
ITALO BELLUCCI

IL FONDAMENTALE CONTRIBUTO DI AUGUSTO PICCINI AL SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI CHIMICI (*)

AUGUSTO PICCINI (1), acuto ingegno toscano, laureatosi in chimica a Padova nel 1876, entrò nel 1880 a far parte del brillante stuolo di giovani assistenti, fra i quali CIAMICIAN e NASINI, che in Roma faceva allora corona a CANNIZZARO, nello storico Istituto Chimico di via Panisperna. Quivi rimase fino al 1885, nel quale anno, appena trentenne, assunse per concorso l'insegnamento della chimica generale nell'Università di Catania, donde passò dal 1887 al 1892 a quello della Chimica docimastica nella Scuola degli Ingegneri di Roma ed infine a quello di Chimica farmaceutica nell'Istituto superiore di Firenze, impartendo così nella sua carriera accademica, tre diversi insegnamenti, di chimica generale ed applicata, dimostrando anche dal lato didattico la versatilità del suo ingegno e la vastità della sua cultura.

PICCINI è stato il vero studioso della chimica inorganica, nel senso più ampio e completo della parola. Fin dall'inizio della sua produzione scientifica, Egli, primo in Italia, uno dei primi in Europa, rivolse le indagini al sistema periodico degli elementi chimici, pochi anni prima enunciato dal MENDELÈEFF, indagini dalle quali doveva raccogliere i più cospicui allori.

Intorno al 1880 le sorprendenti scoperte del Gallo e dello Scandio avevano dissipato quell'alone di diffidenza dal quale il sistema stesso era rimasto apaticamente circondato nei primi anni della sua vita e parvero conciliargli grande ammirazione. Ma, a lato del successo, nacque anche il desiderio della critica e contro tale sistema cominciarono a muo-

(*) Nota presentata dal Socio DOMENICO MAROTTA.

(1) Nato a San Miniato l'8 maggio 1854, morto a Firenze il 15 aprile 1905.

versi obiezioni, taluna delle quali, come quella cui ora accenneremo, imbroinata a grande apparenza di verità.

Al sistema periodico mancava in realtà un criterio esatto per giudicare di una questione che aveva nei suoi riguardi la massima e fondamentale importanza, quella cioè degli ossidi limiti degli elementi, che, dopo il peso atomico, ne rappresentavano e ne rappresentano tuttora la caratteristica dominante. Si rilevava infatti che la forma limite di ossidazione veniva scelta ad arbitrio, dato che per fissarla non si consideravano sempre gli ossidi superiori. Così ad esempio, nel caso del bario, questo elemento, oltre l'ossido BaO_2 , il quale indica la forma limite del suo gruppo, dà pure l'ossido BaO . Secondo alcuni quest'ultimo, a somiglianza di altri biossidi (MnO_2 , PbO_2 , SnO_2 , ecc.), derivava anch'esso da un elemento tetravalente, e perciò la forma limite del gruppo del bario doveva essere MO_2 , forma che avrebbe sconvolto tutto il sistema.

Lo stesso MENDELÈJEFF, nel 1881, prendendo in esame queste gravi critiche, credette di averle eliminate, precisando che la forma limite dei singoli gruppi nel suo sistema doveva essere fissata con l'ossido superiore del tipo dell'acqua, capace di dare sali della stessa forma. Riportandosi perciò all'esempio del bario, siccome l'ossido BaO , non dà con gli acidi sali della forma BaX_2 , ma della forma BaX_4 , è soltanto l'ossido BaO quello che serve a determinare la forma limite ed a fissare la posizione di questo elemento nel sistema periodico. MENDELÈJEFF propose quindi di chiamare perossidi od ossidi extra-limiti tutti e soltanto quegli ossidi che sono più elevati degli ossidi superiori capaci di dare sali della stessa forma.

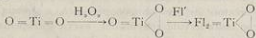
Nacque di conseguenza una lunga controversia sui perossidi che in tal modo venivano esclusi dal fissare quelle forme limiti sulle quali è imperniato il sistema periodico, controversia alla quale PICCINI prese parte attivissima, portandovi un alto contributo sperimentale ed uno non meno importante di ragionamenti logici e deduzioni stringenti. Egli difatti intravide subito che in tal modo il grave problema non era risolto, poichè quella indicata da MENDELÈJEFF ed ora ricordata non rappresentava una vera, sicura differenziazione fra ossidi e perossidi, ossia tra forme limiti ed extra-limiti.

Circa la capacità o meno dei perossidi di dare derivati salini della stessa forma, esistevano in realtà a quei tempi soltanto le seguenti limitatissime e vaghe notizie.

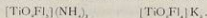
Il FAIRLEY nel 1877 per azione degli alcali sul perossido di uranio U_2O_5 , aveva ottenuto dei composti da lui chiamati peruranati.

non escludendo che potesse trattarsi di perossidi doppi; BERTHELOT nel 1878, agendo con barite sul perossido di zolfo S_2O_8 , aveva preparato un sale facilmente decomponibile con sviluppo di ossigeno, da lui ritenuto persolfato baritico.

Prendendo lo spunto da questa scarsissima letteratura e ponendo il problema su basi sperimentali, PICCINI iniziò le sue ricerche con le quali giunse a dimostrare erronea la supposizione prospettata da MENDÈLEJEFF secondo la quale i perossidi non erano capaci di dare derivati salini della stessa forma, ossia di generare persali. Allo scopo di raggiungere un migliore risultato nella scabrosa preparazione di questi, molti dei quali facilmente decomponibili, PICCINI ideò e seguì una via nuova e cioè, senza alterarne il tipo, riuscì a stabilizzare l'aggruppamento dei singoli perossidi da lui presi in esame, sostituendo parzialmente l'ossigeno con un altro elemento, dando per ciò, con finissimo intuito, la preferenza al fluoro. Egli aveva già dimostrato che con acqua ossigenata si può trasformare il biossido di titanio TiO_2 , sciolto in acido solforico, nel perossido TiO_3 ; neutralizzando quindi con ammoniaca la soluzione solforica di questo ed aggiungendovi fluoruro ammonico ottenne un bel composto giallo, cristallino, corrispondente alla formula $TiO_2F_2 \cdot 3NH_4F$, nella quale figura l'aggruppamento TiO_2F_2 , ossia quello del perossido TiO_3 nel quale un atomo di ossigeno è stato sostituito da due atomi di fluoro. Da questo sale ammonico, per doppio scambio con cloruro potassico, ottenne $TiO_2F_2 \cdot 2Kf$. PICCINI dimostrò che questi due composti ossifluorati del titanio, da lui ottenuti, davano nettamente le reazioni caratteristiche dell'acqua ossigenata, rivelando così che i due atomi di ossigeno sono in essi contenuti in quello stato di accoppiamento caratteristico in cui si trovano nell'acqua ossigenata. Assegnando a questa la costituzione $HO-OH$, la formazione del fluoperossido TiO_2F_2 a partire dal TiO_2 , realizzata da PICCINI, può così schematicamente rappresentarsi:



Egli mise anche in evidenza che il composto $TiO_2F_2 \cdot 3NH_4F$ dà cristalli misti con il fluozirconato $ZrF_6 \cdot 3NH_4F$, contenente lo stesso numero di atomi, onde per la loro genesi e comportamento chimico nessuna riserva poteva aversi nel considerare questi composti titanici come fluopersali e precisamente come fluossipertitanati:



PICCINI estese, insieme con G. GIORGIS, ricerche analoghe al molibdeno, tungsteno, niobio e tantalio, da ognuno dei quali parimenti ottenne fluossipersali. I lavori successivi di MUTHMANN, di MELIKOFF, di PISSARJEWSKI, con i quali furono preparati numerosi persali (pertitanati, perniobati, permolibdati, ecc.); non fecero che allargare e confermare splendidamente quanto il PICCINI aveva sostenuto fin dal 1882 e cioè la capacità che hanno i perossidi di essere salificabili, conservando la loro forma di ossidazione. Veniva con ciò a perdere ogni valore la ricordata differenziazione proposta dal MENDELÈJEFF, basata per l'appunto sulla mancanza di tale capacità.

Malgrado la chiara evidenza di questi risultati sperimentali ottenuti dal nostro chimico, il MENDELÈJEFF seguì ancora per parecchi anni a sostenere le sue vedute in proposito, finchè nell'ultima edizione (1895) dei suoi celebri *Principi di Chimica*, giunse ad ammettere che anche i perossidi possono, come gli altri ossidi, generare derivati salini; ma delimitò questa ammissione, ritenendo lo studio delle loro reazioni (sono le sue parole) «non sufficiente ancora a generalizzazioni riguardanti il sistema periodico». Prospettò infatti il dubbio che nei molti casi in cui si conoscono soltanto perossidi idrati poteva trattarsi di una combinazione dell'ossido limite con l'acqua ossigenata ed avanzò di conseguenza la supposizione che i fluossipersali ottenuti e descritti dal PICCINI non fossero altro che fluossisali normali combinati con acqua ossigenata invece che con acqua. Così, ad esempio, il fluossipermolibdato potassico $\text{MoO}_2\text{F}_6, 2\text{KFl} + \text{H}_2\text{O}$ non sarebbe stato altro che l'ordinario fluossimolibdato contenente acqua ossigenata, per così dire, di cristallizzazione e cioè $\text{MoO}_2\text{F}_6, 2\text{KFl} + \text{H}_2\text{O}_2$.

Avvenne in tal modo il caso strano, non nuovo purtroppo nella storia delle scienze, per cui il PICCINI fu portato a controbattere obiezioni, apparentemente ingegnose, che gli erano state rivolte proprio dallo stesso creatore di quel sistema periodico, a strenua difesa del quale Egli, con tanta fervida convinzione, aveva sperimentato sui perossidi. Senza menomamente deflettere da quel senso di profonda e rispettosa ammirazione che nutriva verso il grande scienziato russo, facilmente e con la consueta abilità raggiunse lo scopo desiderato.

PICCINI mostrò anzitutto che il comportamento del fluossipermolibdato ammonico $\text{MoO}_2\text{F}_6, 2\text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ di fronte al calore non era punto d'accordo con la su ricordata ipotesi del MENDELÈJEFF, poichè questo sale perde a 100° tutta l'acqua, lasciando un residuo giallo avente

la composizione $\text{MoO}_3\text{F}_4, 2\text{KFl}$; solo a temperatura più elevata comincia ad eliminare ossigeno, finché a 150° , divenendo perfettamente bianco, si trasforma in $\text{MoO}_3\text{F}_4, 2\text{KFl}$.

Con analisi concordantissime, eseguite con metodi molto rigorosi. Egli dimostrò che anche i fluossipersali potassici del tungsteno, niobio e tantalio perdono l'acqua a 100° e soltanto a temperature più elevate l'ossigeno. Inoltre pose nel giusto rilievo una circostanza che decisamente risolveva e troncava la controversia e cioè che i fluossipertitanati $\text{TiO}_2\text{F}_4, 3\text{NH}_4\text{Fl}$ e $\text{TiO}_2\text{F}_4, 2\text{KFl}$, nonché il fluossipermolibdato $\text{MoO}_3\text{F}_4, 3\text{NH}_4\text{Fl}$ cristallizzano senza acqua e pure danno le reazioni caratteristiche dei perossidi, ossia quelle dell'acqua ossigenata.

Di fronte alla chiara e lampante evidenza di questi fatti rimaneva definitivamente provato che gli ossidi corrispondenti all'acqua ossigenata possono anche essi, come quelli corrispondenti all'acqua, originare dei veri sali.

Eliminato, perché inesistente, questo carattere differenziale dei perossidi, rimaneva peraltro inalterato, nella sua entità, il fatto che i perossidi stessi non potevano essere considerati come manifestazione del vero grado di ossidazione dei rispettivi elementi, ma sebbene come forme extralimiti, delle quali non si poteva né si doveva tenere conto nei riguardi del sistema periodico. A confermare la giustezza di tale asserzione PICCINI mise anzitutto in evidenza le seguenti due considerazioni di indole generale.

In primo luogo rimarcò che per numerosi elementi aventi carattere metallico, con l'accumularsi dell'ossigeno nei relativi ossidi del tipo acqua, venendo meno la funzione basica, compare e si fa più netta quella acida. Così il protossido di manganese è base energica, il triossido e tanto più l'eptossido sono anidridi acide; così per il cromo, così per il ferro, ecc. Nel caso dei perossidi il comportamento è ben diverso: così ad esempio TiO_2 è meno acido di TiO_3 , il perossido azzurro del cromo meno di CrO_2 ed anche nel gruppo dei metalloidi si ha che S_2O_2 ha carattere meno acido di SO_2 .

In secondo luogo rilevò che i perossidi per molti elementi non sono conosciuti, ma anche se ciò non fosse e per ciascuno degli elementi noti esistesse un perossido della forma RX^{2n+} (essendo RX^n la forma superiore che l'elemento assume nei suoi composti del tipo acqua), prendendoli in considerazione, agli effetti del sistema periodico, saremmo costretti ad innalzare di due unità i limiti di combinazione per tutti i gruppi e ad elevare ad RX^n quello del gruppo VIII, ciò che porterebbe a disco-

noscere la vera essenza del sistema periodico, quale essa ci appare mirabilmente rinforzata alla fulgida luce delle moderne conoscenze. Questo ultimo rilievo basta di per sé solo ad escludere che i perossidi possano rappresentare genuine forme di ossidazione, come era stato invece ammesso da *BLOMSTRAND* e da molti altri quando non si aveva ancora la guida preziosa del sistema periodico.

Praticamente, basandosi cioè su dati sperimentali, occorre per di stabilire per i perossidi qualche reazione specifica che permettesse con sicurezza di caratterizzarli. Per l'acqua ossigenata e quindi per i perossidi erano già note due sensibili reazioni colorate, basate, quella di *BARRESWILL* (1863) sulla formazione dell'acido perchromico azzurro e quella, ripresa in esame dello stesso *PICCINI* (1883), sulla formazione del perossido giallo di titanio. A complemento di queste due reazioni colorate, talora, specialmente la prima, ostacolate da processi secondari, il *PICCINI* pose in rilievo che tutti i perossidi hanno la proprietà di ridurre in soluzione acida il permanganato potassico od altri composti ricchi di ossigeno (MnO_4 , PbO_4), riducendosi essi stessi, con mutuo svolgimento di ossigeno. Egli indicava così una importantissima reazione differenziale che non è data da nessuno degli ossidi del tipo acqua ed in base alla quale l'identificazione di un perossido poteva compiersi rapidamente e con facilità.

A mostrare con un esempio l'alto valore che tale precisazione in taluni casi ha assunto e può assumere nei riguardi del sistema periodico è per noi italiani compito altrettanto doveroso quanto gradito ricordare un'interessante nota scientifica, redatta con fine perspicacia e pubblicata da *PICCINI* nel 1885 a proposito dell'ossido di didimio Di_2O_6 , allora scoperto da *BRAUNER*, il grande studioso delle terre rare. Egli rimarcò che quest'ossido sciolto negli acidi generava acqua ossigenata, riconoscibile con la reazione di *BARRESWILL* e per la riduzione del permanganato con sviluppo di ossigeno; l'ossido stesso aveva cioè nettamente i caratteri di un perossido. Dopo ampia discussione sull'argomento, *PICCINI* concluse che non vi era alcun motivo per collocare il didimio nel quinto gruppo del sistema periodico, come aveva proposto il *BRAUNER*, astrazione fatta dal suo peso atomico, sulla stabilità del quale la storia dei due ultimi anni (1883-84) non ci rassicurava gran fatto. Così letteralmente si esprimeva il nostro inorganico. Malgrado ciò la proposta di *BRAUNER* fu accolta da *MENDELÈJEFF* che, nella quarta e quinta edizione del suo Trattato, collocò il didimio nel quinto gruppo; nella sesta edizione

lo manteneva ancora in tale gruppo, ma con un punto interrogativo. Gli studi successivi del CLÈVE, dell'ÀVER VON WELSBACH e di altri dimostrarono che la conclusione del PICCINI, da questi avanzata e poi sostenuta con alto, fiducioso intuito, anche di fronte alle grandi autorità di BRAUNER e di MENDELÈJEFF, era pienamente giustificata, poichè da tali studi risultò che il didimio era un miscuglio di elementi e quindi come tale non poteva trovare posto in nessuno dei gruppi del sistema periodico.

Precisato in tal modo il concetto di forma limite, venne per merito del PICCINI chiarito uno dei punti fondamentali ed ancora inesplorato del sistema periodico.

Ma non si fermò qui l'opera illuminatrice da Esso apportata a tale sistema. Il valore assunto da tutto l'insieme della sua opera non può essere meglio posto in evidenza che riferendo qui sotto le stesse parole con le quali ebbe ad esprimersi un nostro grande chimico ed altrettanto grande didatta, il prof. CIAMICIAN, in una magistrale, affettuosa necrologia pronunciata nel 1907 a Firenze, nel secondo anniversario della morte di PICCINI, inaugurandosi alla memoria di questi un ricordo in bronzo, in quel piccolo, modestissimo Istituto di chimica farmaceutica, situato allora in Via Laura, dal quale è pure scaturito tanto ed imperituro contributo alla chimica italiana.

« La chimica inorganica presenta delle difficoltà che molti non avvertono nemmeno; è tutto un campo di studi ancora sconnesso, senza leggi sufficienti per poterlo dominare. Soltanto chi lo ha percorso in tutti i sensi e ne conosce le parti meno battute, i punti pericolosi, quelli dove si scivola e si affonda, può assumere il difficile compito di fare da guida ed insegnarne ad altri la topografia. In questo fu maestro insuperato uno solo dopo BERZELIUS, il MENDELÈJEFF e l'opera sua non fu compiutamente compresa forse da nessuno meglio che dal nostro PICCINI.

« Egli aveva fatto dell'opera del sommo autore russo uno studio approfondito e se ne era immedesimato tanto da diventarne il principale sostenitore ed interprete, in un'epoca in cui quest'opera era spesso mal compresa o misconosciuta. Giacchè il valore della concezione mendeleeffiana non consiste soltanto nella classificazione degli elementi in gruppi e periodi, come molti mostrano di credere, ma nelle relazioni per cui il sistema collega tutti i corpi semplici fra di loro, facendone comprendere ed al caso prevedere le proprietà. Dai più si intendono solamente per così dire, le esteriorità del sistema; per penetrarne lo spirito occorrono appunto quella fine intuizione e quella universalità di parti-

colareggiate cognizioni sperimentali che il MENDELEJEFF possedeva in alto grado e che il nostro PICCINI, emulava con fortuna ».

Parole, queste di GIACOMO CIAMICIAN, palpitanti tuttora di alta verità.

Il PICCINI infatti, con altro ordine di ricerche, giunse a porre in rilievo numerose relazioni fra elementi di gruppi diversi, riuscendo ad afferma e forme labili, del tutto impreviste e della maggiore importanza per l'ulteriore sviluppo del sistema periodico.

Basti ricordare gli allumi di titanio, vanadio, rodio, iridio (quest'ultimo ottenuto dal suo assistente L. MARINO) che furono una sorpresa nella storia chimica di questi elementi e che PICCINI riuscì a preparare, rivelandosi sperimentatore ed analista abilissimo. Con queste ricerche sugli allumi, su quei composti cioè che rappresentano una tipica manifestazione della trivalenza di un metallo, e con altre consimili. Egli riuscì per l'appunto a porre in rilievo ed accumulare quelle parziali analogie che un elemento può assumere con molti altri, anche di gruppi diversi, quando si considerino le forme simili di combinazione.

Rimanendo come affascinato dall'alto suo significato, PICCINI meditò e sperimentò sul sistema periodico per un quarto di secolo. Morto nel 1905, a soli 51 anni, fu precocemente strappato da quegli studi nei quali aveva già raccolto frutti importantissimi, ma che, si può ben dire, non erano che una lenta preparazione ad altri che ancora Egli avrebbe potuto certamente compiere, raggiungendo mèta sempre più alte.

La Sua produzione scientifica ha avuto ampio riconoscimento anche al di fuori del nostro Paese ed a tale proposito va ricordato che Egli, insieme ai più illustri chimici esteri, fu uno dei fondatori della « *Zeitschrift für anorganische Chemie* », periodico tuttora fra i più importanti e diffusi.

Fra i molti ed alti apprezzamenti tributati alla Sua memoria dai chimici esteri basti ricordare quello del Prof. BRAUNER dell'Università di Praga, insigne cultore oltrechè delle terre rare anche della classifica di MENDELEJEFF, il quale, dopo essere stato per molti anni in amichevole corrispondenza scientifica con PICCINI, così scrisse nella morte immatura di questi « per me Egli non è solo il più grande chimico inorganico dell'Italia, ma uno dei più grandi del mondo ».

Il sistema periodico degli elementi va indubbiamente annoverato fra le eredità scientifiche più importanti lasciateci dal secolo scorso. Esso oggi ci appare sempre più illuminato nella sua intrinseca realtà

dalle mirabili scoperte moderne, fra le quali in primissima linea quella di MOSELEY, avvenuta, con una coincidenza impressionante, in quella stessa Università di Manchester, dalla quale DALTON, ai principi del secolo scorso, aveva lanciato al mondo chimico l'antichissima ipotesi atomica, da lui riesumata a nuova vita. Il sistema di MENDELÉJEFF-MOSELEY, come sarebbe oggi doveroso chiamarlo, è stato ed è tuttora non solo la chiave di volta di tutte le nostre concezioni atomistiche, ma l'ispiratore fecondo, inesauribile delle più svariate indagini sperimentali, la vera, preziosa guida nel complicato labirinto della chimica inorganica. Per noi Italiani non può quindi non essere motivo di alto e legittimo orgoglio ricordare anzitutto che è stata l'opera chiarificatrice del nostro CANNIZZARO e la conseguente correzione di molti pesi atomici quella che ha permesso a MENDELÉJEFF la creazione del sistema periodico e che è stata poi la feconda opera del nostro PICCINI, con le ricerche sulle forme extralimiti di ossidazione, quella che è giunta ad integrare il detto sistema, così come non era riuscito allo stesso MENDELÉJEFF, facendo sparire la vera, la grande obiezione di indole generale che lo attaccava e lo minava nella sua esistenza.

Ed anche oggi, dopo che ogni elemento ha risposto « presente » al magico appello sperimentale rivoltagli da MOSELEY, svelando con precisione fantastica l'ordine secondo il quale essi vanno disposti, anche oggi, dopo che in ogni casella del sistema periodico il numero atomico figura scritto in grassetto a lato del relativo simbolo elementare e sotto di questo, in carattere meno marcato, è relegato il vecchio peso atomico, che vi rimane ad indicare, per la maggior parte di essi, soltanto il peso di una miscela casuale di isotopi, comunque voluta dalla natura in tempi ultrageologici, anche oggi, dopo tanta bufera restauratrice, l'opera del nostro PICCINI appare per nulla scossa ed anzi ingrandita per la costante importanza dei suoi risultati. Se infatti dalle moderne scoperte è stato radicalmente modificato uno dei due criteri fondamentali che informano l'ordinamento del sistema periodico, quello cioè che concerne la natura della variabile indipendente alla quale risultano intimamente connesse la posizione e le proprietà degli elementi, è rimasto però non solo inalterato, ma brillantemente chiarito dalla attuale teoria elettronica della valenza, l'altro criterio che riguarda le forme limiti di combinazione degli elementi, quelle forme, a giusta salvaguardia delle quali, il nostro indimenticabile PICCINI dedicò intiera la sua breve vita di studioso e sperimentatore.