

# 150 anni della Tavola Periodica degli elementi, capolavoro della scienza e strumento della creatività (di A. Zecchina)

*(A cura di Adriano Zecchina, prof emerito di Chimica Fisica Università di Torino; Accademia Nazionale dei Lincei, Accademia delle Scienze di Torino)*

Nel 2019 ricorrono 150 anni della formulazione della Tavola Periodica degli Elementi, un capolavoro della scienza che le Nazioni Unite hanno inteso celebrare per dimostrare la centralità degli elementi chimici al fine di collegare e comprendere gli aspetti culturali, economici e politici della società globale. La formulazione di questa tavola da parte di Dmitrij Mendeleev è il risultato del contributo della scienza chimica dei secoli XVIII e XIX. La tavola odierna è ovviamente assai più ricca rispetto a quella inizialmente formulata poiché da allora molti altri elementi si sono aggiunti.

Questa tavola è per i chimici come la tavolozza per il pittore o le note per il musicista o le lettere dell'alfabeto per la comunicazione. Infatti, con gli elementi della tavola periodica, non solo la natura ha scritto il suo capolavoro che è il mondo visibile che ci circonda, fatto di una infinita varietà di materiali e molecole con i loro colori e molte altre proprietà, ma è anche lo strumento attraverso il quale l'uomo si è inserito a sua volta in questa creazione sintetizzando composti che la natura aveva dimenticato o non aveva avuto occasione di sintetizzare.

Si conferma così la mirabile intuizione di Leonardo secondo cui *"Dove la Natura finisce di produrre le sue specie, comincia l'uomo, in armonia con le leggi della Natura, a creare una infinità di altre specie"*.

La tavola periodica è quindi per sua natura strumento della creatività poiché non solo ha fornito gli strumenti per creare nuove specie (molti milioni tra molecole e materiali) ma, mettendo in luce la periodicità delle proprietà degli

elementi ha già, per citare un esempio, anticipato i risultati della meccanica quantistica.

Molecole e materiali hanno accompagnato sin dagli albori la storia dell'Homo Sapiens fornendogli un enorme numero di strumenti (inclusi i principi attivi della medicina tradizionale e i coloranti per la pittura) che sono serviti alla sua presa di coscienza come Homo, alla sua personale sopravvivenza e alla continuazione della specie.

Proprio per questo motivo nella tavola periodica è implicita la storia dell'umanità. È un dato di fatto che esaminando i progressi nella conoscenza e l'isolamento degli elementi, nella sintesi dei loro composti, nella crescente conoscenza della loro struttura e del loro valore strategico, si possono anche comprendere molti fenomeni politici ed economici che caratterizzano gli ultimi due secoli.

Lungo questa linea di ragionamento non si può non sottolineare il fatto come negli ultimi 150 anni (soprattutto nel Novecento), sia avvenuto un fenomeno che non ha precedenti cioè un impressionante aumento della popolazione che si avvia a raggiungere i 9-10 miliardi nel 2050 (come indica il grafico). Si tratta di un fenomeno di così enorme portata da richiedere una specifica riflessione.

Come è stato possibile nutrire un numero così ampio di uomini, fornire loro l'energia necessaria per creare un ambiente sufficientemente confortevole e favorire un esteso commercio intercontinentale senza il quale ogni progresso sarebbe stato più lento?

La risposta principale sta in quegli elementi della tavola periodica che sono stati funzionali allo sviluppo industriale e alla chimica della vita. Questi elementi e i minerali da cui possono essere ottenuti con tecniche chimico fisiche, devono essere denominati come "strategici". Essi non sono distribuiti uniformemente sul pianeta e quindi sono divenuti fonte di competizione e di guerre.

In verità questa competizione per i materiali strategici non è avvenuta solo negli ultimi due secoli. Infatti l'Homo Sapiens ha sempre combattuto anche

contro suoi simili per accaparrarsi i prodotti utili alla propria sopravvivenza (animali, cereali, acqua, minerali etc).

La differenza rispetto al passato è tuttavia enorme sia perché la competizione per le risorse negli ultimi 150 anni è divenuta globale, sia perché il numero di umani coinvolti ha raggiunto numeri impensabili inducendo parallelamente crescenti richieste e consumi; sia perché il bisogno di energia è cresciuto molto di più dell'aumento della popolazione; e infine perché le armi con cui si fanno le guerre fra gli stati hanno raggiunto livelli quantitativi e di pericolosità senza precedenti.

Cosa ha causato questa accelerazione dello sviluppo a partire da alcune zone temperate del pianeta: la scienza e la tecnologia o una diversa organizzazione dell'economia, o entrambe? Secondo un'idea predominante è stata l'economia capitalista il vero motore, poiché ha alimentato un grande sviluppo scientifico e tecnologico che ha, a sua volta, stimolato la produzione di fertilizzanti, l'adozione di tecniche agrarie più razionali (supporti necessari per la produzione della quantità di cibo necessaria per una grande molteplicità di individui e animali), la produzione di energia tramite la combustione del carbone e del petrolio, la costruzione e diffusione senza precedenti di macchine (treni, aerei, navi etc). Commento solamente che senza lo sviluppo scientifico e tecnologico anche il capitalismo basato sulla concorrenza avrebbe fatto ben poco.

Poiché non è possibile parlare del contributo di tutti gli elementi della tavola periodica, io mi concentrerò solo fissando l'attenzione su un solo elemento, cioè **l'azoto**. Questa scelta pare discutibile perché la chimica di questo elemento, fondamentale per la vita, necessiterebbe di parlare anche di idrogeno, carbonio, ossigeno, zolfo e fosforo.

Inoltre, questa scelta sembra, a prima vista, limitativa visto che la nostra specie si avvia in questo secolo allo sfruttamento di tutti gli elementi della tavola periodica rendendoli progressivamente strategici. Tuttavia, cercherò di mostrare come anche partendo da un solo elemento sia possibile illuminare una grossa fetta di storia. Ovviamente questo può essere fatto per ogni elemento. Da questo emerge la potenza della tavola periodica in quanto non solo maestra di scienza ma anche di storia.

Andamento della popolazione mondiale negli ultimi 10000 anni. L'eccezionalità del periodo attuale e il ruolo della scienza chimica e della tavola periodica emergono chiaramente. Il simbolo dell'azoto è opportunamente evidenziato.

L'azoto è un elemento necessario alla vita poiché è componente fondamentale degli amminoacidi e delle proteine. Come è a tutti noto l'azoto presente nell'atmosfera è in forma molecolare ( $N_2$ ). Questa molecola è particolarmente inerte e la sua liquefazione (insieme a quella dell'ossigeno) ha segnato una tappa importante nello sviluppo dell'umanità a causa dei molteplici usi criogenici in molti settori industriali e della medicina.

Nonostante la sua inerzia chimica l'azoto dell'aria viene fissato lentamente dai microorganismi simbiotici di alcune piante (per esempio le leguminose) tramite alcuni catalizzatori naturali: gli enzimi. Da centinaia di migliaia di anni questa è stata la sorgente di azoto per gli animali e per l'uomo.

Allo stato minerale l'azoto si trova sotto forma dei nitrati sodico e potassico ( $NaNO_3$  e  $KNO_3$ ) quest'ultimo molto scarso. Il nitrato potassico combinato con zolfo e carbone è stato per molti secoli il componente essenziale della polvere nera ed è stato quindi sempre molto ricercato e ricette empiriche per la preparazione sia di nitrato potassico che della polvere nera vanno indietro di almeno un millennio e affondano le radici nell'alchimia.

Considerato lo sviluppo crescente delle armi da fuoco nelle numerose guerre che hanno sempre accompagnato la storia umana e in particolare il secolo XIX, la richiesta nitrato potassico è sempre stata molto elevata e crescente. Ma i nitrati non sono solo utili a livello militare.

Come messo in luce chiaramente da Justus von Liebig, grande chimico tedesco del secolo XIX, il ruolo di molecole contenenti azoto per la fertilizzazione dei suoli al fine di aumentarne la produttività agricola ha fatto da ulteriore e potente stimolo alla ricerca e all'uso di prodotti azotati la cui richiesta si è poi ulteriormente acuita con la scoperta della nitroglicerina, della dinamite e del tritolo, esplosivi di inusitata potenza che hanno modificato l'arte della guerra e la cui preparazione necessita del possesso di nitrati che quindi hanno assunto la caratteristica strategica.

Si trovano nella letteratura storica varie guerre limitate che portano il nome di "guerre dei nitrati". Tuttavia, poiché per le ragioni brevemente descritte il consumo di nitrati crebbe molto nel secolo XIX, non deve meravigliare che si

sia scatenata una competizione quasi mondiale tra le nazioni per queste sostanze.

I più vasti giacimenti di nitrati furono scoperti già all'inizio del secolo XIX nei deserti di Atacama e Antofagasta nella regione al confine tra Cile, Bolivia e Perù. Il possesso dei giacimenti di questo materiale di grande utilità e il suo libero e remunerativo commercio, furono quindi subito un problema strategico per le nazioni con elevato sviluppo industriale principalmente europee e Stati Uniti.

Non meraviglia quindi che i depositi di nitrati siano stati all'origine di una guerra sanguinosa che si è svolta tra Cile, Bolivia e Perù tra il 1869 e il 1874. (*Guerra del salnitro o guerra del Pacifico*) e che ha scavato un fossato non ancora colmato tra queste nazioni. La vittoria del Cile, paese completamente affacciato sul mare e quindi adatto al commercio marittimo, fu largamente favorita da Stati Uniti e Inghilterra.

Il trattato finale di pace tra Cile e Bolivia che sancì la eliminazione di ogni accesso al mare di quest'ultima nazione è stato firmato solo nel 1904 (Trattato di Lima). Lo scopo della guerra non riguardò solo i nitrati (soprattutto nitrato sodico) ma anche il guano, un fertilizzante azotato formato dagli escrementi depositati per milioni di anni da uccelli marini e che era presente in isole prospicienti e che contiene oltre all'azoto tutti gli elementi utili per vita come potassio, fosforo e zolfo.

Il commercio del guano iniziò ancora prima di quello dei nitrati. Esso era importato via mare da molte nazioni inclusa l'Italia ove Cavour ne aveva incoraggiato l'introduzione. L'importanza del nitrato di sodio sudamericano fu duplice. In primo luogo, dal nitrato di sodio si poté presto ottenere il nitrato potassico utilizzando una reazione di scambio con cloruro potassico di cui la Germania era ricca (miniere Stassfurt).

Questo fatto spalancò alla Germania già nella seconda metà del secolo XIX la strada verso la produzione industriale del nitrato potassico (utile per produrre sia fertilizzanti che polvere nera), che ne divenne così un grande produttore. Tuttavia, sia la sua produzione che l'esportazione in grandi quantità dipendevano pur sempre dal nitrato di sodio sudamericano che veniva trasportato in Europa attraverso lo stretto di Magellano, cioè lungo le stesse vie del guano sotto il controllo cileno e soprattutto inglese.

È di quel periodo (1837) l'occupazione delle isole Falkland, (poste davanti allo stretto di Magellano) da parte dell'Inghilterra. Non conosco le motivazioni formali di questa operazione riguardanti un gruppo di isole così remote, ma ora penso che non debba essere escluso il controllo di una via marittima di grande interesse strategico che avrebbe, in caso di conflitti permesso, l'attuazione di un controllo da parte dell'Inghilterra del rifornimento di un materiale strategico alle nazioni continentali.

Più tardi questo controllo si estese al rame un altro materiale strategico di cui il Cile era divenuto molto ricco anche sulla base delle guerre contro Perù e Bolivia. Interessante sottolineare come il possesso delle isole Falkland abbia dato origine ancora nel secolo XXI ad una guerra tra Inghilterra ed Argentina. Vediamo qui distintamente l'emergere di contrastanti interessi riguardanti materiali strategici tra nazioni marittime e nazioni continentali. Questo suggerisce che questo fatto non sia stato estraneo allo scatenamento della prima guerra mondiale.

Tornando alla seconda parte del secolo XIX, con la scoperta della nitroglicerina (Ascanio Sobrero), della dinamite (Alfred Nobel) e del tritolo (preparato per la prima volta da Julius Wilbrand ma entrato in uso nei primi anni del 1900) che erano esplosivi molto più potenti della polvere nera (ma la cui sintesi richiede di pur sempre il nitrato di sodio come minerale di partenza) la richiesta di azoto divenne imponente e si cominciò a temere in molti ambienti anche militari un possibile futuro di scarsità di questo minerale.

Questa preoccupazione diede una spinta potente all'idea di inventare un processo per ricavare i nitrati direttamente dall'azoto atmosferico che è una fonte praticamente infinita e uniformemente diffusa. Furono sperimentate nuove vie come il processo Frank-Caro per produzione di calciocianammide ottenuta facendo reagire l'azoto dell'aria con carburo di calcio e il processo Birkeland-Eyde, dai nomi degli inventori norvegesi, che consiste nel far reagire azoto ed ossigeno con l'aiuto di una scarica elettrica.

Questi due processi, entrambi di bassa resa e richiedenti molta energia non risultarono competitivi. Nel 1898 nel Convegno della British Association for Advancement of Science a Bristol, sir William Crookes riflettendo sull'aumento della popolazione e sulla necessità di produrre fertilizzanti contenenti azoto ebbe a sottolineare (con notevole e ammirevole idealismo per uno scienziato

dell'impero inglese cioè di una nazione che aveva il controllo dei nitrati) l'urgenza del problema affermando che *"La fissazione dell'azoto atmosferico è una delle grandi scoperte che attendono il genio dei chimici"*.

Questa dichiarazione della fine del secolo XIX e inizio del XX esimo segnala la presa di coscienza di un problema di enorme importanza per la competizione delle nazioni e all'epoca non risolto. La frase di sir Crookes può essere considerata come la data che ha segnato l'emergere pubblico della battaglia per l'utilizzazione dell'azoto atmosferico che essendo presente uniformemente in tutta l'atmosfera non può essere soggetto a limitazioni commerciali.

In realtà come vedremo il problema dell'azoto era già all'attenzione delle cancellerie quasi un secolo prima anche se non portato alla conoscenza del grande pubblico e dei mezzi di informazione.

Il problema fu risolto con la scoperta della sintesi catalitica dell'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) da parte di Fritz Haber nel 1910 facendo reagire direttamente azoto e idrogeno. Infatti, poiché dall'ammoniaca si possono ottenere per reazione catalitica con l'ossigeno (processo Ostwald) gli ossidi di azoto e quindi i nitrati, questo aprì la via per la sintesi economica dei fertilizzanti come nitrato di ammonio, urea, solfato di ammonio e ovviamente, fatto non trascurabile, degli esplosivi.

Per questa scoperta Fritz Haber ricevette il premio Nobel nel 1918 mentre Wilhelm Ostwald era già stato premiato con il Nobel qualche anno prima. Tornando alla sintesi dell'ammoniaca, tentata già prima senza successo da Le Chatelier in Francia, essa fu realizzata all'Università di Karlsruhe usando un reattore operante alla pressione 150-200 atmosfere e alla temperatura di  $500^\circ\text{C}$  e.

Il catalizzatore usato conteneva osmio e uranio finemente suddivisi. Dopo il periodo di Karlsruhe egli divenne direttore del prestigioso Istituto di Chimica Fisica ed Elettrochimica a Berlino Dahlem, carica che coprì sin al 1933 quando a causa della sua origine ebraica dovette lasciare. Nella sua Nobel Lecture tenuta a Stoccolma nel 1919 (anche se il premio si riferiva a 1918) egli ebbe a sottolineare come la sua scoperta, che trasforma letteralmente *"l'aria in pane"*, avrebbe portato un grande aiuto alla produzione agricola.

Anche la presentazione alla cerimonia del premio da parte di Å.G. Ekstrand, presidente della Royal Swedish Academy of Sciences, fu centrata sul problema dei fertilizzanti ignorando completamente il fatto che questa scoperta aveva

dato impulso alla produzione di nuovi esplosivi permettendo così alla Germania di continuare la guerra resistendo per un tempo più lungo del previsto contro la l'alleanza di Inghilterra, Francia, Italia e Stati Uniti.

La cattiva reputazione di Fritz Haber, che si diffuse successivamente, non derivò tuttavia tanto dal suo contributo nella produzione di una sostanza utile nella produzione di esplosivi (che dire allora di Ascanio Sobrero, di Alfred Nobel, di tutti gli ingegneri che progettavano le armi, di matematici che calcolavano le traiettorie o degli intellettuali che incitavano alla guerra) quanto dalla sua promozione della guerra chimica operata dalla Germania nella prima guerra mondiale e che comportò circa 85000 vittime di cui 56000 sul fronte Russo orientale e che proseguì in forme diverse nei campi di sterminio nazisti durante la seconda guerra mondiale.

Ritornando alla sua scoperta riguardante la sintesi di una sostanza vitale per la produzione di fertilizzanti azotati, essa è annoverata qualche volta tra le più importanti del secolo XX. La scoperta portò presto al processo industriale realizzato dalla BASF usando un catalizzatore a base di ferro sotto l'impulso di due grandi ricercatori (Carl Bosh e Alwin Mitasch).

Carl Bosh ha ricevuto il Nobel per la Chimica nel 1931. Questo mise parzialmente la Germania al riparo da un possibile embargo inglese sui nitrati in caso di guerra. Non vi sono dubbi che la raggiunta autosufficienza nel campo degli esplosivi abbia favorito lo scatenamento della prima guerra mondiale.

Per quando riguarda l'importanza della sintesi dell'ammoniaca da cui si possono ottenere in modo semplice e diffuso i nitrati e quindi i fertilizzanti, non vi sono dubbi infatti che senza la produzione industriale dei fertilizzanti azotati il pianeta non avrebbe potuto sostenere un aumento della popolazione da circa 1.5 miliardi prima della sintesi dell'ammoniaca ai circa 8 miliardi attuali. Si valuta che il 60-80% dell'azoto contenuto nel corpo umano sia ormai di provenienza industriale.

Oggi, in un momento in cui cominciamo a renderci conto dell'impatto che questo aumento della popolazione con il conseguente aumento dei consumi e di energia ha sulla salute della terra, qualcuno pensa cinicamente che questa scoperta non sia stata poi così utile.



La battaglia dell'azoto è proseguita appena dopo la prima guerra mondiale sia in Italia che in Francia. In Italia nacquero i processi Fauser (Montecatini) e Casale. Il primo ha contribuito largamente allo sviluppo della Montecatini (poi Montedison) come industria di peso mondiale. Il processo Casale fu alla base della creazione della importante azienda Casale operante ancora oggi in Svizzera.

In Francia venne brevettato il processo Claude (dal nome dell'inventore Georges Claude) che fu un brillante scienziato e inventore del processo di liquefazione dell'aria. Claude fu accusato di collaborazionismo con i tedeschi durante la seconda guerra mondiale e privato delle sue onorificenze.

Oggi molte centinaia di impianti sono presenti in tutto il mondo e non si può più operare un blocco marittimo dei nitrati. Interessante notare che il ruolo dei catalizzatori a base di ferro e le loro interazioni con i gas reagenti che promuovono la sintesi dell'ammoniaca fu oggetto di studio per quasi un secolo ed è stato chiarito solo all'inizio del secolo XX da Gerhard Ertl (Nobel 2007).

Ma la battaglia dell'azoto condotta tra la fine del secolo XIX e il primo quarto del secolo XX, fa nascere molte domande. Quando il problema dell'azoto è veramente nato? Quale consapevolezza era presente negli ambienti politici?

Non sono esperto di politica internazionale ma ho trovato una traccia di carattere "chimico" incontrovertibile che mi ha molto impressionato. Essa è contenuta nella testimonianza preziosa di Frédéric Kuhlmann, una figura molto importante di inventore e industriale (fondatore e proprietario degli stabilimenti Kuhlmann che poi diverranno Pechiney-Ugine-Kuhlmann, una delle principali aziende francesi) che aveva già capito i problemi strategici e geopolitici associati all'azoto e ai nitrati e aveva molto per tempo proposto un metodo per la sintesi dei nitrati partendo dall'ammoniaca mediante ossidazione catalitica (processo divenuto economico dopo la scoperta del processo Haber-Bosch e con il processo Ostwald).

Egli era ben conscio delle difficoltà e del costo del suo metodo (l'ammoniaca era allora molto cara) e in una conferenza presso la Société de Science de Lille (1825) si espresse tuttavia con queste profetiche parole:

*"La trasformazione dell'ammoniaca in acido nitrico in presenza di platino e aria non è attualmente economica. Tuttavia, verrà il tempo in cui questo processo costituirà la*

*base di un'industria economicamente sana. Si può ben dire con sicurezza che i risultati qui presentati possono servire per allontanare i timori del governo francese sulle difficoltà di approvvigionamento dei nitrati in quantità sufficiente in caso di guerra".*

Leggendo e rileggendo questa frase continuo a rimanere colpito di come il problema dei nitrati (che era di fatto sotto il completo controllo inglese) fosse all'attenzione delle autorità politiche e militari francesi e delle altre potenze continentali sin dalla prima metà del XIX secolo! Si scopre così che le frizioni tra le potenze hanno anche una ben documentabile base materiale riguardante la disponibilità di materie prime (fatto non secondario nel determinare il loro benessere)! Non so invece quanto questo fosse a conoscenza degli intellettuali e dei giornalisti che in generale si occupano spesso di nazionalismo.

A parte la prima impressione di stupore, il problema del controllo delle materie prime (non solo nitrati) provenienti tramite vie marittime dalle colonie era ben presente a tutte le nazioni con carattere più continentale.

Già Napoleone, solo 15 anni prima, fu preoccupato del possibile embargo dello zucchero di canna proveniente dall'America da parte dell'Inghilterra e per questo promosse la prima industria basata sulla barbabietola. Similmente i rifornimenti di gomma e petrolio divenuti strategici con lo sviluppo della motorizzazione sollevarono ampie tensioni già durante la prima guerra mondiale.

Come ultima informazione riguardante l'azoto accenno solo che esso è stato ed è un elemento fondamentale di moltissime molecole dotate di effetto farmacologico e un intero capitolo dovrebbe essere dedicato a illustrare l'importantissimo del ruolo dell'azoto in medicina.

Per restare a composti molto semplici scoperti prima della fine del secolo XIX, ricordo l'ossidulo di azoto e la nitroglicerina. L'ossidulo di azoto (formalmente la combinazione di una molecola di azoto con un atomo di ossigeno:  $N_2O$ ) fu scoperto da Joseph Priestley addirittura alla fine del XVIII secolo.

Questo farmaco ha avuto subito una certa diffusione come gas esilarante (cioè in sostanza come psicofarmaco) per party allegri in ambienti aristocratici e alto borghesi europei alla fine del secolo XIX. Nulla di nuovo perché l'uso di sostanze psicoattive (vedi l'alcool) è antico come la civiltà.

Oggi rimane uno dei composti fondamentali nell'anestesia. Un altro composto dotato di effetti farmacologici è la nitroglicerina, scoperta da Ascanio Sobrero e che oltre ad essere un potente esplosivo è anche un farmaco ancora oggi fondamentale in alcune malattie cardiache. Esso è commercializzato sotto il nome di Trinitrina.

Recentemente si è scoperto che il metabolismo della nitroglicerina nel nostro corpo porta alla formazione in sito di una molecola instabile (NO: monossido di azoto) che è probabilmente il vero principio attivo. La progressiva comprensione dell'importanza in medicina di questa semplice molecola ha portato alla sua proclamazione nel 1992 di "molecola dell'anno".

Nel 1998 il premio Nobel per la medicina fu conferito a R. F. Furchgott, L. J. Ignarro e F. Murad per le loro scoperte sul ruolo di NO sul sistema cardiovascolare. Questi pochi esempi, ancorché siano una frazione minimale di tutti i principi attivi contenenti azoto, sono sufficienti a illustrare l'importanza dell'azoto in medicina.

A conclusione di questo breve articolo penso si possa dire che l'azoto, le molecole e i minerali che lo contengono abbiano occupato un ruolo centrale nella competizione tra le nazioni per quasi due secoli. Quanto argomentato partendo dall'azoto può essere esteso partendo dall'idrogeno, dal carbonio, dallo zolfo, dal cloro e da ciascuno tutti gli altri elementi (quasi cento).

Credo quindi che la Tavola periodica non sia solo maestra di Chimica ma anche di Storia in quanto vi sono racchiuse sia il progresso civile che le competizioni e le guerre. Aggiungo che se questo era vero per il passato, esso è tanto più attuale oggi se si volge l'attenzione a ciò che ci può riservare il XXI secolo ove l'umanità si avvia verso lo sfruttamento di tutti gli elementi della tavola. È difficile pensare che questo possa avvenire senza competizioni.

*Articolo pubblicato il 24 gennaio 2019 su*  
<https://www.huffingtonpost.it/author/accademia-dei-lincei/>