



Rendiconti

Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL

Memorie di Scienze Fisiche e Naturali

137° (2019), Vol. XLIII, Parte II, Tomo II, pp. 25-31

GIOVANNI FERRARIS*

Il contributo della cristallografia alla costruzione della Tavola periodica degli elementi

Abstract – Outside Russia the Periodic Table of Mendeleev was known through a two-page article, written in German, where reference to unspecified analogies among chemical elements is the only mention to the logical paths followed by the author. To reconstruct the roots of the discovery, other Mendeleev's works must be analyzed, such as his treatise *Principles of Chemistry*; there the author introduces the Table by a long and detailed discussion on the analogies between chemical elements, with emphasis on those that allow the formation of mixed crystals among their compounds (isomorphism). As confirmed in further articles, it turns out that isomorphism between compounds of different chemical elements was a crucial key to suggest Mendeleev arranging in order of increasing atomic weight the 63 cards on which he had reported the characteristics of the chemical elements then known.

Keywords: Isomorphism, Mixed crystals, Solid solutions, Periodic table of elements, Atomic weights.

Introduzione

L'era moderna della cristallografia può essere datata al 1784, quando R.J. Haüy (1743-1822) pubblicò il suo *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux* (Haüy 1784) ove è esposto un modello di struttura cristallina basato sulla ripetizione triperiodica di un poliedro di base; questo è denominato molecola integrante¹ e determina la morfologia dei cristalli. Lo stesso autore affinò il suo modello teorizzando che la molecola integrante sia costituita da ulteriori poliedri denominati molecole semplici responsabili della composizione chimica di ciascun composto cri-

* Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Torino, Via Valperga Caluso 35, 10125 Torino, Italy. E.mail: giovanni.ferraris@unito.it

¹ La molecola integrante era stata introdotta da Macquer (1766, pp. 55-56).

stallino (Haüy 1822, tabella 69). Il modello di Haüy discriminava chiaramente tra molecola e atomo, una distinzione che, sotto l'influenza della teoria atomica di J. Dalton (1766-1844) basata sul solo concetto di atomo (Dalton 1808), sarà accettata dalla maggioranza della comunità scientifica solo nell'ultima parte del secolo XIX. Questo ritardo comportò pure il misconoscimento del fondamentale contributo di A. Avogadro (1786-1856)², seguito da quello di A.M. Ampère (1785-1836), autori che, adottando idee e terminologia di Haüy, avevano spiegato (Avogadro 1811, Ampère 1814) i risultati pubblicati da J.L. Gay-Lussac (1778-1850) sui rapporti tra i volumi dei reagenti nelle combinazioni chimiche dei gas (Gay-Lussac 1809; cf. Ferraris 2019a).

I cristalli misti

Il modello strutturale di Haüy, seppur rivoluzionario, era incapace di spiegare varie proprietà dei materiali cristallini che il progredire della ricerca mise rapidamente in luce dopo la sua formulazione. Un ruolo determinante fu giocato dalla scoperta dei cristalli misti (soluzioni solide; isomorfismo con riferimento alla morfologia dei cristalli)³.

Le ricerche sulla cristallizzazione furono iniziate da N. Leblanc (1742-1806) (Leblanc 1802) e continuate da F.S. Beudant (1787-1850) (Beudant 1817, 1818). Entrambi i cristallografi, nei loro esperimenti, mettevano contemporaneamente in soluzione due o più sali di formula analoga (per esempio solfati di Fe, Cu, Zn) ed ottenevano cristalli con composizione mista, spiegabile o come sale doppio/triplo o come co-cristallizzazione di due/tre sali. Senza propendere per una delle due ipotesi, Beudant conìò il termine *mélanges cristallines* per questo tipo di prodotti, che invece W.H. Wollaston (1766-1828) sostenne essere soluzioni solide (Wollaston 1817).

Ormai i tempi erano maturi per un inequivocabile riconoscimento della co-cristallizzazione di due (o più) composti. Proseguendo le ricerche di Beudant, nel corso del 1818 E. Mitscherlich (1794-1863) studiò in laboratorio la cristallizzazione di vari sali con composizione chimica analoga, quali arseniati e fosfati, e fece tesoro dell'osservazione di cristalli naturali quali i carbonati. I risultati furono presentati nel 1819 all'Accademia delle Scienze di Berlino (Mitscherlich 1818-1819). In tale lavoro, sulla base di analisi cristallografiche e chimiche, Mitscherlich stabilì definitivamente ciò che gli autori prima citati avevano solo intravvisto: composti con formula chimica analoga che cristallizzano con la stessa morfologia possono co-cristallizzare a due a due e in qualche caso a tre a tre (per esempio, sali di ammonio e di potassio con sali di ferro). In una sua successiva nota redatta in francese (Mitscherlich 1822) l'autore definì il termine isomorfo nel modo seguente:

² Per le competenze cristallografiche di Avogadro si veda Ferraris (2013).

³ Per una analisi del ruolo primario dei cristallografi francesi nel XIX secolo si veda Mauskopf (1976).

«J'ai appelé *isomorphes* les élémens (sic) qui appartiennent à un même groupe, pour exprimer cette qualité des élémens avec un terme technique». Aggiunse poi: «La loi pour le rapport entre la composition chimique et la forme cristalline pourra maintenant être énoncée ainsi: le même nombre d'atomes combinés de la même manière produit la même forme cristalline; et la même forme cristalline est indépendante de la nature chimique des atomes, et n'est déterminée que par le nombre et la position relative des atomes».

Primi successi dell'isomorfismo: dai pesi atomici alla chiralità

Come messo in evidenza da un recente convegno (Ferraris e Oberti 2019, Ferraris 2019b), a duecento anni dalla loro scoperta i cristalli misti (soluzioni solide) ancora costituiscono un vivace argomento di ricerca sperimentale e teorica in molteplici settori disciplinari.

Un successo immediato fu l'ottenimento di una «moderna» tabella dei pesi atomici da parte di J. Berzelius (1779-1848) (Berzelius 1828), maestro di Mitscherlich. Infatti, la scoperta che alcuni composti sono in grado di formare cristalli misti – allorché abbiano, oltre che uguale morfologia cristallografica (isomorfismo), formule e comportamento chimico analoghi – suggerì all'allievo e al suo maestro che se due composti isomorfi, AR e BR, differiscono nella loro composizione chimica solo per la sostituzione dell'elemento A con l'elemento B si può ricavare il rapporto tra i pesi atomici di A e B tramite la seguente eguaglianza:

$$\begin{aligned} & (\text{Peso atomico di A})/(\text{Peso atomico di B}) = \\ & = (\text{Massa di A che si combina con R})/(\text{Massa di B che si combina con R}). \end{aligned}$$

Tra le successive fondamentali scoperte basate sul concetto di isomorfismo non si può qui non ricordare il contributo di L. Pasteur (1822-1895), il quale dimostrò che supposti cristalli misti di tartrati erano in realtà miscele racemiche di cristalli enantiomorfi (Pasteur 1848). L'esame ottico di tali cristalli fruttò la scoperta della polarizzazione circolare nei cristalli che lo stesso autore, seguendo un'idea di A. Fresnel (1788-1827) (Fresnel 1824), ipotizzò essere causata da un impacchettamento elicoidale (destrorso o sinistrorso) di gruppi (molecole) nella struttura cristallina. Inoltre, basandosi su osservazioni di J. Biot (1774-1862) riguardo l'assenza di polarizzazione circolare nel quarzo fuso (Biot 1839), Pasteur concluse che un composto cristallino otticamente attivo conserva tale proprietà in soluzione solo se essa è determinata dalla disposizione spaziale di un gruppo di atomi che si mantiene integro al collasso della struttura cristallina.

La spiegazione teorica proposta da Pasteur insieme alla sua introduzione dei concetti di isomeria e di chiralità costituirono un ulteriore passo verso la distinzione fra atomi e molecole. L'evidenza sperimentale sarà acquisita solo in seguito alla determinazione di strutture cristalline resa possibile dalla scoperta della diffrazione dei raggi X fatta da M. von Laue (1879-1960) (Friedrich, Knipping, Laue 1912; Ferraris 2016; Mottana, Ferraris, Brunori 2013).

La Tavola periodica di Mendeleev fuori dalla Russia

D.I. Mendeleev (1834-1907) aveva conosciuto i maggiori scienziati europei nel corso di un suo soggiorno in Europa (1859-1861). Nel 1860 aveva partecipato al noto congresso di Karlsruhe incontrandovi S. Cannizzaro (1826-1910) le cui idee – anche in relazione alla rivalutazione dell’opera di Avogadro – ebbero grande importanza per l’elaborazione della Tavola periodica degli elementi.

Poco prima della presentazione dell’articolo in cui esponeva la sua Tavola (Mendeleev 1869a) presso la neonata Società Russa di Chimica (6 marzo 1869), Mendeleev informò della sua scoperta colleghi russi e europei. Ai primi inviò una pagina contenente la sola Tavola; ai secondi distribuì 50 copie di un breve estratto, redatto in francese, contenente la Tavola e intitolato *Essai d’une système des éléments d’après leur poids atomiques et fonctions chimiques*⁴. Da questi invii scaturì la pubblicazione della sola Tavola in *Journal für praktische Chemie* (Mendeleev 1869b) e di un estratto di 2 pagine in *Zeitschrift für Chemie* (Mendeleev 1869c). Nell’estratto la Tavola è preceduta dalla seguente succinta descrizione del risultato: «Se si dispongono in colonne gli elementi in ordine di peso atomico crescente in modo che le righe contengano elementi analoghi, questi pure disposti in funzione dell’aumentare del peso atomico, si ottiene la Tavola seguente». Alla Tavola fanno seguito otto conclusioni generali tra cui le seguenti (la numerazione è quella originale): «1. Gli elementi disposti secondo il loro peso atomico mostrano un cambiamento graduale delle loro proprietà. 5. Il valore del peso atomico determina le proprietà di un elemento. 6. La Tavola prevede la scoperta di numerosi nuovi elementi, per esempio gli analoghi di Si e Al con peso atomico compreso tra 65 e 75. 7. Alcuni pesi atomici devono essere corretti; per esempio, il peso atomico di Te non può essere 128, ma deve essere compreso tra 123-126».

Nelle due pagine niente è detto sui percorsi logici seguiti per costruire la Tavola, anche se si arguisce che l’analogia tra gli elementi fu una guida importante. Nel 1871, in un articolo (Mendeleev 1871) tradotto in tedesco nel 1872 e in francese nel 1879 (Mendeleev 1872, 1879), l’autore, forse conscio di essere stato ermetico nell’articolo in russo del 1869, chiarì le basi che l’avevano portato al risultato condensato nella Tavola. In realtà, tali basi erano già contenute nel suo ponderoso trattato *Principles of Chemistry* (Mendeleev 1868-1871)⁵, allora sconosciuto fuori dalla Russia, dove nel capitolo 15 egli introduce la Tavola con una discussione sulle proprietà degli elementi chimici da lui presi in esame e colloca al primo posto l’isomorfismo, già oggetto della sua dissertazione a chiusura degli studi universitari nel 1856.

⁴ L’immagine della bozza dell’estratto in francese è stata recentemente pubblicata (Pushcharovsky 2019) insieme a quella del foglietto in russo.

⁵ Il trattato fu tradotto dal russo in tedesco e in inglese solo nel 1891, quindi ebbe scarsa influenza nella diffusione della Tavola fuori dalla Russia (Jensen 2005, p. 11, dove però l’anno di prima traduzione è dato come 1895).

Il ruolo dell'isomorfismo

Le considerazioni espresse da Mendeleev nel capitolo 15 di *Principles of Chemistry* a proposito delle proprietà che lo guidarono nella formulazione della Tavola sono ben rappresentate dal seguente stralcio. «Tra le proprietà misurabili degli elementi chimici e dei loro composti vi sono le seguenti: (a) l'isomorfismo; (b) le relazioni tra i volumi di composti tra loro analoghi; (c) la composizione dei sali degli elementi; (d) le relazioni tra i pesi atomici». (...) «L'analogia è l'idea fondamentale che induce a elencare gli elementi chimici secondo i loro pesi atomici. Ne risulta così una periodicità delle loro proprietà». La seguente tabella viene quindi riportata come esempio:

F = 19	Cl = 35.5	Br = 80	I = 127
Na = 23	K = 39	Rb = 85	Cs = 133
Mg = 24	Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137

L'articolo del 1871 riprende le stesse argomentazioni e riporta esempi di utilizzazione dell'isomorfismo per correttamente posizionare elementi e correggere valori di pesi atomici riportati in letteratura. Illuminante appare il seguente ragionamento a proposito dell'uranio cui attribuisce il simbolo Ur^6 : «Les sels d'oxydule d'urane ne sont pas isomorphe avec les sels de magnésie, comme on pourrait s'y attendre en adoptant pour l'urane le poids atomique actuellement admis, et d'après lequel Ur serait analogue au fer».

Saggiamente Mendeleev considera che l'isomorfismo sia una prova certa di analogo comportamento chimico ma la sua assenza non vale ad escluderlo, come nei casi delle coppie Na. K e Be, Mg. Il motivo verrà chiarito solo dopo la determinazione sperimentale dei raggi ionici (Goldschmidt 1926a, 1926b) che permetterà di stabilire che composti simili possono dare estese soluzioni solide solo se i raggi ionici degli elementi vicarianti non differiscono per più del 15-20% (Zambonini 1923).

Nonostante le affermazioni di Mendeleev sopra riportate, il contributo dell'isomorfismo alla costruzione della Tavola periodica è stato ampiamente ignorato, presumibilmente perché lo storico rapporto tra cristallografia e scienze chimico-fisiche (cf. Ferraris 2019a) si allentò a datare dall'ultima parte del secolo XIX in seguito al delinarsi di nuovi indirizzi di ricerca per la chimica e la fisica. Tale contributo non è tuttavia sfuggito a storici della scienza, quali H.M. Leicester (1906-1991) che nel 1948 scriveva: «[Mendeleev] completed his studies in 1855 with a dissertation on isomorphism. The close similarity of the crystals of isomorphous compounds, and the obvious similarities of the elements which formed them, evidently stirred his imagination and remained in his mind, for he returned to this subject when he developed the periodic law. In his great textbook, «The Principles of Chemistry», he introduces his chapter on the periodic law with a long and detail-

⁶ Il testo francese di Mendeleev (1879) è stato rivisto dallo stesso autore.

led consideration of the topic of isomorphism, and from this proceeds to the deduction of the table itself. Such an approach is seldom used in modern discussion of the law» (Leicester 1948).

Conclusioni

A parte qualche polemica sulla priorità della scoperta (cf. Taddia 2019), la Tavola periodica di Mendeleev fu accolta dalla comunità scientifica in quanto permetteva un proficuo collegamento tra le proprietà degli elementi chimici. Presumibilmente, la sua affermata utilità non favorì un'analisi critica del percorso logico che aveva portato Mendeleev alla scoperta. Di conseguenza, il legame cruciale tra l'isomorfismo e l'intuizione di disporre gli elementi chimici in ordine crescente di peso atomico è di fatto passato inosservato, nonostante Mendeleev ne avesse scritto chiaramente nel suo trattato *Principles of Chemistry* e in articoli successivi a quello fondamentale del 1869. D'altronde, la comunità scientifica internazionale aveva conosciuto ed apprezzato la Tavola periodica degli elementi attraverso uno scarno estratto redatto in tedesco sulla base di una altrettanto scarna comunicazione che lo stesso Mendeleev aveva fatto ad una ristretta cerchia di colleghi occidentali.

BIBLIOGRAFIA

- Ampère A., 1814. Lettre de M. Ampère à M. le Comte Berthollet, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent, d'après le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées. *Annales de Chimie*, 90, 43-86.
- Avogadro A., 1811. Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons. *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire naturelle*, 73, 58-76.
- Berzelius J., 1828. Tables des poids atomistiques des corps simples et des leurs oxides, d'après les analyses les plus exactes et les plus récentes. *Annales de Chimie et de Physique*, 38, 426-432.
- Beudant F.S., 1817. Recherches tendantes à déterminer l'importance relative des formes cristallines et de la composition chimique dans la détermination des minérales. *Annales des Mines*, 2, 1-32.
- Beudant F.S., 1818. Recherches sur les causes qui déterminent les variations des formes cristallines d'une même substance minérale. *Annales des Mines*, 3, 239-274, 289-344.
- Biot J.B., 1839. Sur la cause physique qui produit le pouvoir rotatoire dans le quartz cristallisé. *Comptes Rendus*, 8, 683-691.
- Dalton J., 1808. A new system of chemical philosophy, part 1. Manchester.
- Ferraris G., 2013. Amedeo Avogadro e la cristallografia, in «A duecento anni dall'ipotesi di Avogadro». *Quaderni dell'Accademia delle Scienze di Torino*, 19, 41-52.
- Ferraris G., 2016. Max von Laue tra raggi X e cristalli. *Accademia delle Scienze di Torino, Memorie della Classe di Scienze Fisiche*, 40, 47-61.
- Ferraris G., 2019a. Early contributions of crystallography to the atomic theory of matter. *Substantia*, 3(1), 111-118.
- Ferraris G., 2019b. Cristalli misti: proficue idee sulla struttura della materia. *Quaderni dell'Accademia delle Scienze di Torino*, 30, 7-20.

- Ferraris G., Oberti R. (a cura di), 2019. 200 anni di cristalli misti. *Quaderni dell'Accademia delle Scienze di Torino*.
- Fresnel A., 1824. Considérations théoriques sur la polarisation de la lumière. *Bulletin des Sciences par la Société Philomathique de Paris*, 1824, 147-158.
- Friedrich W, Knipping P, Laue M., 1912. Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Sitzungsberichte der K. Bayerische Akademie der Wissenschaften, Mathematische-Physikalische Klasse*, 1912, 303-322.
- Gay-Lussac J.L., 1809. Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres. *Mémoires de la Société de physique et de chimie de la Société d'Arcueil*, 2, 207-234, 252-253.
- Goldschmidt V.M., 1926a. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII. Die Gesetze der Krystallochemie. *Det Kongelige Norske Videnskabers Selskab Skrifter*, 1926 (2), 1-117.
- Goldschmidt V.M., 1926b. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VIII. Untersuchungen über Bau und Eigenschaften von Krystallen. *Det Kongelige Norske Videnskabers Selskab Skrifte*, 1926 (8), 1-156.
- Haüy H., 1784. Essai d'une théorie sur la structure des cristaux. Parigi.
- Haüy H., 1822. *Traité de Cristallographie*. Parigi.
- Jensen B.J., 2005. Mendeleev on the periodic law. Selected writings, 1869-1905. Mineola (NY).
- Leblanc N., 1802. De la cristallotechnie, ou essai sur les phénomènes de la cristallisation. Parigi.
- Leicester H.M., 1948. Factors which led Mendeleev to the periodic law. *Chymia*, 1, 67-74.
- Macquer P.J., 1766. *Dictionnaire de chimie*. Parigi.
- Mauskopf S.H., 1976. Crystals and compounds - Molecular structure and composition in nineteenth-century French science. *The American Philosophical Society*, 66, 1-82.
- Mendeleev D.I., 1869a. The correlation between properties and atomic weights of the elements. *J. Russian Chemical Society*, 1, 60-77 (in russo).
- Mendeleev D.I., 1869b. Versuch eines Systems der Elemente nach ihren Atomgewichten und chemischen Funktionen. *Journal für praktische Chemie*, 106, p. 251.
- Mendeleev D.I., 1869c. Über die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten des Elements. *Zeitschrift für Chemie*, 12, 405-406.
- Mendeleev D.I., 1871. The natural system of the elements and its application for the evidence to the properties of undiscovered elements. *Journal of Russian Chemical Society*, 3, 25-56 (in russo).
- Mendeleev D.I., 1872. Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1872, Supplement 8, 133-229.
- Mendeleev D.I., 1879. La loi périodique des éléments chimique. *Le Moniteur*, XXL, 691-737.
- Mitscherlich E., 1818-1819. Über die Kristallisation der Salze in denen das Metall der Basis mit zwei Proportionen Sauerstoffe Verbunden ist. *Abhandlungen der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Berlin*, 1818-1819, 427-437.
- Mitscherlich E., 1822. Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les propriétés chimiques. II^{me} Mémoire sur les arsénates et les phosphates. *Annales de Chimie et de Physique*, XIX, 350-419.
- Mottana A., Ferraris G., Brunori M., 2013. The centennial of X-ray diffraction (1912-2012). Foreword. *Rendiconti Lincei Scienze fisiche e naturali*, 24 (Suppl. 1), S1-S5.
- Pasteur L., 1848. Sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens de la polarisation rotatoire. *Annales de Chimie et de Physique*, XXIV, 442-459.
- Pushcharovsky D., 2019. Dmitry I. Mendeleev and his time. *Substantia*, 3(1), 119-129.
- Taddia M., 2019. La classificazione degli elementi nella prima metà del secolo XIX. *La Chimica e l'Industria online*, III(4), 26-31.
- Wollaston W.H., 1817. Observations sur le Mémoire de M. Beudant relatif à la détermination des espèces minérales. *Annales de Chimie et de Physique*, 7, 393-404.
- Zambonini F. 1923. The isomorphism of albite and anorthite. *American Mineralogist*, 8, 81-85.