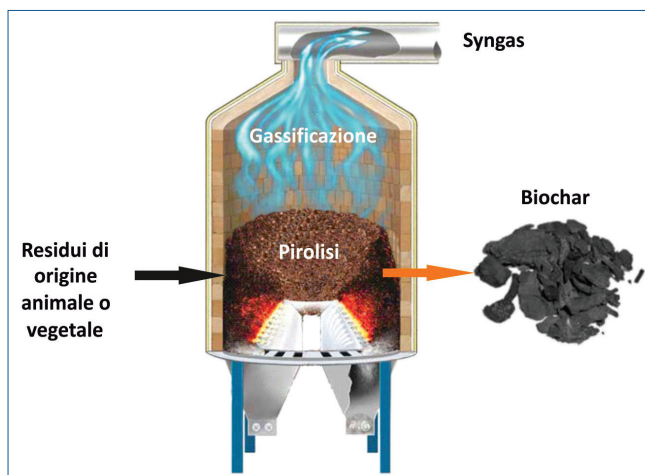
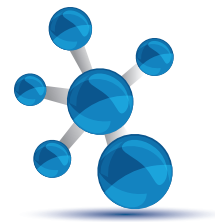


Fig. 3 - Tecnica di sintesi del biochar, tramite pirolisi o gassificazione



diventa simile a una spugna), caratteristiche che promuovono la ritenzione dei composti inquinanti. È facile quindi comprendere il potenziale di questi materiali adsorbenti, che consentono la purificazione delle matrici acquose contemporaneamente al riutilizzo delle biomasse di scarto, provenienti da diverse aree produttive (agricoltura, trasformazione alimentare, ecc.). Il loro uso, infatti, sarebbe un altro passo nella direzione del riutilizzo dei materiali di scarto all'interno di un ciclo ecologico virtuoso (dai rifiuti alla risorsa). Questo obiettivo soddisfa i principi dell'“economia circolare”, un sistema economico rigenerativo in cui i rifiuti devono essere riciclati e riutilizzati in una filosofia zero km, producendo effetti positivi sullo stesso territorio.

Come indicato precedentemente, nonostante la potenzialità e lo sviluppo di questi nuovi materiali, queste soluzioni “a posteriori” non sono le uniche applicabili per ridurre la presenza dei contaminanti emergenti in natura. È necessario, infatti, affiancare anche investimenti e soluzioni preventive, che consistono nell'investire nell'informazione costante e chiara della popolazione che tutti giorni si ritrova a fare uso di queste sostanze, sensibilizzandoli su un loro corretto utilizzo e smaltimento.

Questo tema è di fondamentale importanza, in un mondo attuale dove siamo bombardati da informazioni che ci arrivano da qualsiasi canale, ma dove diventa sempre più difficile scremare tra la verità e la finzione, per poter trasformare l'informazione reale di partenza in conoscenza.

A partire da queste basi, nella Società Chimica Italiana si è sentita la necessità e la voglia di creare il Gruppo Interdivisionale di Diffusione della Cultura Chimica, gruppo che raccoglie, da una parte, l'esigenza dei soci di arricchire le loro competenze in ambito di comunicazione delle scienze chimiche e, dall'altra, la necessità che la chimica si riappropri del suo ruolo chiave nello sviluppo della società. Le iniziative promosse dal Gruppo, come i contest **Chimicapisce** (basato sulle abilità di comunicazione e disseminazione delle scienze chimiche dei giovani ricercatori) e **1000xChemistry** (basato sulla condivisione con il pubblico di un argomento chimico, comunicando informazioni affidabili in modo chiaro e comunicativo), ai quali chi vi scrive

ha avuto la possibilità e la fortuna di poter partecipare, sono gli esempi calzanti del tentativo di portare chi fa scienza a condividere con i non addetti ai lavori i propri risultati, rendendo parte attiva tutta la comunità, comprese le generazioni più giovani che saranno il futuro della nostra società.

Concludendo, quindi, la sinergia tra attività di prevenzione e di informazione e lo sviluppo di nuove tecnologie di rimedio (che ad oggi sono ancora spesso in fase embrionale) sarà la chiave per ottenere una riduzione dell'inquinamento delle risorse idriche a disposizione di tutti gli esseri umani, in qualsiasi continente essi si trovino. Ma non dimentichiamoci che, in questo continuo sforzo effettuato per un'equa distribuzione di acqua pulita a tutti, anche l'utilizzo di pratiche di attenzione e riduzione degli sprechi non devono essere trascurate. L'acqua è vita: rispettiamola!

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Azoulay, The United Nations World Water Development Report 2019: Leaving No One Behind, UNESCO Publishing, 2019.
- [2] Dati consultabili su <https://www.worldometers.info/>
- [3] R. Carson, Silent spring, Houghton Mifflin Harcourt, 1962.
- [4] R. Cervellati, “Scienziate che avrebbero dovuto vincere il Premio Nobel: Rachel Carson (1907-1964)”, 2018, consultabile su <https://ilblogdellasci.wordpress.com/tag/primavera-silenziosa/>

Clean Water for Everyone! Innovative and Ecofriendly Materials for the Purification of Water Resources

The scarcity of water that afflicts our planet is of an important concern, also due to the pollution of our water resources. In order to cope with this situation, it is necessary to develop new solutions that allow the removal of emerging pollutants: new materials, feasible and eco-compatible, to retain pollutants on their surface, thus allowing a correct purification of polluted water matrices.





A CURA DI SILVIA CAUTERUCCIO E MONICA CIVERA
 DIPARTIMENTO DI CHIMICA
 UNIVERSITÀ DI MILANO
 SILVIA.CAUTERUCCIO@UNIMI.IT
 MONICA.CIVERA@UNIMI.IT

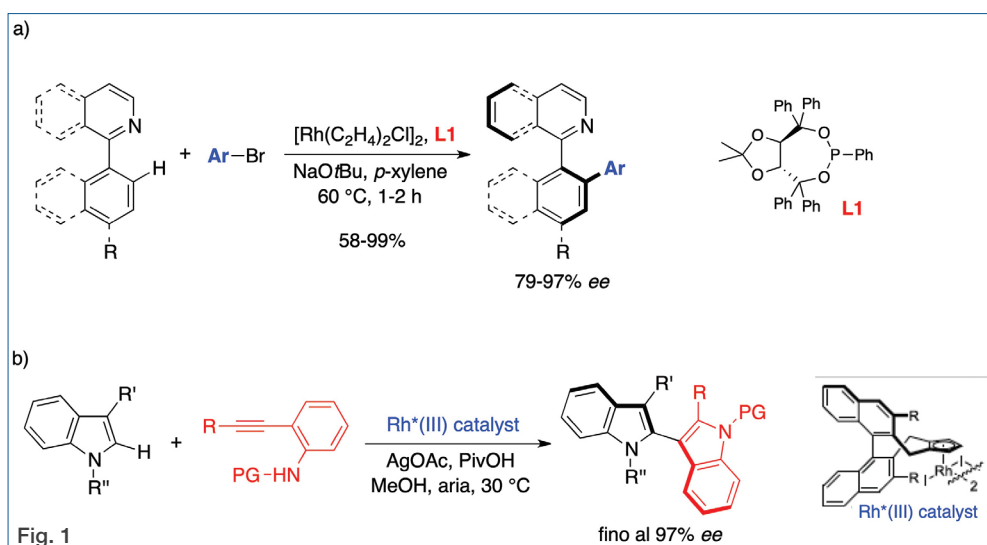
Sintesi asimmetriche di atropoisomeri biarilici mediante catalisi organometallica

Tra le diverse classi di molecole che risultano chirali senza possedere centri stereogenici, i composti atropoisomeri biarilici rappresentano ancora oggi dei *targets* molecolari molto interessanti da un punto di vista sintetico. È ben noto che negli atropoisomeri (dal greco *a* = non e *tropos* = rotazione) si parla di stereogenicità assiale, ovvero la presenza dei due enantiomeri è dovuta alla rotazione impedita lungo il legame semplice carbonio-carbonio che collega le due porzioni ariliche, a causa dell'ingombro sterico che si viene a creare tra i sostituenti nelle posizioni in *orto* dei due anelli aromatici. L'applicazione più importante di questi sistemi si ritrova nella catalisi asimmetrica, dove un numero molto elevato di sistemi binaftilici o bifenilici è stato opportunamente funzionalizzato, ad esempio con pendagli a base di fosforo (fosfine, fosfinossidi, acidi fosforici, giusto per citarne alcuni) per essere utilizzati come organocatalizzatori o come leganti chirali in catalisi organometallica. D'altra parte numerose sostanze di origine naturale biologicamente attive presentano una porzione biarilica atropoisomerica, la cui configurazione assoluta risulta fondamentale nel conferire opportune proprietà farmacologiche a questi composti. Un notevole passo avanti nella loro sintesi è stato fatto grazie allo sviluppo delle reazioni di *cross coupling* palladio catalizzate, quali la reazione di Suzuki e Negishi, con le quali si ottengono generalmente rese molto elevate dei prodotti finali. Al contrario però, la possibilità di ottenere questi sistemi in forma enantiopura mediante una sintesi asimmetrica è una sfida ancora oggi aperta. Recentemente sono stati riportati due approcci molto interessanti per la sintesi asimmetrica di derivati biarilici sfruttando sistemi catalitici chirali a base di

rodio. Nel primo lavoro è stata studiata l'arilazione diretta di 2-arilpiridine e 2-arilisoquinoline ad opera di bromuri (etero)arilici utilizzando un sistema catalitico formato da $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ e un derivato fosfinico monodentato quale legante chirale [S.-L. You, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 9504]. Con questa procedura è stata ottenuta una libreria di 40 sistemi biarilici a base azotata, quest'ultimi isolati con buone rese ed elevati eccessi enantiomerici, utilizzando *t*BuONa come base e *p*-xilene come solvente a 60 °C nell'arco di una o due ore (Fig. 1a). Nel secondo lavoro è stata riportata la sintesi altamente enantioselectiva di diversi 2,3-bisindoli mediante una combinazione di attivazione C-H e ciclizzazione nucleofila promossa da un sistema catalitico chirale a base di Rh(III) [X. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 9527]. Le condizioni molto blande con cui sono state effettuate le reazioni hanno permesso di ottenere elevati eccessi enantiomerici anche su sistemi caratterizzati da basse barriere rotazionali, come appunto i derivati indolici aventi un anello a cinque termini (Fig. 1b).

Solvatazione implicita per lo studio di biomolecole

Nei calcoli di dinamica molecolare (MD) o Monte Carlo, gli effetti della solvatazione possono essere rappresentati includendo esplicitamente le molecole di solvente od utilizzando un mezzo continuo non strutturato caratterizzato da una specifica costante



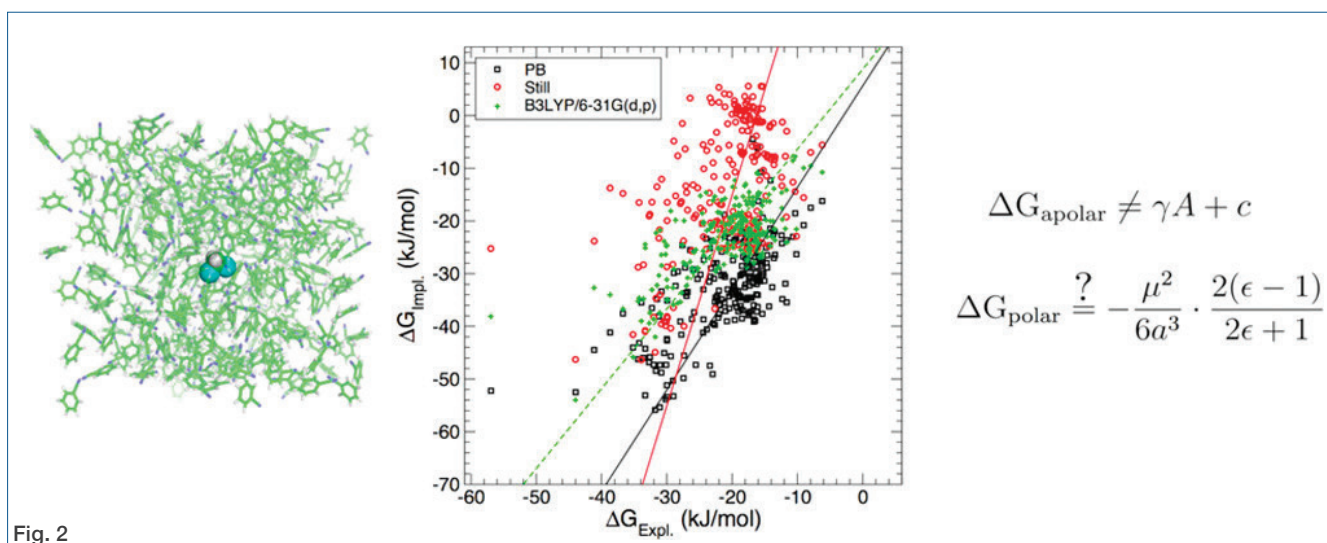


dieletrica. Visto che le molecole di solvente formano circa il 90% degli atomi di un sistema, uno dei vantaggi dei modelli impliciti più evidente è la riduzione del numero di gradi di libertà, e dunque dei tempi di calcolo. In aggiunta, i modelli di solvatazione implicita non hanno bisogno di lunghi tempi di equilibrizzazione e grazie all'assenza della viscosità associata alle molecole di solvente, le macromolecole possono esplorare più efficacemente lo spazio conformazionale [A.V. Onufriev, *Annu. Rev. Biophys.*, 2019, **48**, 275]. Non potendo formare legami ad idrogeno con il solvente, però, i composti mostrano una maggiore tendenza a formare ponti salini e interazioni intramolecolari.

I modelli di solvatazione implicita calcolano l'energia libera di solvatazione, ΔG_{sol} , dividendola in due contributi principali: polare o elettrostatica (ΔG_{polar}), e apolare (ΔG_{apolar}). Per la parte elettrostatica, solitamente quella con il peso maggiore, uno dei metodi più utilizzati è il modello Generalized Born (GB). Il soluto è rappresentato da una serie di sfere aventi ciascuna una carica ed un raggio 'effettivo', detto raggio di Bohr, che qualitativamente rappresenta il grado di schermo di ciascun atomo dal solvente e dagli altri atomi. Esistono diversi algoritmi GB e non esiste un modello che funziona meglio di altri, la scelta dipende sempre delle finalità del calcolo, alcuni funzionano meglio per lo studio del *protein folding* e altri per il calcolo della *ligand binding energy*. Il contributo ΔG_{apolar} dipende dalla *solvent-accessible surface area* (SASA) e da un parametro correlabile alla tensione superficiale del solvente. In alcuni modelli per ΔG_{apolar} si utilizza un parametro diverso, il *solvent-accessible volume*, ed un termine attrattivo di van der Waals per modellare le interazioni solvente-soluto, anche se la SASA rimane l'approccio più utilizzato.

Il comune *probe* impiegato per il calcolo della SASA è la molecola di acqua, dunque l'energia di idratazione calcolata per solventi organici rischia di perdere molta accuratezza. Inoltre il valore di ΔG_{apolar} dipende, non solo dal metodo usato per calcolare l'area del soluto, ma anche dal *training set* ed dal *force field* utilizzati. In questo lavoro [J. Zhang, *Chem. Theory Comput.*, 2017, **13**, 1034] gli autori calcolano l'energia libera di solvatazione per 226 combinazioni di soluti e solventi organici confrontando alcuni modelli di solvatazione implicita con simulazioni in solvente esplicito e dati sperimentali. La parte ΔG_{polar} calcolata con i vari modelli (Still, OBC, e HCT) (Fig. 2) è in accordo con i valori calcolati con le simulazioni in solvente esplicito. Per solventi diversi dall'acqua, invece, il contributo della parte apolare, che dovrebbe contenere anche il contributo entropico del solvente, necessita ancora di molta ottimizzazione. Il migliore accordo con i dati sperimentali di solvatazione è ottenuto modificando per ΔG_{apolar} il parametro della tensione superficiale del solvente (non la SASA) e introducendo uno *scaling factor* per il ΔG_{polar} .

La parte ΔG_{polar} calcolata con i vari modelli (Still, OBC, e HCT) (Fig. 2) è in accordo con i valori calcolati con le simulazioni in solvente esplicito. Per solventi diversi dall'acqua, invece, il contributo della parte apolare, che dovrebbe contenere anche il contributo entropico del solvente, necessita ancora di molta ottimizzazione. Il migliore accordo con i dati sperimentali di solvatazione è ottenuto modificando per ΔG_{apolar} il parametro della tensione superficiale del solvente (non la SASA) e introducendo uno *scaling factor* per il ΔG_{polar} .



$$\Delta G_{apolar} \neq \gamma A + c$$
$$\Delta G_{polar} \stackrel{?}{=} -\frac{\mu^2}{6a^3} \cdot \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1}$$



CLAUDIO DELLA VOLPE
UNITN, SCI, ASPO-ITALIA
CLAUDIO.DELLAVOLPE@UNITN.IT

IL PARADOSSO DEI CICLI

In questo anno della tavola periodica, ma anche del crescente e terribile riscaldamento globale si incrociano due aspetti del mondo chimico che ci riguardano.

Da una parte sappiamo che per evitare gli aspetti peggiori del riscaldamento globale dobbiamo attuare una transizione veloce verso le energie rinnovabili e un'economia circolare basata sul riciclo dei materiali e degli elementi; dall'altra, proprio per attuare questa transizione, dobbiamo mobilitare ancor più un'enorme massa di elementi chimici che finora erano rimasti a lato del nostro sviluppo industriale.

Infatti, siamo obbligati ad usare in quantità crescente elementi, come le cosiddette "terre rare", ma anche altri come il cobalto o incrementare al massimo l'uso di altri ancora, come il rame, che già usiamo da millenni. Sono tutti elementi fondamentali nelle nuove tecnologie basate su magneti ultrapotenti, su film sottili per le giunzioni PN, su motori elettrici molto performanti.

Dunque, da una parte dobbiamo realizzare una transizione verso le rinnovabili con accumulo, dall'altra, per fare questo, siamo costretti ad aggredire risorse delicate e limitate.

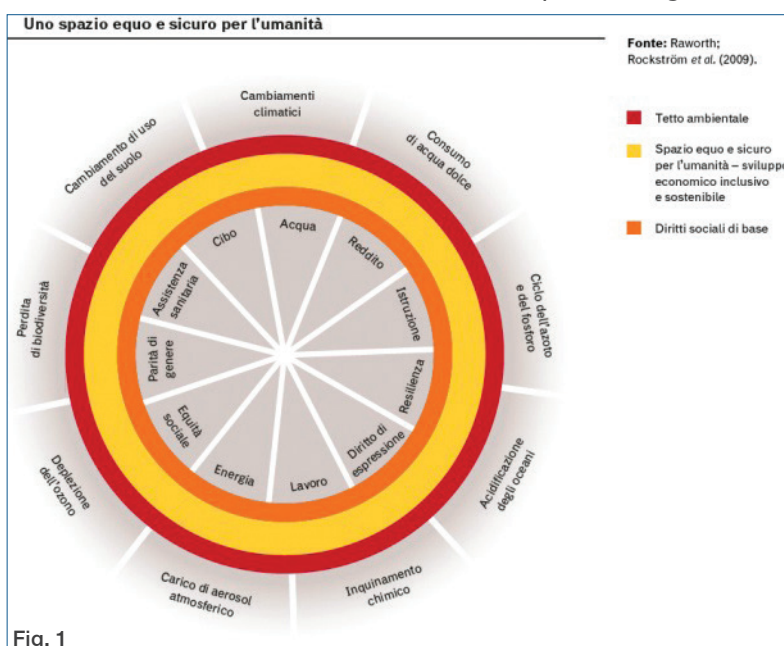
Perciò l'unico modo per attuare la transizione è di minimizzare questa aggressione, non solo con mezzi tecnici come il riciclo spinto, ma anche tramite una trasformazione economica che elimini l'idea che ogni anno occorre produrre più del precedente. Si dirà: e la popolazione?

In realtà per secoli lo sviluppo della popolazione è stato lento, lentissimo; la "grande accelerazione" legata al mercato capitalistico ha imposto invece l'esistenza di una crescente massa di sovrappopolazione relativa che serve a tenere basso "il costo del lavoro". Tutto si tiene: lo sviluppo tecnologico supportato dalle fossili ha consentito questa enorme accelerazione, con tassi di crescita venti volte superiori a quelli del passato; ma ad un certo punto le

dimensioni pesano e siamo arrivati oltre quelle che la biosfera può supportare.

Oggi ci troviamo con una popolazione di quasi 8 miliardi di persone che solo per sopravvivere ha bisogno di usare 100 W procapite, dunque cibo corrispondente ad una potenza istantanea di poco inferiore al TW (7-800 GW), contro un totale stimato di potenza "primaria" dell'ordine di 16-17 TW.

D'altronde per produrre quel cibo, che è in parte costituito di carne e trasportarlo in giro per il pianeta in condizioni accettabili, occorre un multiplo di quel numero; in buona misura ci è gentilmente regalato dal Sole con la fotosintesi, ma, ahimè, in maggioranza è estratto da altre forme di energia, prima di tutto fossili al momento. Questo numero è stimato in un sesto circa del totale (si veda **qui**); dunque si tratta di 2-3 TW, per cui sempre, con questa enorme approssimazione, il rapporto fra l'energia ottenuta dal cibo e quella usata per produrlo è di 1/3. In questo conto il contributo solare è trascurato, stiamo parlando solo dell'energia che ci mettiamo noi. Non solo, sto astraendo da tutti i problemi di media, spreco e via discorrendo. È un solo numero, ma ci dà l'idea del problema generale.



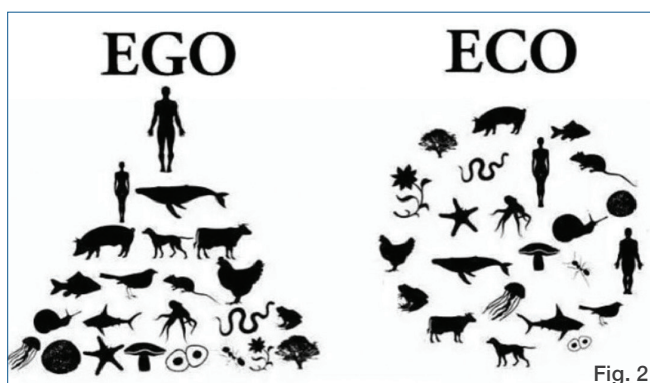
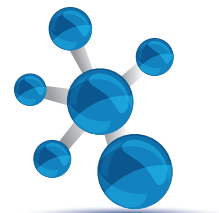


Fig. 2

Limitare la crescita della popolazione, dunque, ma anche smetterla di crescere-per-crescere, crescere solo se serve, e non serve nei Paesi ricchi; distribuire in modo equo le risorse, evitando le enormi disparità che esistono oggi fra vari Paesi ma anche all'interno di ciascun Paese. Queste disparità sono all'origine delle guerre, che, numerose, fioriscono ogni giorno. Attenzione però, un mondo di popolazione stabile (ragionevolmente più bassa dell'attuale) anche senza guerre, anche senza disparità avrebbe comunque l'onere di conservare il pianeta in una forma accettabile, per esempio lasciando ampie zone "libere" da attività umane sia nell'oceano che sulla terraferma. E qua torniamo alla questione posta in apertura: per fare ciò, in modo tale da non rinunciare a quelli che oggi consideriamo diritti inalienabili, ossia casa, cibo, scuola, assistenza sanitaria, libertà politica, dobbiamo comunque avere una tecnologia molto raffinata, corrispondente, direi, a questo nuovo stato politico ed economico delle cose. E questa tecnologia richiede di usare molti più elementi chimici di prima, alcuni dei quali non erano mai entrati così massicciamente in ciclo. L'"economia della ciambella", come è stata definita, richiede non di crescere sempre ma di rimanere entro lo spazio che la biosfera può accettare per noi e compatibile anche con i diritti che abbiamo conquistato nel tempo (Fig. 1). A tutt'oggi non abbiamo ancora un'idea chiara della situazione dei cicli di tutti gli elementi; si tratta di un campo in gran parte inesplorato e a cui dedicare molta più attenzione.

Tuttavia si possono dire due o tre cose basilari.

L'azione estrattiva dell'umanità è diventata il principale agente geomorfico, ossia che plasma il paesaggio.

La riserva di elementi usata è in aumento e questo offre la possibilità di un ruolo crescente del riciclo, ma senza l'illusione che a breve termine sia possibile fare a meno dell'estrazione, ma casomai solo di ridurla significativamente.

Questo dipenderà dal controllo della popolazione, ma soprattutto dal cambiamento del meccanismo economico che DEVE poter fare a meno della crescita.

Per tutti gli elementi investigati al presente i flussi totali naturali ed antropogenici appaiono del medesimo ordine di grandezza. Questo non è un bene, perché in genere il nostro processo estrattivo-produttivo non è ciclico ma lineare con la creazione di enormi discariche a bassa concentrazione di metalli; la diversa concentrazione fra depositi e discariche per esempio rende non attrattivo per il "mercato" l'uso dei materiali riciclati (e questo è un esempio di come il "mercato" sia diventato un limite per l'umanità non più un fattore di crescita).

Ovviamente per taluni elementi, come per esempio Al o Fe, il ciclo naturale eccede quello umano, per altri come il rame o il fosforo succede di gran lunga il contrario; ma in tutti i casi il peso enorme e crescente dell'attività estrattiva ha sostanzialmente alterato il ciclo preesistente con effetti spesso tragici.

Basti pensare che il ciclo del carbonio è stato da noi alterato solo per un sesto del totale dello scambio fra suolo/oceano ed atmosfera, ma questo ha prodotto l'incremento dell'effetto serra e l'acidificazione oceanica.

Dobbiamo intervenire al più presto su questi fattori sia tramite una grande attenzione della Scienza a questi problemi sia come cittadini con trasformazioni politiche-economiche corrispondenti.

Dal punto di vista scientifico dobbiamo comprendere bene i cicli biogeochimici e la loro alterazione da parte della nostra attività industriale, riducendone l'impatto e aumentando le nostre capacità di recupero degli elementi; dall'altra dobbiamo smettere di crescere ad ogni costo e viceversa puntare a riequilibrare la distribuzione della ricchezza pro-capite; il mercato è un dispositivo economico-sociale ormai superato e la produzione deve essere socialmente organizzata secondo un piano (Fig. 2).

Voi che ne pensate?



Società Chimica Italiana



Leggi

La Chimica e l'Industria

Scarica la app

sul telefonino e sui tuoi dispositivi elettronici

È gratuita!

Disponibile per sistemi Android e iOS

