

Storia e Didattica della Chimica - Franco Calascibetta

SDC 10b

La tavola periodica di Mendeleev e suoi successivi sviluppi

Determinazione delle masse atomiche e molecolari secondo il criterio di S. Cannizzaro.

Cannizzaro partì dalla completa applicazione del principio di Avogadro in base alla quale *“i pesi delle molecole sono proporzionali alle densità dei corpi nello stato aeriforme”* (ovviamente misurando le densità nelle stesse condizioni di T e P).

In formule:

$$\frac{d_x}{d_1} = d_{rel} = \frac{M_x}{M_1}$$

Se il gas rispetto a cui veniva espressa la densità relativa di ciascun aeriforme era l'idrogeno molecolare e se ad esso veniva attribuito un peso molecolare pari a 2 risultava che se ad esempio l'aeriforme di massa molecolare incognita presentava una densità rispetto all'idrogeno molecolare di 18.25 risultava che:

$$d_{rel} = 18.25 = \frac{M_x}{2} \Rightarrow M_x = 18.25 \times 2 = 36.50$$

Trovate così le masse molecolari di tutte le sostanze vaporizzabili senza decomposizione, dall'analisi chimica si risaliva al contributo di ciascun elemento alla massa molecolare complessiva. Se ad esempio la sostanza di massa molecolare 36.50 era composta da cloro e idrogeno e la percentuale di cloro era pari al 97.26%, si poteva scrivere $97.26:100=x:36.50$ e si trovava $x = 35.5$ che esprimeva la massa del cloro all'interno della molecola. Cioè la molecola della sostanza incognita, di massa 36.50, risultava costituita da 35.50 parti di cloro e 1.0 parti di idrogeno.

NOMI DEI CLORURI	Pesi di volumi eguali allo stato gassoso in eguali condiz. riferiti al peso di 1/2 volume d' idrog. = 1; ossia pesi delle molec. riferiti al peso dell'atomo d'idrogeno = 1.	COMPOSIZIONE DI VOLUMI eguali allo stato gassoso in eguali condizioni; ossia composizione delle molecole; essendo i pesi dei componenti riferiti tutti al peso dell'atomo d'idrogeno preso per unità; cioè all'unità comune adottata nei pesi degli atomi e delle molecole.	FORMULE esprimenti la composizione delle molecole; ossia di volumi eguali allo stato gassoso in eguali condizioni
Cloro libero	71	71 di cloro	Cl ²
Acido cloridrico . . .	36,5	35,5 • 1 di idrogeno	HCl
Protocloruro di mercurio ossia calomelano.	235,5	35,5 • 200 di mercurio	HgCl
Deutocloruro di mercurio ossia sublimato corrosivo. . . .	271	71 • 300 •	HgCl ²
Cloruro di etile. . .	64,5	35,5 • 5 d'idrog. 24 carb.	C ² H ⁵ Cl
Cloruro di acetile . .	78,5	35,5 • 3 d'idrog. 24 carbon. 16 ossig.	C ² H ³ OCl
Cloruro di eterene .	99	71 • 4 • 24 carbonio	C ² H ⁴ Cl ²
Cloruro di arsenico	181,5	106,5 • 75 d'arsenico	AsCl ³
Protocloruro di fosf.	138,5	106,5 • 32 di fosforo	PhCl ³
Cloruro di boro . . .	117,5	106,5 • 11 di boro	BoCl ³
Deutoclor. di stagno	259,6	142 • 117,6 di stagno	SnCl ⁴
Deutoclor. di titanio	198	142 • 56 di titanio	TiCl ⁴
Cloruro di silicio . .	170	142 • 28 di silicio	SiCl ⁴
Cloruro di zirconio .	231	142 • 89 di zirconio	ZrCl ⁴
Cloruro di alluminio	267	213 • 54 di alluminio	Al ³ Cl ³
Percloruro di ferro .	325	213 • 112 di ferro	Fe ³ Cl ⁶
Sesquiclor. di cromo	319	213 • 106 di cromo	Cr ² Cl ⁶

Si esaminavano quindi tutte le possibili sostanze contenenti cloro.

Si trovava che in esse la quantità di cloro all'interno della massa molecolare non era mai inferiore a 35,5, ma pari a tale valore o ad un suo multiplo intero. Da ciò si concludeva che il cloro avesse massa atomica pari appunto a 35,5.

Esaminando la Tabella si nota come in essa siano presenti cloruri di alcuni metalli tra cui ad esempio il mercurio. I composti del mercurio per i quali era possibile determinare la massa molecolare col metodo di Cannizzaro erano pochi, ma almeno per essi la massa atomica del mercurio appariva pari a 200.

NOMI DEI CORPI	SIMBOLI E PESI	CALORICI	CALORICI
	degli atomi	SPECIFICI dell' unità di peso	SPECIFICI degli atomi
Jodo	I = 127	0,05412	6,87324
Mercurio solido	Hg = 200	0,03241	6,48200
Rame	Cu = 63	0,09515	6
Zinco	Zn = 66	0,09555	6,30650
Piombo	Pb = 207	0,0314	6,4998
Ferro	Fe = 56	0,11579	6,37224
Manganese	Mn = 55	0,1181	6,4955
Stagno	Sn = 117,6	0,05823	6,012648
Platino	Pt = 197	0,03245	6,38871
Calcio	Ca = 40		
Magnexio	Mg = 24		
Bario	Ba = 137		

Ciò confermava il dato ricavabile dalla legge di Dulong e Petit:

$$c_{sp} \times M_{at} \cong 6.0 \Rightarrow M_{Hg} \cong \frac{6.0}{0.031} \cong 200$$

Questo era un passaggio essenziale in quanto conferiva nuova validità alla legge di Dulong e Petit il che consentiva a questo punto di prendere come masse atomiche di molti elementi per i quali non erano fino ad allora stati ottenuti composti vaporizzabili le masse ricavabili dall'applicazione della legge suddetta. In definitiva all'interno del "Sunto di un corso filosofia chimica" Cannizzaro poteva quindi senza più incertezze fissare il meso atomico per molti degli elementi allora conosciuti.

Legge di Dulong e Petit, Regola secondo la quale il prodotto del peso atomico di un elemento chimico per il suo calore atomico allo stato solido è una costante uguale per tutti gli elementi e del valore di circa 6 calorie al grado Celsius grammo atomo.

Come è noto le idee di Cannizzaro furono illustrate alla comunità internazionale dei chimici nel 1860 al congresso di Karlsruhe. L'accettazione delle sue idee da parte delle diverse comunità nazionali e dei diversi scienziati ebbe tempi e modalità differenti. D. Mendeleev fu uno dei primi a fare riferimento al sistema di Cannizzaro e quindi ad adottare senza riserve le masse atomiche determinate col metodo proposto dal chimico italiano.

Dimitri Ivanovich Mendeleev (Tobolsk, 1834- S. Pietroburgo, 1907)

Cenni biografici significativi

1850-1855 Studia presso la Facoltà Fisico-Matematica dell'Istituto pedagogico di S.Pietroburgo. Discute una Tesi su: "Isomorfismo in connessione con le altre relazioni tra forma e composizione"

1856 Publica un Articolo sui "Volumi specifici" (relazioni tra le proprietà cristallografiche e chimiche delle sostanze e i loro volumi specifici)

1859-1861 Ottiene una borsa di studio ad Heidelberg, presso Bunsen

Partecipa al Congresso di Karlsruhe (dove, come già ricordato, fu presentata la proposta di standardizzazione del concetto di peso atomico da parte di S.Cannizzaro)

1867 Ottiene la Cattedra di Chimica presso l'Università di S. Pietroburgo. Decide come supporto alle sue lezioni di preparare un proprio testo dal titolo "Principi di Chimica"

1869 Scoperta della cosiddetta Legge periodica

1875-1895 Spostamento dei suoi interessi ad aspetti applicativi e di interazione tra scienza e tecnologia (messa a punto di pompe da vuoto e manometri, studi sui metodi di estrazione del petrolio, del carbone e del ferro; messa a punto di polveri senza fumo).

Aspetti da sottolineare

L'interesse che Mendeleev mostrò fin dall'inizio della sua attività di ricerca nel legare proprietà chimiche e di composizione a grandezze legate alla massa, una scelta strategica che egli esplicitò nel corso di tutti i suoi scritti, a partire da una sua fondamentale assunzione di spiegare tutti i fenomeni, anche nel mondo degli atomi e delle molecole, in base alla meccanica newtoniana. Emblematica ci sembra una sua dissertazione, tenuta a Londra nel 1889 davanti alla Royal Institution riportata come appendice nelle ultime edizioni del suo trattato "Principi di Chimica", dal titolo: «AN ATTEMPT TO APPLY TO CHEMISTRY ONE OF THE PRINCIPLES OF NEWTON'S NATURAL PHILOSOPHY».

L'importanza che rivestì per la scoperta della legge periodica il poter fissare senza incertezze o confusioni i pesi atomici e quindi il ruolo che le tesi di Cannizzaro svolsero nell'ambito della ricerca mendeleeviana. L'uso di pesi atomici non corretti, la confusione tra i concetti di peso atomico ed equivalente, esistenti prima del 1860 furono alcune delle ragioni che poterono ostacolare scienziati precedenti nella loro ricerca di regolarità nella serie dei pesi atomici degli elementi-

L'impegno didattico alla base della scoperta della Legge Periodica che partì appunto da un tentativo di trovare un ordine di esposizione degli argomenti del testo di Chimica che Mendeleev stava preparando, in maniera che tale ordine che non risultasse arbitrario, ma corrispondesse ad uno effettivo criterio naturale di classificazione.

**Da D. Mendeleev , The Periodic Law of the Chemical Elements,
Journal of the Chemical Society, 55, 634-56 (1889)**

«... In primo luogo, fu a quell'epoca che divenne definitivamente noto il valore numerico dei pesi atomici. Dieci anni prima una tale conoscenza non esisteva affatto, come può essere arguito dal fatto che, nel 1860, chimici delle varie parti del mondo si diedero convegno a Karlsruhe per poter giungere a un qualche accordo, se non sulle concezioni relative agli atomi, almeno sulla loro rappresentazione definita. Molti dei presenti probabilmente ricordano quanto vane furono le speranze di giungere a un'intesa, e quanto terreno fu guadagnato a quel congresso dai seguaci della teoria unitaria così brillantemente rappresentata da Cannizzaro. Ricordo ancora intensamente l'impressione prodotta dai suoi discorsi, che non ammettevano alcun compromesso, e sembravano appellarsi alla verità stessa, sulla base delle concezioni di Avogadro, Gerhardt e Regnault, che a quel tempo erano lungi dall'essere generalmente riconosciute. E sebbene non si potesse arrivare ad alcuna intesa, tuttavia lo scopo della riunione fu raggiunto, poiché, dopo alcuni anni, le idee di Cannizzaro risultarono le sole in grado di superare il vaglio critico, rappresentando un atomo come "la più piccola parte di un elemento che entra in una molecola di un suo composto". Soltanto tali pesi atomici reali - non quelli convenzionali - potevano costituire una base idonea per la generalizzazione».

I “predecessori”

L’opera di Mendeleev fu preceduta da studi che cercarono di visualizzare una certa regolarità nella serie dei pesi atomici e di arrivare ad un ordinamento degli elementi chimici.

Tra questi studi che precedettero il lavoro di Mendeleev ci soffermeremo brevemente solo su alcuni di quelli che costituirono un punto di partenza per il chimico russo tralasciando di esaminare i problemi di priorità e di scoperta indipendente relativi a scienziati come Beguyer de Chancourtois, Newlands, L. Meyer, che in qualche forma in tempi precedenti avevano cercato di relazionare gli elementi in base ai pesi atomici.

Ad essi in ogni caso mancò un quadro complessivo forte, un organizzazione che potesse inquadrare tutti gli elementi, che prevedesse addirittura gli elementi non ancora scoperti e che fosse così ambiziosa da proporre ed imporre una modifica dei pesi atomici in forza della loro nuova organizzazione, tutte caratteristiche che si ritrovano invece nel lavoro di Mendeleev.

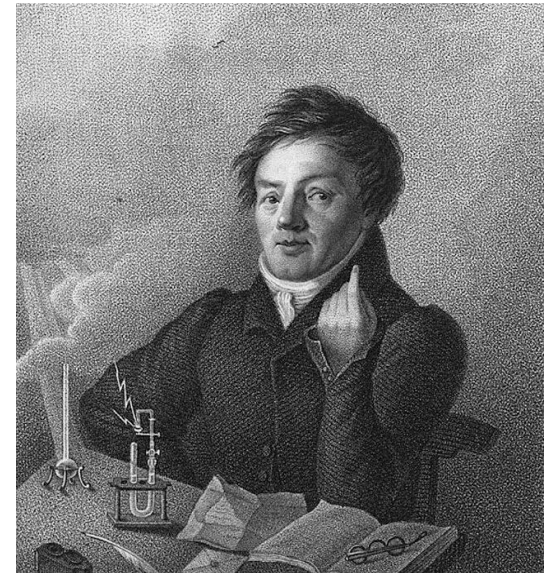
Esaminando invece il quadro precedente che costituì anche il punto di partenza della ricerca mendeleeviana, potremmo citare alcuni studi, tesi a rivelare più che altro delle regolarità numeriche tra i pesi atomici degli elementi dotati di proprietà chimiche simili.

XVI. *Versuch zu einer Gruppierung der elementaren Stoffe nach ihrer Analogie;*
von J. W. Döbereiner.

Sehr interessant waren für mich Berzelius Versuche zur Bestimmung der Atomgewichte des Jods und Broms *), denn sie bestätigen die früher in meinen Vorlesungen ausgesprochene Vermuthung, dafs vielleicht das Atomengewicht des Broms das arithmetische Mittel der Atomengewichte des Chlors und Jods sey. Dieses Mittel ist nämlich $\frac{35,470 + 126,470}{2} = 80,470$, eine Zahl, welche zwar

etwas gröfser ist, als die von Berzelius gefundene (78,383), aber doch dieser so nahe kommt, dafs man fast hoffen darf, die Differenz werde bei (künftigen) wiederholten scharfen Bestimmungen der Atomengewichte dieser drei Salzbilder ganz verschwinden. Zu jener Vermuthung gab ein bereits vor 12 Jahren gemachter Versuch, die

*) Dies. Ann. Bd. 90. S. 558.



Johann Wolfgang
Döbereiner (1780-1849)

Johann Wolfgang Döbereiner - Un tentativo di raggruppare le sostanze elementari secondo le loro analogie (tradotto da <http://web.lemoyne.edu/~giunta/dobereiner.html>)

Il lavoro di Berzelius sulla determinazione dei pesi atomici del bromo e dello iodio mi ha interessato molto, poiché ha stabilito l'idea, che ho espresso in precedenza nelle mie lezioni, che forse il peso atomico del bromo potrebbe essere la media aritmetica dei pesi atomici di cloro e iodio. Questa media è $35.470 + 126.470 / 2 = 80.470$ [sic]. Questo numero non è molto più grande di quello trovato da Berzelius (78.383); tuttavia, si avvicina così tanto che quasi si spera che la differenza svanirà completamente dopo ripetute e accurate determinazioni dei pesi atomici ...

Se lo zolfo, il selenio e il tellurio appartengono a uno stesso gruppo, il che può essere assunto, dal momento che il peso specifico del selenio è esattamente la media aritmetica dei pesi specifici di zolfo e tellurio e tutte e tre le sostanze si combinano con l'idrogeno per formare acidi idrogenati simili, quindi il selenio forma il membro di mezzo.

Essendo $[32.239 (= S) + 129.243 (= Te)] / 2 = 80.741$

Questo valore è vicino al peso atomico trovato sperimentalmente per il selenio 79,263.

Il fluoro appartiene infatti agli elementi che formano il sale, ma certamente non al gruppo di cloro, bromo e iodio; piuttosto a un'altra classe di sostanze che formano sale che forse sono legate al primo come le terre alcaline sono per gli alcali. Dal momento che ha un valore molto piccolo, sembra apparentemente il primo membro del gruppo assunto, e in questo caso ci sarebbero ancora altri due membri da scoprire, se le triadi sono in realtà una legge per tutti i gruppi di sostanze chimiche.



Jean-Baptiste Dumas (1800-1884)

**Chimie générale. Mémoire sur les équivalents des corps simples ,
Annales de Chimie et Physique, s. 3, 55 (1859) 129-210**

«Così due opinioni sono presenti:

Una che sembra essere stata seguita da Berzelius ha portato a considerare i corpi semplici della chimica inorganica come esseri separati, indipendenti gli uni dagli altri, le cui molecole non hanno nulla in comune, se non la loro fissità, la loro immutabilità, la loro eternità. Ci sarebbero tanti materiali distinti quanti sono gli elementi chimici.

L'altro permette di supporre, al contrario, che le molecole dei vari corpi singoli esistenti potrebbero essere formate mediante condensazione di un unico materiale, come l'idrogeno, per esempio, accettando beninteso come vero il rapporto, osservato dal Dr. Prout e anche considerando fondata la scelta della sua unità».

Famiglia del cloro e dei suoi analoghi

Ora i quattro numeri 19, 35,5, 80, 127, che nulla sembra mettere in relazione gli uni agli altri, sono invece vincolati da formule molto simili a quelle che ci vengono offerte dalle progressioni dei radicali organici . Rappresentando il fluoro con a , la differenza tra fluoro e cloro con d , e con d' un'ulteriore differenza che è necessaria per passare dal bromo al cloro, si trova per fluoro, cloro, bromo e iodio:

a,
a + d,
a + 2d + d',
a + 2d + 2d' + d''

o in numeri

19	Fluoro.
19 + 16,5 = 35,5	Cloro.
19 + 33 + 28 = 80	Bromo.
19 + 33 + 56 + 19 = 127...	Iodio.

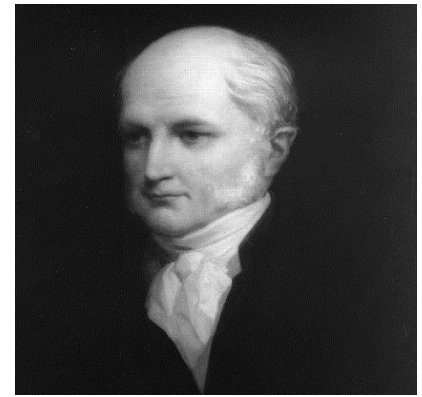
Famiglia dell'azoto e dei suoi analoghi

L'azoto, il fosforo, l'arsenico, l'antimonio e il bismuto, i cui rispettivi equivalenti sono generalmente rappresentati da 14, 31, 75, 120, 208, rientrano nella formula

a,
a + d,
a + d + d',
a + d + 2d',
a + d + 4d',
o in numeri

14	Azoto
14 + 17 = 31	Fosforo
14 + 17 + 44 = 75	Arsenico
14 + 17 + 88 = 119	Antimonio
14 + 17 + 176 = 207	Bismuto

William Prout (1785-1850) e il protilio



Tra i seguaci della ipotesi atomica, alcuni, come lo stesso Dalton vedevano gli atomi come qualcosa di reale, essi potevano effettivamente essere i costituenti ultimi della materia. Altri invece, pur accettando l'ipotesi atomistica, si limitavano a pensare che gli atomi fossero solo il limite delle operazioni chimiche, senza alcuna pretesa di speculare sulla costituzione ultima della materia. Chi si addentrava in tali speculazioni magari era portato in ogni caso a ritenere che al fondo la materia fosse comunque formata da un solo tipo di particelle.

In questa seconda linea di pensiero si collocò certamente lo scienziato di Edinburgo W. Prout (1785-1850) che sin dal 1812, esaminando i pesi atomici daltoniani fu colpito dal fatto che molti di essi apparivano multipli interi di quello dell'idrogeno. Prout pubblicò nel 1815 e nel 1816 due note in cui a partire da suoi calcoli (in alcuni casi imprecisi) giungeva a postulare che l'idrogeno era la base di ogni materia: *“Se le idee che io sto avanzando sono corrette noi dovremmo considerare che la materia prima degli antichi (πρωτη υλη, in italiano protilio) si realizzi nell'idrogeno”*.

Questa speculazione, nota come “ipotesi di Prout”, traversò tutto l'ottocento trovando seguaci e detrattori fino alla scoperta della composizione dell'atomo e degli isotopi (il termine protone verrà coniato in collegamento al protilio proutiano).

La genesi della scoperta mendeleeviana

L'innovazione fondamentale dell'approccio al problema della classificazione degli elementi introdotta da Mendeleev, fu, come qualche anno dopo lui stesso avrebbe scritto, di non essersi limitato ad osservare le relazioni dei pesi atomici all'interno dei gruppi di elementi simili (alcalini, alogeni ecc.) ma di avere effettuato una sistematica comparazione dei pesi atomici degli elementi dalle proprietà differenti, proprio allo scopo di studiare la dipendenza tra la variazione dei pesi atomici e la modificazione delle proprietà chimiche. Potremmo dire che Mendeleev passò da una visione monodimensionale della relazione tra pesi atomici all'interno di uno stesso gruppo, già presente in altri ricercatori prima di lui, ad una organizzazione bidimensionale in cui comparò i gruppi di elementi tra di loro.

Photocopy of the First Table

Handwritten photocopy of Mendeleev's first periodic table sketch, showing atomic weights and element symbols arranged in a grid-like structure. The text is written in cursive and includes the date 17/2/1869. The elements are listed with their atomic weights: Ca=40, Sr=87, Ba=137, F=19, Cl=35.5, Br=80, I=127, O=16, S=36, Se=79, Te=128, N=14, P=31, As=75, Sb=122, C=12, Si=28, Zr=89, Sn=118.4, H=1, Li=7, Na=23, K=39, Rb=85, Be=9, Mg=24, Zn=65, Cd=112, Al=13, In=75, Tl=204, Fe=56, Co=59, Ni=58.7, Cu=63, Ag=108, Pt=195, Au=197, Hg=200.5, Pb=207, Bi=208, Po=209, At=210, Rn=222. The table is organized into groups, with the central group containing C, N, O, and F. The atomic weights are arranged in a way that shows periodicity, with elements of similar properties having similar atomic weights.

Ca=40	Sr=87	Ba=137				
F=19	Cl=35.5	Br=80	I=127			
O=16	S=36	Se=79	Te=128			
N=14	P=31	As=75	Sb=122			
C=12	Si=28	Zr=89	Sn=118.4			
H=1	Li=7	Na=23	K=39	Rb=85		
Be=9	Mg=24	Zn=65	Cd=112			
Al=13	In=75	Tl=204				
Fe=56	Co=59	Ni=58.7	Cu=63	Ag=108	Pt=195	Au=197
Hg=200.5	Pb=207	Bi=208	Po=209	At=210	Rn=222	

La ricostruzione della genesi della scoperta mendeleeviana, avvenuta in pochi giorni tra il febbraio e il marzo del 1869, conferma quanto detto.

In particolare se si esamina una prima parziale tavola abbozzata in data 17 febbraio 1869 si può osservare che in orizzontale egli riportò alcuni elementi organizzati per gruppi. Il nucleo centrale costituito dai gruppi del C N O e F venne disposto dal basso in alto in peso atomico crescente, corrispondente ad una variazione continua delle proprietà chimiche come non metalli.

He Ar 24 Fe 56 Co 92

Mg Ca 40 Sr 87 Ba 137
 Li 7 Na 23 K 39 Rb 85 Cs 133
 B 10 C 12 N 14 O 16 F 19 Cl 35 Br 80 I 127
 Si 28 P 31 S 32 Se 78 Te 128
 Al 27 Cr 52 Mn 55 Fe 56 Ni 59 Cu 63 Zn 65
 Ti 48 V 51 Cr 52 Mn 55 Fe 56 Ni 59 Cu 63 Zn 65
 In 75 Sn 118 Pt 195
 H 1 He 4
 Li 7 Be 9 B 10 C 12 N 14 O 16 F 19 Ne 20
 Na 23 Mg 24 Al 27 Si 28 P 31 S 32 Cl 35 Ar 36
 K 39 Ca 40 Sc 45 Ti 48 V 51 Cr 52 Mn 55 Fe 56 Co 59 Ni 58 Cu 63 Zn 65 Ga 70 Ge 72
 Rb 85 Sr 88 Y 88 Zr 91 Nb 93 Mo 96 Tc 98 Ru 101 Rh 104 Pd 106 Ag 108 Cd 112 In 114 Sn 118 Sb 120 Te 128
 Cs 133 Ba 137 La 139 Ce 140 Pr 141 Nd 144 Pm 145 Sm 150 Eu 152 Gd 157 Tb 159 Dy 163 Ho 165 Er 167 Tm 169 Yb 173 Lu 175 Hf 178 Ta 182 W 186 Re 187 Os 190 Ir 192 Pt 195 Au 197 Hg 200 Tl 204 Pb 208 Bi 209 Po 209 At 210 Rn 222 Ac 227 Th 232 Pa 231 U 238 Np 237 Pu 244 Am 243 Cm 247 Bk 247 Cf 251

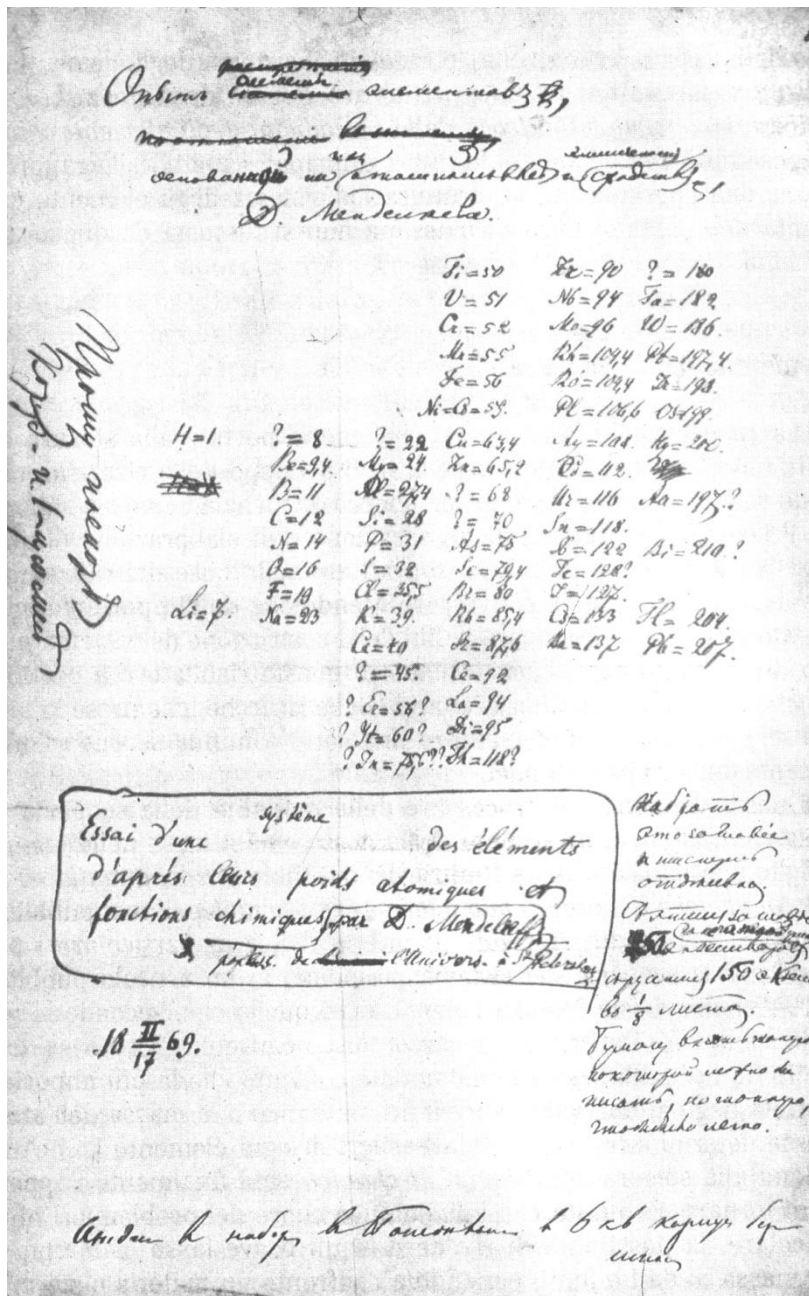
Che Mendeleev cogliesse questa seconda dimensione è evidenziato da una tavola più completa esprimente la legge periodica datata sempre 17 febbraio, in cui si nota sia il ripetersi di questo nucleo centrale, sia il definitivo organizzarsi delle colonne dal basso in alto in base al peso atomico, sia infine l'affollarsi degli altri elementi, che cercano ancora una sistemazione organica alla periferia.

Tra essi poniamo l'attenzione in particolare sul Berillio, per il quale Berzelius aveva determinato un peso equivalente di 4,7 ma di cui non era univocamente stabilito il peso atomico dato che le proprietà chimiche dell'ossido somigliavano poco a quelle degli ossidi dei metalli alcalino-terrosi e quindi si era per lo più scettici rispetto alla attribuzione ad esso di una valenza 2

Mendeleev continuò in quei giorni a fare tentativi allo scopo di ordinare tutti gli elementi allora conosciuti in un'unica tavola. Per quelli tra loro ancora poco studiati, egli aveva sicuramente il problema di trovare un posto alla periferia del nucleo centrale già individuato. Fu in questa fase probabilmente che Mendeleev scrisse su delle carte da gioco i pesi atomici ed i simboli degli elementi e cercò di disporle le une accanto alle altre in una specie di solitario, come lui stesso raccontò successivamente.

Il risultato è riportato in questo terzo appunto che rappresenta la prima bozza di tavola mendeleeviana comprendente tutti gli elementi allora conosciuti.

N. B. Le copie degli appunti di Mendeleev presentate in queste diapositive sono tratte da D.C. Rawson, *The Process of Discovery: Mendeleev and the Periodic Law*, *Annals of Science* (1974), 31, 181-204.



Una copia definitiva dell'insieme degli elementi organizzato in una Tavola fu inviato alla Società Chimica russa e fu la base della prima comunicazione della Legge periodica avvenuta il 6 marzo 1869. In tale versione egli invertì l'ordine nelle colonne in maniera che i pesi atomici crescessero adesso andando dall'alto verso il basso.

Gli anni immediatamente successivi videro Mendeleev alle prese con il problema di perfezionare quello che aveva creato, correggendo la posizione di alcuni elementi e cercando di trovare le verifiche sperimentali di alcune logiche deduzioni operate in base alla legge, verifiche che se coronate da successo, avrebbero confermato l'esattezza della legge stessa. Questo lavoro culminò nella lunga memoria pubblicata nel 1871 in un supplemento dell'Annalen der Chemie, che costituì per il resto della comunità mondiale dei chimici la vera organica presentazione della Legge periodica (Nella memoria Mendeleev così la indicò).

La “Memoria” del 1871

Il lungo articolo pubblicato da D. Mendeleev nel 1871 sulla rivista tedesca “Annalen der Chemie” (D. I. Mendeleev, Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente, Ann. Supplementband, 8, 133-229, 1871) ha la seguente struttura:

Introduzione (7 pagine)

Cap. I - I principi della legge periodica (23 pagine)

Cap. II - Sull'applicazione della Legge periodica al sistema degli elementi (9 pagine)

Cap. III - Uso della legge periodica per la determinazione dei pesi atomici degli elementi poco conosciuti. (24 pagine)

Cap. IV - Uso della legge periodica per determinare le proprietà degli elementi ancora non scoperti (10 pagine)

Cap. V - Uso della legge periodica per la correzione dei pesi atomici (5 pagine)

Cap. VI - Sull'uso della legge periodica per il completamento della nostra conoscenza relativa alle forme dei composti chimici. (19 pagine)

Nell'introduzione Mendeleev chiarisce innanzi tutto la sua distinzione tra i termini corpo semplice ed elemento.

Corpo semplice: è qualcosa di materiale, dotato di caratteristiche proprietà fisiche e chimiche. Ad esso è associata l'idea di molecola. Può presentare modificazioni isomeriche e polimeriche. E' diverso da un composto solo per la omogeneità delle sue parti materiali.

Elemento: deve essere riservato invece alle particelle materiali che caratterizzano i corpi semplici e composti e che determinano il loro comportamento dal punto di vista fisico e chimico. Elemento potrebbe essere associato all'idea di atomo.

Es. carbonio è un elemento; carbone, diamante, grafite sono corpi semplici.

Prosegue quindi affermando:

«Il fine della Chimica è di estendere la conoscenza delle relazioni tra la composizione, le reazioni e le qualità dei corpi semplici e composti e le qualità intrinseche degli elementi contenuti in essi, in maniera da determinare dal carattere conosciuto di un elemento tutte le proprietà dei suoi composti...». Es. carbonio tetraatomico (tetraivalente) --> proprietà che appare in tutte le combinazioni.

«Tra le proprietà di un elemento ci sono il peso atomico e la capacità di mostrare sé stessi sotto forma di differenti composti (atomicità o valenza)».

...Le proprietà fisiche, quali il calore specifico, i fenomeni spettrali, sono in intima relazione col peso atomico e soprattutto con il peso molecolare.

...Le proprietà chimiche degli elementi non sono esprimibili con un numero ma sono comunque delle caratteristiche qualitative che descrivono un elemento. Da sole non possono servire come basi per conoscenze teoriche, ma non debbono essere trascurate perché spiegano un gran numero di fenomeni chimici.

...Tra le proprietà misurabili di un elemento centrale appare il peso atomico

...Il miglior modo di estendere la conoscenza chimica è di mettere in relazione le proporzioni di elementi e il peso atomico. In questa memoria lo scopo è di mostrare la relazione tra i pesi atomici e le altre proprietà in particolare la atomicità degli elementi”.

Segue quindi un accenno alla genesi della sua scoperta e alla rivendicazione della sua originalità rispetto a precedenti autori: «*Prima di ora nessuno ha stabilito relazioni tra i pesi atomici di elementi di diversi gruppi, mentre è proprio correlando gli elementi non analoghi che dovrebbe essere evidenziata una regolare dipendenza tra proprietà e modificazione del peso atomico*». Continua affermando che: «*La legge periodica è la relazione reciproca tra le proprietà ed i pesi atomici degli elementi*».

Nel Cap. I passa quindi a evidenziare i principi fondamentali della sua legge derivati dall'analisi degli elementi "tipici" del sistema periodico. Le sue argomentazioni sono:

Esempi di regolarità osservate:

Os, Ir e Pt (peso atomico circa 195) presentano proprietà analoghe con Ru, Rh e Pd (peso atomico circa 105); Ta(182) e W(184) corrispondono a Nb(94) e Mo(96).

Relazioni di questo tipo portano a classificare gli elementi in base al peso atomico

Esempio: elementi dal Li al Cl

Li=7	Be=9.4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19
Na=23	Mg=24	Al=27	Si=28	P=31	S=32	Cl=35.5

In questi 14 elementi il comportamento chimico varia con gradualità.

Dividendoli in 2 serie gli elementi corrispondenti (Li e Na, Be e Mg, B e Al ecc.) sono caratterizzati dallo stesso tipo di composti e la stessa atomicità.

Gli ossidi a più alto contenuto di ossigeno sono

Na ₂ O	Mg ₂ O ₂	Al ₂ O ₃	Si ₂ O ₄	P ₂ O ₅	S ₂ O ₆	Cl ₂ O ₇
	MgO		SiO ₂		SO ₃	

La regolarità è anche nella successione delle altre proprietà fisiche e chimiche (proprietà basiche ed acide, densità, volume atomico, volatilità).

Generalizzando queste relazioni a tutti gli elementi si arriva alla seguente Legge periodica:

Le proprietà dei corpi semplici, la costituzione dei loro composti e le proprietà di questi ultimi sono funzioni periodiche del peso atomico degli elementi.

Di seguito Mendeleev riporta due versioni della sua Tavola Periodica, la prima analoga a quella già prodotta nel 1869, la seconda organizzata in 8 gruppi che diverrà poi la sua versione definitiva (e sarà poi quella adottata dalla comunità fino a circa gli anni '40 del XX secolo). Nella seconda versione si evidenzia meglio come ciascun gruppo contenga elementi che presentano la stessa valenza nei confronti dell'idrogeno (quando l'idruro è conosciuto) o dell'ossigeno (nell'ossido a valenza maggiore).

Reihen	Gruppo I. — R'O	Gruppo II. — RO	Gruppo III. — R'O ³	Gruppo IV. RH ⁴ RO ²	Gruppo V. RH ⁵ R'O ⁵	Gruppo VI. RH ⁶ RO ³	Gruppo VII. RH R'O ⁷	Gruppo VIII. — RO ⁴
1	II=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,8	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	So=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Tc=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	— — — —

Nel Capitolo II Mendeleev affronta il problema del peso atomico del berillio per il quale era con certezza noto solo il peso equivalente, pari a 4.7. Le proprietà scarsamente basiche dell'ossido e il suo isomorfismo con l'ossido di alluminio facevano in genere ritenere che l'ossido avesse formula Be_2O_3 il che implicava attribuire all'elemento la valenza 3 e quindi un peso atomico $4.7 \cdot 3 = 14.1$.

Se però fosse stato così il berillio avrebbe dovuto seguire l'azoto nella tavola periodica, collocandosi nel VI gruppo, il che ovviamente non tornava con le sue proprietà chimiche.

Mendeleev in contrasto con le idee generalmente accettate al tempo propone per il Berillio una valenza 2 e quindi un peso atomico pari a $4.7 \cdot 2 = 9.4$ che lo poneva sopra il magnesio appunto nel secondo gruppo. Per giustificare le proprietà del berillio che lo rendevano un po' diverso dagli altri elementi del secondo gruppo, fa notare come anche il litio sia in parte anomalo rispetto agli altri alcalini. A rappresentare quella che lui definisce *atomanalogia* scrive le seguenti *proporzioni* in base alle proprietà dei composti (Basicità degli ossidi, volatilità dei cloruri ecc.):

Be : Li = B : Be

Be : Mg = Li : Na = B : Al

Be : Al = Li : Mg = B : Si

Nel Capitolo IV Mendeleev invece si spinge a prevedere, sempre sulla base dell'atomanologia quali proprietà dovrebbero avere gli elementi mancanti nella sua Tavola periodica. Questa previsione aveva lo scopo esplicito di mostrare l'esattezza della sua legge, anche se tale conferma si sarebbe ottenuta solo nel futuro. D'altro canto la previsione delle proprietà poteva secondo Mendeleev facilitare la scoperta di questi elementi perché conoscendole sarebbe stato possibile prevedere dove cercare tali elementi o i loro composti.

La sua previsione si sofferma in particolare su 3 elementi a massa atomica 44 (eka-Boro); 68 (eka-Alluminio); 72 (eka-Silicio). Ad esempio per l'eka-boro (eka corrisponde a 1 in sanscrito e qui sta a significare *successivo a*) le proprietà previste da Mendeleev erano le seguenti:

Analogo del Boro \Rightarrow Simbolo Eb

Deve trovarsi tra Ca e Ti con p. at. circa 44.

La formula dell'ossido deve essere Eb_2O_3 .

Le proprietà debbono essere dedotte soprattutto in base ai suoi vicini Ca e Ti (sotto c'è Yt, ma la sua posizione è ancora incerta).

L'ossido deve stare ad Al_2O_3 come CaO sta a MgO e TiO_2 sta a SiO_2 .

Deve esser più basico dell'alluminio. Il suo solfato deve essere meno solubile del solfato di Al come il solfato di Ca e meno solubile di quello di Mg.

Dovrebbe essere analogo al di-boro (cioè Yt) e separabile da questo con difficoltà.

Densità dell'ossido = 30. Densità Eb = 3.0

L'accettazione della legge mendeleeviana presso la comunità scientifica non fu immediata, ma, come noto, Mendeleev ebbe la fortuna, mentre era ancora in vita, di veder confermata l'esistenza dei tre elementi da lui previsti e descritti nella memoria del 1871:

eka-alluminio (p. a. 68): Gallio - Lecoq de Boisbaudran, 1875

eka-boro (p. a. 44): Scandio - L. F. Nilson, **1879**

eka-silicio (p. a. 72): Germanio - Winkler, 1886

In tutti e 3 i casi in realtà gli scopritori non furono guidati nella loro ricerca dalle indicazioni di Mendeleev, ma successivamente alla scoperta dei tre elementi e allo studio delle loro proprietà, si vide come essi rispondevano perfettamente a quanto da lui previsto in base alla legge periodica. Questo fu certamente uno dei fattori che consentì in una ventina di anni la pressoché generale accettazione del sistema periodico.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le poids atomique et sur quelques sels caractéristiques du scandium.* Note de M. L.-F. NILSON, présentée par M. Berthelot.

7° le poids atomique du scandium est égal à 44 ;
c'est celui que M. Mendéleeff a attribué à l'élément prédit *ékabore*; les découvertes du scandium et du gallium confirment les spéculations de ce savant, qui a su prédire l'existence de ces éléments et en déterminer d'avance les propriétés principales.



L.F. Nilson

Lars Fredrik Nilson
1840-1899

Il peso atomico del berillio

1878; Nilson, L. F. and Pettersson, Otto. Ueber die specifische Warme des Berylliums. Berichte, 11, 381.

(1878; Nilson, L. F. and Pettersson, Otto. Sur les propriétés physiques et sur la chaleur spécifique de glucinium. Comptes rend., 83, 823)

1878; Meyer, Lothar. Ueber das Atomgewicht des Berylliums. Berichte, n, 576. Chem. News, 38, 9.

1878; Brauner, B. Ueber das Atomgewicht des Berylliums. Berichte, n, 872. Chem. News., 38, 59.

1878; Nilson, L. F. and Pettersson, Otto. Ueber das Atomgewicht des Berylliums, (Erwidering an Lothar Meyer). Berichte, n, 906.

1884; Nilson, L. F., and Pettersson, Otto. Ueber die Dampfdichte des Chlorberylliums. Berichte, 17, 987 1884;

(Nilson, L. F. and Pettersson, Otto. Déterminations de la densité des vapeurs du chlorur de glucinium. Comptes rend., 98, 988).

CHIMICA MINERALE. Sulle proprietà fisiche e sul calore specifico del glucinio. Nota da MM. L.-F. Nilson e Otto Pettersson, presentata da Berthelot.

«Nei suoi sali, il glucinio ha alcune analogie con gli elementi del gruppo dell'alluminio, alcune con i metalli del gruppo del magnesio; cercheremmo invano di trovare da ciò una prova decisiva per la vera valenza del metallo. La soluzione di questa incertezza dipende quindi dalla determinazione del calore specifico del metallo stesso»

Chaleur spécifique du glucinium.

1878

	Chaleur spécifique.	Chaleur atomique.	
		$a = 0,2$	$b = 13,8$
Expér. I.	0,4112	3,78	5,68
» II.	0,4146	3,81	5,72
» III.	0,4012	3,61	5,54
» IV.	0,4066	3,74	5,61
Moyenne.	<u>0,4084</u>	<u>3,73</u>	<u>5,64</u>

Concludono

«...Avendo la chimica formato tutte le proprie idee sull'atomicità dei corpi semplici secondo la legge enunciata da Dulong e Petit, dobbiamo accettarne le conseguenze anche per il glucinio. Questo elemento dovrà essere considerato analogo all'alluminio. Il suo peso atomico sarà $Be = 13,8$ e il suo ossido avrà la formula, Be^2O^3 ; secondo il parere sempre sostenuto da Berzelius».

1878

Atomic Weight of Glucinum.—Lothar Meyer.—The author criticises the results of M.M. Nilson and Pettersson, contained in the last issue of the *Berichte*. He re-

L'autore osserva che un elemento del peso atomico $G''' = 13.8$, troverà il suo posto tra C 11.97 e N 14.01 nella classificazione sistematica degli elementi sviluppata da Mendelejeff e da lui stesso, dove un elemento trivalente, metallico, o semi metallico e moderatamente infusibile, non sarebbe adatto. E' quindi altamente probabile che il glucinio sia realmente trivalente, che il suo peso equivalente, come determinato da Awdejew, sia troppo alto (4,6 glucinio, equivalente a 1 idrogeno), e che il suo peso atomico non sia $3 \times 4.6 = 13.1$ ma debba essere inferiore a quello del carbonio e superiore a quello del boro, o tra 11 e 11.5. Con questo peso atomico si formerebbe il primo membro del gruppo di alluminio, con una differenza regolare di 16 unità dal secondo membro (Al = 27.3). Il boro, finora collocato insieme all'alluminio, formerebbe il membro iniziale di un gruppo separato, così che in futuro dovremmo ammettere tra quello delle terre alcaline e quello dell'azoto, non due, ma tre gruppi - quelli di boro, di glucinio, e di carbonio. I tre elementi, cerio, lantanio e didimo, con i rispettivi pesi atomici 137, 139 e 144, si classificherebbero come i membri più pesanti di queste tre serie.



Julius Lothar Meyer
(1830 -1895)

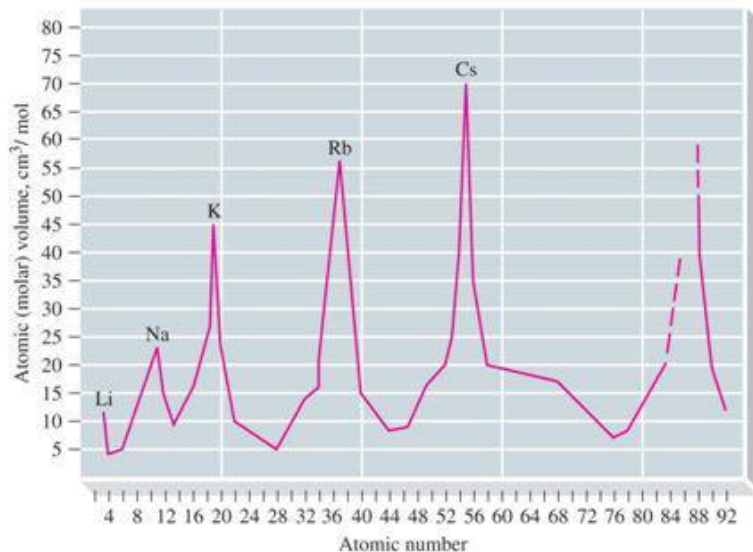
1878

Meyer e i Volumi Atomici



Lothar Meyer

Meyer osservò (1870) che, se si tracciava un grafico dei **volumi atomici** degli elementi in funzione delle **masse atomiche**, si otteneva una serie di onde che formavano **vertici appuntiti in corrispondenza dei metalli alcalini**, cioè sodio, potassio, rubidio e cesio.



La distanza tra due vertici consecutivi corrispondeva a un **periodo** della tavola degli elementi. In ogni periodo, oltre al volume atomico, subiva un'oscillazione anche un certo numero di altre proprietà fisiche.

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlino. No. 8, 1878. Il peso atomico di Glucinum.-B. Brauner.-

Il calore specifico del glucinio a temperature tra 6° e 100° = 0.4079. È ancora, tuttavia, possibile che il peso atomico di G = 9.2 e che il suo ossido sia GO. È noto che una grande parte degli elementi con un piccolo peso atomico, come B, C, Mg, Al, Si, a basse temperature, possiede un peso specifico e atomico inferiore a quello che essi dovrebbero in conformità con la legge di Dulong e Petit. Lo stesso è il caso dei gas H, N, O, F. Tutti questi elementi si distinguono per una posizione particolare nella famosa tabella di L. Meyer, che mostra la dipendenza del volume atomico dal peso atomico (vedi Die Modernen Theorie der Chemie, 3rd edit., p 311). Una linea segnata nella tabella come "limite della legge di Dulong e Petit" separa questi elementi, che a temperature medie non si conciliano con questa legge.



**Bohuslav Brauner
(1855 – 1935)**

Pertanto, non è improbabile che, proprio come gli elementi B = 11 e C = 12 a basse temperature abbiano calori atomici fino a 2.5 e 1.7, o, tra 0 ° a 100 °, 3.1 e 2.5 invece di 6.5, quindi l'elemento contiguo G (9.2) può avere un calore atomico di soli 3.8, come farebbe pensare il numero trovato da MM. Nilson e Petersson. I risultati delle estese indagini di M. Nilson sui doppi sali di platino dei metalli più rari e sulla loro valenza sembrano testimoniare che il peso atomico di G = 9,2 invece di 13,8. Sembra, inoltre, da tutti gli esperimenti compiuti fino ad ora, che tutti gli elementi, compresi quelli delle “terre rare”, siano capaci di inserirsi nel sistema periodico di D. Mendelejeff e Lothar Meyer; mentre se assumiamo G = 13.8 questo sistema perde ogni significato, perché tale numero quasi coincide con il peso atomico dell'azoto. L'autore, quindi, conclude che la questione del peso atomico del glucinio potrà essere considerata come definitivamente decisa solo quando sarà accertata la densità di vapore del suo cloruro.

229. L. F. Nilson u. Otto Pettersson: Ueber das Atomgewicht des Berylliums. Erwiderung an Hrn. Lothar Meyer.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Nilson.)

Als wir das Resultat unserer Versuche über die spec. Wärme des Berylliums veröffentlichten ¹⁾, ist es uns nicht entgangen, dass das aus denselben hergeleitete Atomgewicht des Metalles 13.8 sich nicht gut in das Mendelejeff'sche System einpassen liesse; wir erwarteten vielmehr, dass dieses ein Gegenstand einer wissenschaftlichen Streitfrage werden sollte. Denn wie jede Theorie sich nach einmal festgestellten Thatsachen fügen und einer experimentellen Prüfung unterwerfen muss, möchte auch jede für die chemische Theorie wichtige Angabe einer genaueren Kritik unterworfen werden, ehe man sie als Thatsache anerkennt.

Quando abbiamo pubblicato il risultato dei nostri esperimenti sul calore specifico del berillio, era giunto alla nostra attenzione che il peso atomico del metallo che ne derivava 13.8 non si inseriva bene nel sistema di Mendelejeff; ci aspettavamo che questo sarebbe stato oggetto di una controversia scientifica. Infatti, come ogni teoria, questa deve essere messa a confronto con i fatti e sottoporsi ad una prova sperimentale, è anche importante per la teoria chimica subire critiche precise, prima di essere riconosciuta come un dato di fatto.

1878

CHIMIE. — *Détermination de la densité des vapeurs du chlorure de glucinium*
Note de MM. L.-F. NILSON et OTTO PETERSSON, présentée par M. Berthelot.

«Dopo aver determinato, sei anni fa, in base al calore atomico del glucinio e alla legge di Dulong, un peso atomico per Gl = 13,65, abbiamo desiderato quindi sottoporre questo risultato al Il test di Avogadro, determinando il peso molecolare di un composto volatile di questo metallo. Avendo cercato invano di preparare l'etil e il metil di glucinio e avendo trovato sperimentando che il cloruro puro del metallo, riscaldato a 706 ° C. in acido carbonico, è perfettamente stabile e non emana cloro, se l'aria con cui dà cloro e ossido è completamente eliminata, siamo riusciti a eliminare finalmente tutte le difficoltà.

Per quanto riguarda il peso atomico del glucinio, le leggi di Dulong e Avogadro conducono, secondo le nostre ricerche precedenti e quelle che abbiamo appena fatto, a risultati contrastanti, e questo è il primo caso noto per un elemento metallico...

Poiché la legge di Avogadro è applicabile senza eccezioni a tutti i corpi volatili che conosciamo, dobbiamo quindi ammettere il peso atomico del glucinio, secondo questa legge, $Gl = 9, 1$, un valore che si accorda bene con il sistema periodico degli elementi. "

Il problema dell'Argon

da Mary Elvira Weeks, **Discovery of the Elements** 6°Edizione, 1956, pag. 779

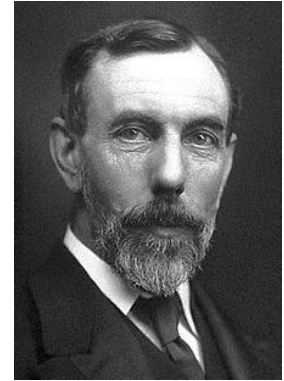
Nel 1894 Lord Rayleigh e Sir William Ramsay sorpresero il mondo scientifico annunciando la scoperta di un nuovo elemento gassoso dell'atmosfera. Un'indagine approfondita sulle proprietà del nuovo elemento, che essi chiamarono argon, mostrò che non aveva praticamente alcuna tendenza a formare composti chimici. Un altro gas strettamente correlato fu rivelato in un modo non meno spettacolare. Nel 1868 gli astronomi Jules Janssen e Sir Norman Lockyer avevano osservato indipendentemente nello spettro del sole una linea gialla, D_3 che non apparteneva a nessun elemento allora noto esistente sulla terra, e Lockyer aveva quindi postulato l'esistenza di un elemento solare, l'elio . Nel 1895 Ramsay in Inghilterra e Cleve e Langlet in Svezia scoprirono indipendentemente l'elio in un minerale radioattivo. Le ricerche di Ramsay e Travers rivelarono ben presto altri tre gas, neon, krypton e xenon, che, poiché non mostrano quasi nessuna tendenza ad unirsi con altri elementi, sono classificati con argon ed elio nella famiglia aristocratica dei gas nobili.

https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1904/

The Nobel Prize in Chemistry 1904 was awarded to Sir **William Ramsay**

«In recognition of his services in the discovery of the inert gaseous elements in air, and his determination of their place in the periodic system».

William Ramsay
(1852 – 1916)



Award Ceremony Speech

Presentation Speech by Professor J.E. Cederblom, President of **the Royal Swedish Academy of Sciences**, on December 10, 1904

«...Non solo è stato possibile isolare i nuovi elementi, ma anche studiarne le peculiarità con un'accuratezza che ha permesso di determinare il loro posto nel sistema periodico degli elementi. È stato dimostrato che i cinque nuovi gas, o "gas nobili" come vengono spesso chiamati, formano una famiglia naturale di elementi che, in assenza di polarità elettrica, sono assai differenti da tutti gli elementi precedentemente noti, riempiendo il vuoto nel sistema periodico sinora esistente tra gli alogeni altamente negativi e i metalli alcalini altamente positivi».

British Association for the Advancement of
Science.

TORONTO, 1897.

A D D R E S S

TO THE

C H E M I C A L S E C T I O N

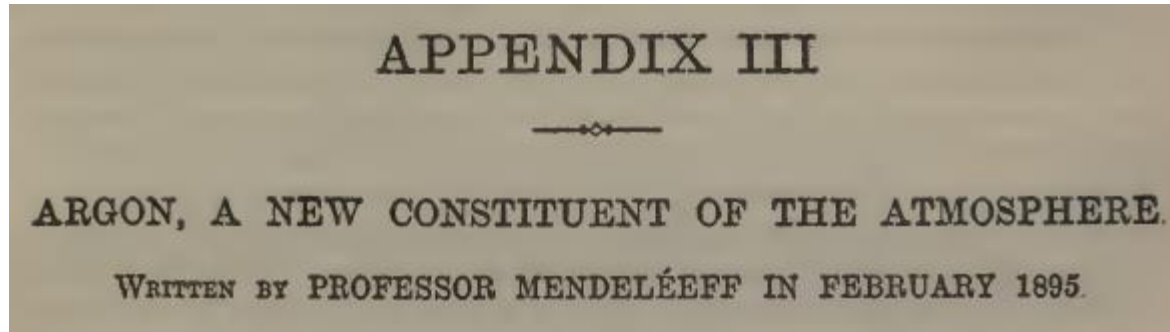
BY

PROFESSOR WILLIAM RAMSAY, Ph.D., LL.D., Sc.D., F.R.S.

PRESIDENT OF THE SECTION.

La scoperta dell'Argon sollevò immediatamente la curiosità di Lord Rayleigh e mia riguardo alla sua posizione nella tavola periodica. Con una densità di circa 20, se fosse un gas biatomico, come l'ossigeno e l'azoto, seguirebbe il fluoro; e la nostra prima idea era che l'argon era probabilmente una miscela di tre gas, che possedevano quasi gli stessi pesi atomici, come ferro, cobalto e nichel. In effetti, in base a questa supposizione suggerimmo come nomi, con pregiudizio patriottico, Anglium, Scotium e Hibernium! Ma quando il rapporto dei suoi calori specifici, almeno a nostro avviso, dimostrò inequivocabilmente che era molecolarmente monatomico, e non biatomico, diventava necessario postulare che il suo peso atomico fosse 40, e non 20, e che seguisse il cloro nella tavola atomica e non il fluoro. Ma qui sorgeva una difficoltà. Il peso atomico del cloro è 35,5 e quello del potassio, l'elemento successivo in ordine nella tabella, è 39,1; se quello dell'argon era 40, seguiva quello del potassio e non lo precedeva, come ci saremmo aspettati.

da
Mendeleev, Dmitrii Ivanovich (1901). *Principles of Chemistry*. New York: Collier.



Mi sembra più semplice ipotizzare che l'argon abbia formula N_3 , soprattutto perché l'argon è presente con l'azoto e lo accompagna, e, di fatto, nessuna delle proprietà osservate dell'argon è in contraddizione con questa ipotesi.

Queste osservazioni furono scritte da me all'inizio del febbraio 1895 e alla fine di quel mese ricevetti una lettera, datata 25 febbraio, dal professor Ramsay che mi informava che la classificazione periodica corrispondeva interamente al peso atomico dell'argon, e forniva persino una nuova prova della legge periodica, a giudicare dalle ricerche dei miei amici inglesi. Ma in che cosa consistevano queste ricerche e in che modo si ricavasse l'accordo sopra detto tra il peso atomico dell'argon e il sistema periodico, non era indicato nella lettera.

Sistema periodico e modelli atomici.

A partire dalla scoperta dell'elettrone da parte di J. J. Thomson chimici e fisici si cimentarono col problema di postulare la struttura dell'atomo. Senza entrare in dettagli è tuttavia importante sottolineare come anche i primi modelli proposti furono sempre condizionati dalla loro capacità di adattarsi alle proprietà degli elementi e alla loro organizzazione nella tavola periodica.

Nel 1904 lo stesso Thomson propose ed articolò un suo precedente modello di struttura descrivendolo come segue (J.J. Thomson, "On the Structure of the Atom...", *Phil. Mag.*, 1904, (6) 7, 237-265):

"L'opinione che gli atomi degli elementi consistono di un certo numero di corpuscoli elettrificati negativamente racchiusi in una sfera di elettrificazione positiva uniforme, suggerisce, fra i diversi ed interessanti problemi matematici, quello discusso in questo articolo, del moto di un anello di n particelle elettrificate negativamente posto all'interno di una sfera elettrificata uniformemente". Più oltre egli precisava la sua struttura.

In essa, affermava Thomson, “*i corpuscoli sono disposti in una serie di anelli paralleli, il numero dei corpuscoli in un anello varia dall’uno all’altro e ciascun corpuscolo viaggia ad alta velocità lungo la circonferenza dell’anello in cui è posto*”. Lo scopo esplicito era di mostrare che “*le proprietà assegnate all’atomo da questa struttura ad anelli sono in molti aspetti analoghe a quelle possedute dagli atomi degli elementi chimici, e che in particolare le proprietà dell’atomo dipenderanno dal peso atomico in modo molto analogo a quello espresso dalla legge periodica*”.

Anche il ben noto modello di Bohr del 1913 con cui concludiamo questo breve accenno alle prime ipotesi sulla struttura dell’atomo si basò consistentemente ed esplicitamente sulle conoscenze chimiche delle proprietà degli elementi e del loro andamento periodico.

Leggiamo infatti alcuni passi di uno degli articoli con cui egli nel 1913 presentò il suo modello (N. Bohr, “On the Constitution of Atom and Molecules”, *Phil. Mag.*, 1913, (6) 26, 476-502). L’articolo iniziava così: “*Seguendo la teoria di Rutherford, noi assumeremo che gli atomi degli elementi consistono di un nucleo positivo carico circondato da uno sciame di elettroni.... Tenendo conto delle piccole dimensioni del nucleo la sua struttura interna non influenzerà la costituzione dello sciame di elettroni e di conseguenza non avrà importanza per le proprietà fisiche e chimiche dell’atomo.*

Dagli esperimenti sulla dispersione dei raggi α , Rutherford ha trovato una carica elettrica nel nucleo pari all'incirca alla metà del peso atomico.... Le evidenze sperimentali sin qui raccolte supporta l'ipotesi che l'effettivo numero di elettroni in un atomo neutro è uguale al numero che indica la posizione del corrispondente elemento nella serie degli elementi del sistema periodico [N.B. Questa coincidenza tra numero di elettroni e numero atomico verrà confermata alcuni mesi dopo dai dati di Moseley]. Per esempio l'ossigeno che è l'ottavo elemento della serie ha otto elettroni ed un nucleo che porta otto cariche positive”.

Dopo aver quindi dato i dettagli fisico-matematici del suo modello, Bohr si pose quindi il problema di trovare la possibile disposizione degli elettroni intorno al nucleo, immaginandoli su anelli coassiali ruotanti. Dopo una decina di pagine di calcoli, egli tuttavia ammise: “*Tutto ciò non è in molti casi sufficiente a determinare completamente la costituzione del sistema... Tuttavia facendo uso della conoscenza delle proprietà degli elementi corrispondenti, si tenterà di ottenere delle indicazioni su quali configurazioni degli elettroni si verificano negli atomi*”. Per fare un esempio nel caso del litio il calcolo di Bohr avrebbe portato ad una configurazione di 3 elettroni nella stessa orbita, ma sulla base delle considerazioni chimiche Bohr scelse la configurazione 3(2,1).

Dopo i primi quattro elementi Bohr affrontò il problema degli atomi più complessi facendo pieno uso delle conoscenze chimiche per orientarsi nell'intrico fisico-matematico delle molteplici configurazioni possibili.

Le sue scelte per i primi 24 elementi furono le seguenti:

1(1)	9(4,4,1)	17(8,4,4,1)
2(2)	10(8,2)	18(8,8,2)
3(2,1)	11(8,2,1)	19(8,8,2,1)
4(2,2)	12(8,2,2)	20(8,8,2,2)
5(2,3)	13(8,2,3)	21(8,8,2,3)
6(2,4)	14(8,2,4)	22(8,8,2,4)
7(4,3)	15(8,4,3)	23(8,8,4,3)
8(4,2,2)	16(8,4,2,2)	24(8,8,4,2,2)

La premessa di Bohr a tale tabella fu: *“Non discuteremo ulteriormente l'intricata questione dell'arrangiamento degli elettroni nell'anello esterno. Nello schema dato il numero di elettroni in questo anello è posto arbitrariamente uguale alla valenza normale dell'elemento corrispondente; cioè per gli elementi elettronegativi ed elettropositivi rispettivamente, il numero di atomi di idrogeno è due volte il numero degli atomi di ossigeno con cui si combina un atomo dell'elemento”*.

Più oltre Bohr si spinse ad esaminare gli elementi nel fondo del sistema periodico: ***“Il fatto che il periodo delle proprietà chimiche degli elementi dopo il gruppo del ferro non è più 8 ma 18, suggerisce che gli elementi di peso atomico maggiore contengano una configurazione ricorrente di 18 elettroni negli anelli interni”***.

Possiamo da questi pochi accenni capire come, almeno nella sua prima formulazione, il modello di Bohr non fu una costruzione indipendente su basi fisico-matematiche ma si basò fortemente sulle conoscenze chimiche acquisite.

Chiudiamo con qualche informazione in più su H. Moseley (Weymouth, 23 novembre 1887 – Gallipoli, 10 agosto 1915). Questi fu un fisico britannico. Studiò a Eton e nel 1906 entrò al Trinity College di Oxford dove conseguì la laurea in fisica nel 1910. Subito dopo entrò a far parte del gruppo di ricerca di Rutherford a Manchester fino al 1913.

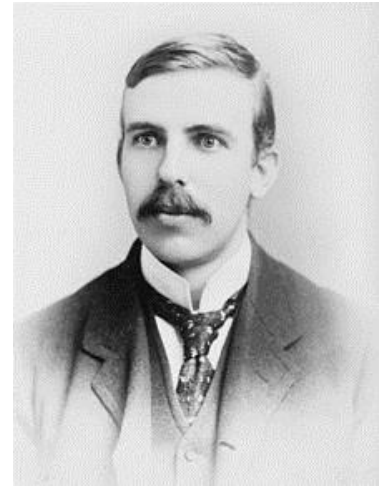
Attraverso sperimentazioni nel campo della spettroscopia a raggi X, proprio in quell'anno pubblicò i risultati delle sue ricerche in cui giungeva alla conclusione che le frequenze dei raggi emessi da ciascun elemento variano proporzionalmente al numero d'ordine (atomico) dell'elemento stesso (legge di Moseley).

Con la sua scoperta fu possibile concludere che non era il peso atomico ad incidere sulla legge periodica di Mendeleev bensì il numero atomico su cui si basa la tavola periodica degli elementi attuale.

da E. Rutherford, *The Structure of the Atom*, *Nature* (1913) 92, pag. 423

Il suggerimento originale di van der Broek che la carica sul nucleo sia uguale al numero atomico e non alla metà del peso atomico mi sembra molto promettente. Questa idea è già stata usata da Bohr nella sua teoria sulla costituzione degli atomi. Le prove più forti e convincenti a supporto di questa ipotesi si troveranno in un articolo di Moseley sul «Philosophical Magazine» di questo mese. Egli mostra che la frequenza delle radiazioni X per un gran numero di elementi può essere spiegata semplicemente se il numero di cariche unitarie sul nucleo è uguale al numero atomico. Sembrerebbe che la carica sul nucleo sia la costante fondamentale che determina le proprietà fisiche e chimiche dell'atomo, mentre il peso atomico, sebbene segua approssimativamente l'ordine della carica del nucleo, è probabilmente una funzione complicata di quest'ultimo a seconda della struttura dettagliata del nucleo stesso.

E. RUTHERFORD. Manchester, 6 dicembre 1913.



Ernest Rutherford
(1871 – 1937)



Henry Moseley
(1887 – 1915)

High-Frequency Spectra of the Elements.

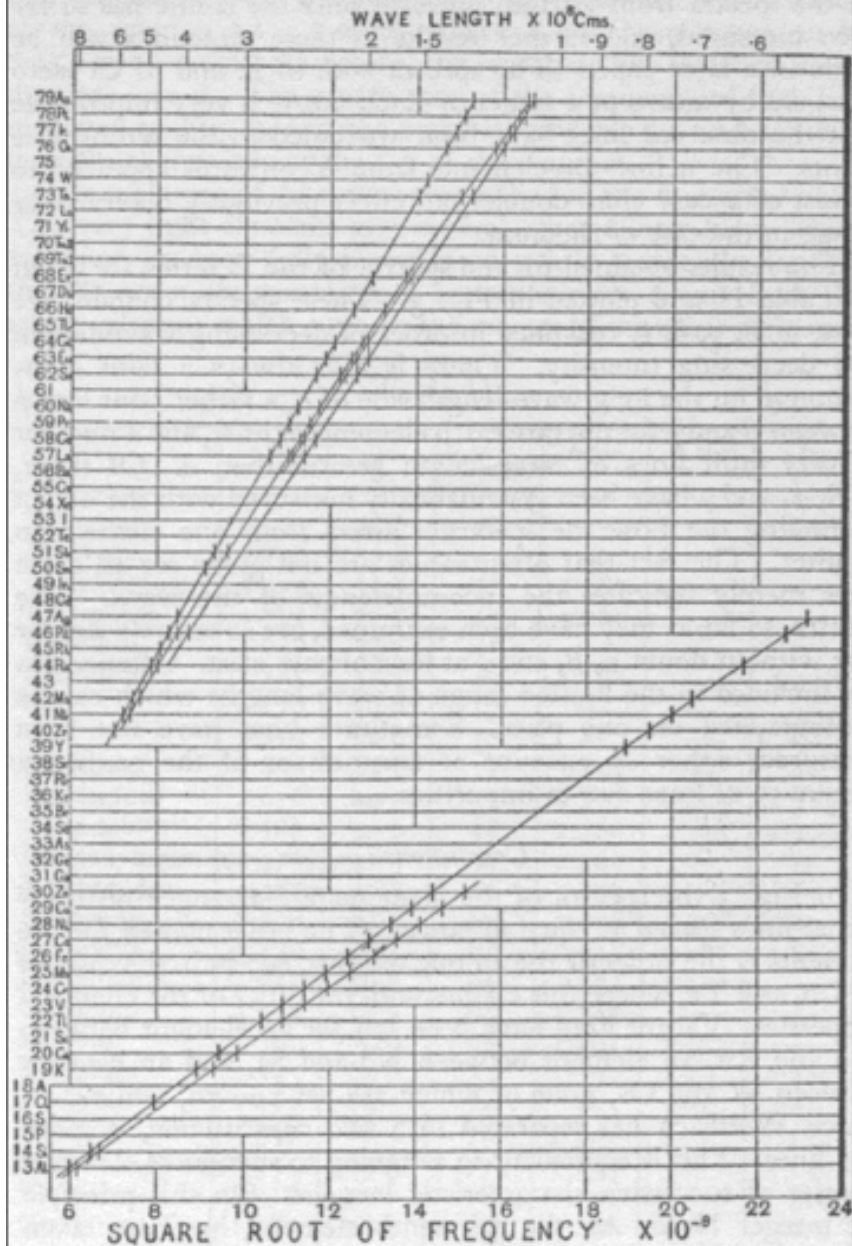


Fig. 3.

Con la prima guerra mondiale, Moseley, nel frattempo andato in Australia, ritornò in patria. Partecipò alla fallimentare spedizione inglese in Turchia e venne ucciso nella battaglia di Gallipoli nel 1915.

Qui a fianco riproduciamo il diagramma pubblicato da Moseley nel 1914, che mostra la relazione lineare tra il numero atomico di un atomo e la radice quadrata della frequenza delle radiazioni emesse. In esso si notano le vacanze per tre elementi: tra Mo e Ru (43), tra Nd e Sm (61) e tra W e Os (75).