

Stanislao Cannizzaro

Stanislao Cannizzaro è lo scienziato italiano che più ha contribuito allo sviluppo della chimica moderna.

Il suo celebre *Sunto di un Corso di Filosofia Chimica* (1858) ha fornito le basi della teoria molecolare e il metodo sperimentale che permette di determinare correttamente i pesi atomici.

Professore a Genova dal 1855 al 1861 egli ha dato un forte impulso all'ampliamento degli studi di Chimica presso questa Università, anche rinnovandola nelle strutture e arricchendola di strumentazioni all'avanguardia per i tempi.

Cannizzaro ebbe un ruolo importante anche nell'attività pubblica, dapprima impegnandosi per l'affermazione della causa risorgimentale ed in seguito, dopo la nomina a senatore nel 1871, per lo sviluppo scientifico ed industriale del nostro paese.

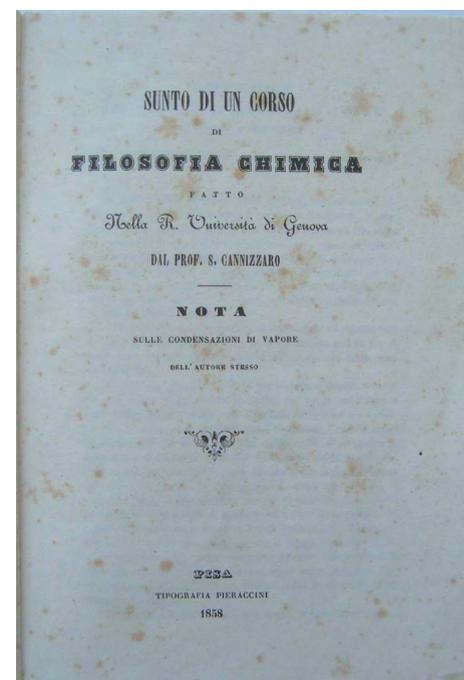
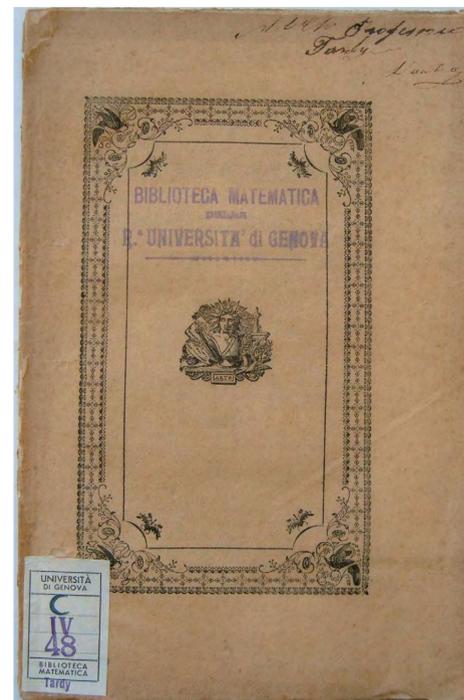


Stanislao Cannizzaro nel 1849 è ospitato a Parigi da Chevreul

Alla fine di ottobre mi recai a Parigi. Per mezzo di una lettera di Piria mi posi in relazione con Cahours. Egli mi procurò l'introduzione nel piccolo laboratorio di chimica di Chevreul annesso al grande anfiteatro del Giardino delle Piante, del quale laboratorio era preparatore Cloez. Ivi lavorai assiduamente da me solo e qualche volta in compagnia di Cloez; qualche volta assistetti alle esperienze che Fremy faceva nel laboratorio di Gay-Lussac, il quale comunicava per mezzo dell'anfiteatro con quello di Chevreul.

Mi allontanavo dal laboratorio soltanto nei giorni e nelle ore delle lezioni di Regnault al collegio di Francia, che costantemente seguivo.

In quel laboratorio feci lo studio della cianamide ed avevo già preparato una provvista di cloruro di cianogeno e diverse ammine col metodo allora recente di Wurtz, per continuare ed estendere quel lavoro.



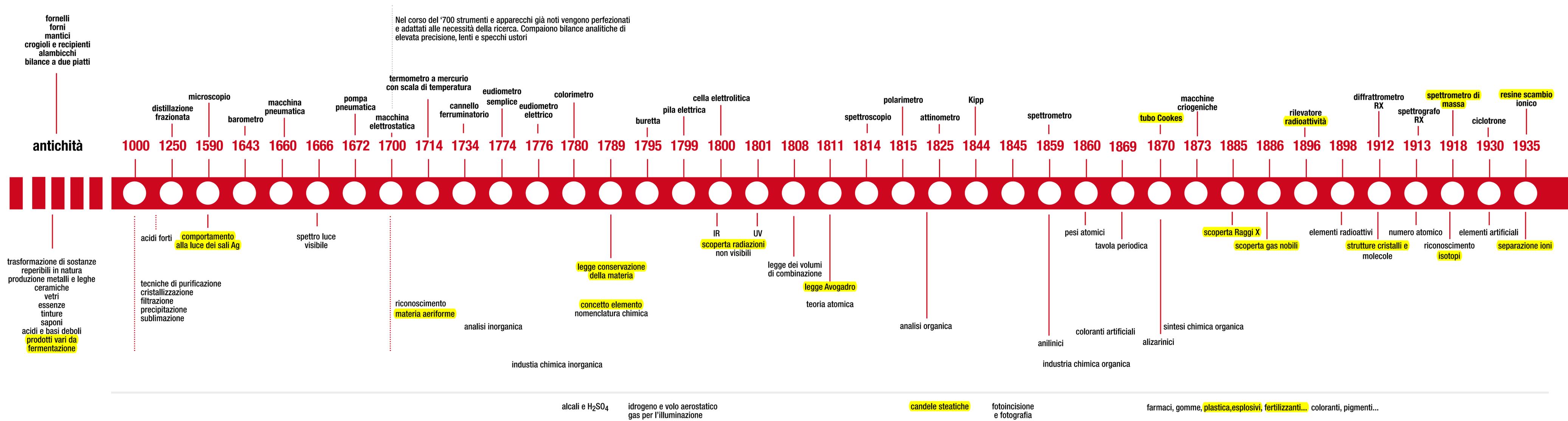
Sopra tutto mi studio di piantar bene nelle loro menti la differenza tra molecola e atomo
S. Cannizzaro

Per ciò che s'attiene all'insegnamento, egli è mestieri accennare potersi l'Ateneo nostro gloriare d'essere stato il primo fra tutti quelli d'Italia e di Francia ad inaugurare una scuola di chimica fondata sui nuovi principii di questa scienza; del che dobbiam saper grado al prof. Cannizzaro, le cui opere diedero sì valevole impulso allo sviluppamento della moderna teoria atomica (2). Conciossiachè prendendo egli le mosse dall'ipotesi d'Avogadro e d'Ampère intorno la costituzione dei corpi allo stato aeriforme e dalla legge dei calorici specifici, pervenne a correggere i pesi atomici della più parte dei metalli e del silicio, ponendo in chiaro come i nuovi pesi abbiano la loro conferma nello studio delle chimiche reazioni. Tali correzioni e rammendi fruttarono abbondevoli risultamenti. E invero poteronsi allor divisare i metalli in famiglie naturali secondo l'ordine della loro atomicità (3) e chiarire l'alleanza fra i composti organici ed inorganici: innovamenti e riformazioni fra le più rilevanti di cui s'onori la chimica moderna. Né a ciò standosi, tolse pure a spiegare

È dovuta al prof. St. Cannizzaro la gloria d'aver fondato nel 1859 il laboratorio di chimica inorganica e organica, che oggi regge il prof. Giac. Finollo, alla di cui cortesia vo debitore delle particolarità che riguardano il gabinetto di chimica generale. ;

Ricco n'è il materiale scientifico, come quello che ragguaglia il valore di lire 50000; il che abilita il professore a corredare le sue lezioni d'un buon numero d'esperimenti. Ma assai più profittevole tornerebbe agli studenti, ove il governo avvisasse a stanziare a favore di questo insegnamento i fondi necessari per l'attuazione delle chimiche esercitazioni, tanto in uso nelle scuole di Germania e di Francia, e che prescritte fra noi dalla legge, non ponno aver luogo per difetto d'apposito stanziamento. Ad onta di tali grettezze, uscirono da questo stabilimento tai lavori scientifici che allargarono d'assai il patrimonio della chimica. Tali sono le indagini instituite dal prof. Cannizzaro nel 1860-61-62 sulla serie *anisica* e *toluica*: quelle del suo preparatore A. Rossi

Apparecchi, strumenti, conoscenze importanti tappe del fare e del sapere chimico



IL VETRO e la SOFFIERIA



Il vetro è un materiale ampiamente utilizzato nel laboratorio chimico grazie ad alcune sue caratteristiche particolarmente adatte allo scopo:

- l'inerzia chimica per gran parte delle sostanze utilizzate
- la stabilità in un ampio intervallo di temperature
- la trasparenza che permette di osservare ciò che avviene durante una trasformazione chimica (cambiamenti di colore, passaggi di stato)
- la lavorabilità relativamente semplice che consente la realizzazione di oggetti di varie dimensioni e forme

Per questi motivi il laboratorio chimico aveva generalmente annessa una soffieria utilizzata per la riparazione delle apparecchiature e la produzione delle strumentazioni più semplici. Il chimico inoltre ricorre all'opera di abili artigiani soffiatori per la costruzione di particolari strumentazioni talvolta anche molto complesse.



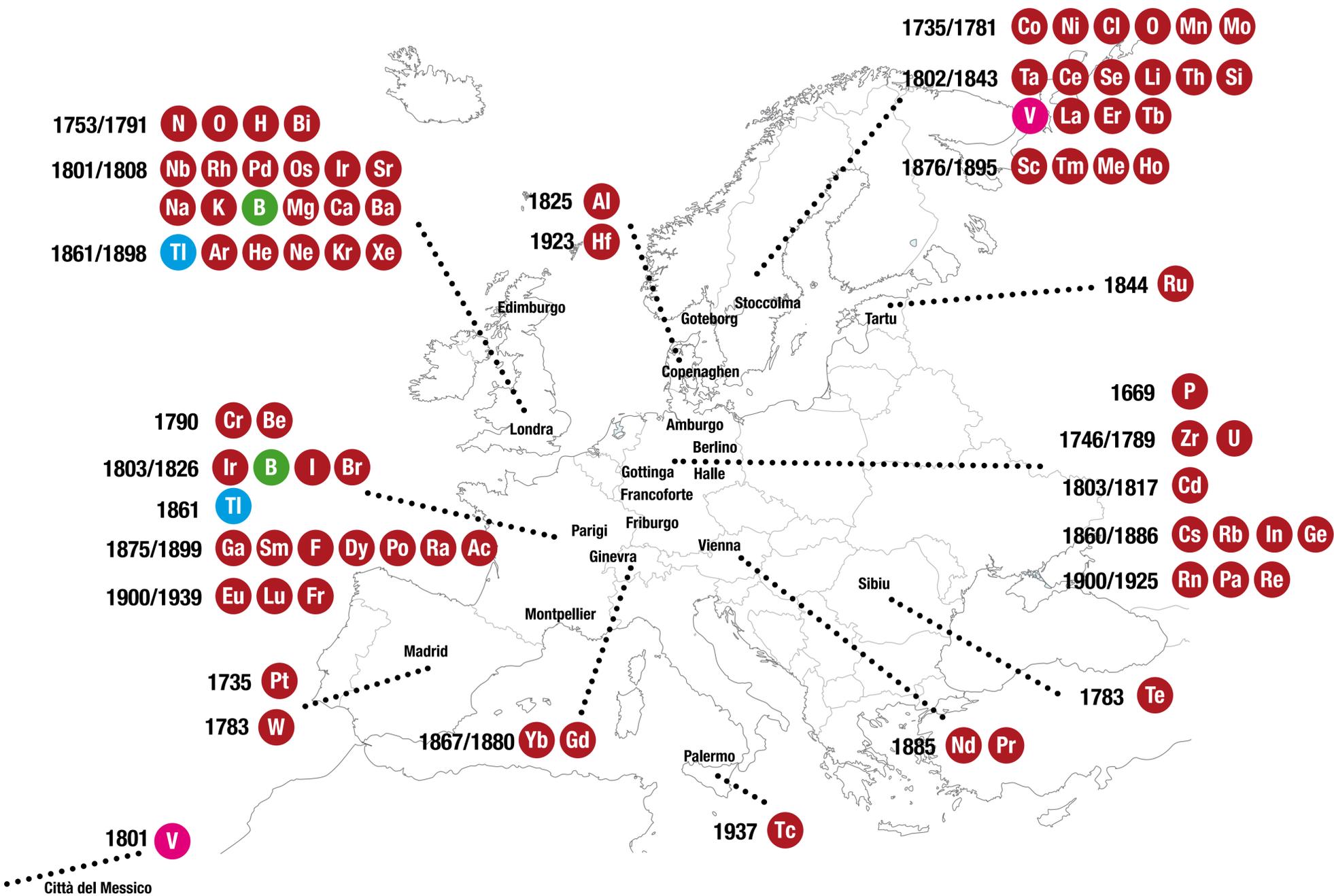
La scoperta degli elementi

Noti dall'antichità

C S Fe Cu Ag Sn An Hg Pb

Medioevo As [1250] Sb [1540] Bi [1546]

Luoghi di scoperta



Elementi di sintesi (dal 1940 al 2000)

Oak Ridge Pm
 Chicago Am
 Berkeley Np At Pu Bk Cf Es Fm Md Lr Rf

Stoccolma No
 Dubna Db Sg Fl Lv
 Darmstadt Bh Mt Hs Ds Rg Cn

L'elemento n° 61: PROMEZIO (PROMETHIUM)

La caccia all'elemento 61 iniziò dopo il 1914 quando gli esperimenti di Moseley permisero di definire il numero atomico di tutti gli elementi conosciuti ed indicarono chiaramente che nella tabella periodica tra il Nd (n.a. 60) ed il Sm (n.a. 62) doveva essere inserito, come già ipotizzato nel 1902 da Bramer, un elemento non ancora individuato.

Negli anni 20 si ebbero due rivendicazioni di scoperta dell'elemento con n.a. 61: una da parte di ricercatori italiani, che proposero il nome Florenzio, l'altra da ricercatori statunitensi che proposero il nome Illinium e, subito, tra i due gruppi di ricerca scoppiò un'aspra controversia per il riconoscimento del primato della scoperta. Entrambe le rivendicazioni non furono accreditate perché non accompagnate dall'effettivo isolamento dell'elemento stesso. In seguito venne anche appurato che esse erano viziate da una errata interpretazione degli spettri osservati per frazioni estratte da minerali contenenti lantanidi. Più precisamente le righe assegnate all'elemento 61 erano dovute alla presenza di tracce di altri elementi (Ba, Br e Pt nel caso dell'illinium e Gd nel caso del florenzio).

Ancora nel 1938, una terza rivendicazione di scoperta, anch'essa non riconosciuta per l'assenza di prove chimiche, fu avanzata da ricercatori dell'Ohio che dichiararono di aver ottenuto l'elemento 61, da loro battezzato Cyclon, per bombardamento di Nd e Pr con particelle di vario tipo in un ciclotrone. Nel 1942 la formazione dell'elemento 61 fu osservata anche da Emilio Segrè per bombardamento nel ciclotrone dell'Università di California di terre rare preparate a Genova da Luigi Rolla.

Finalmente nel 1947 venne comunicato che, grazie alle nuove tecniche di separazione con cromatografia a scambio ionico, presso il laboratorio Clinton di Oak Ridge erano state preparate quantità apprezzabili dell'isotopo 147 dell'elemento 61. Il nome Clintonium, inizialmente proposto venne però cambiato, su suggerimento della moglie del capo dello stesso gruppo di ricerca, in Promethium, da Prometeo l'eroe della mitologia greca che rubò il fuoco agli dei per donarlo agli uomini. Questa lunga e complicata storia, al di là delle difficoltà inerenti la chimica dei lantanidi, è soprattutto dovuta alle peculiari proprietà del Pm che, nonostante il basso numero atomico, non possiede alcun isotopo sufficientemente stabile per essere sopravvissuto fino ad oggi dai tempi in cui la Terra si formò.

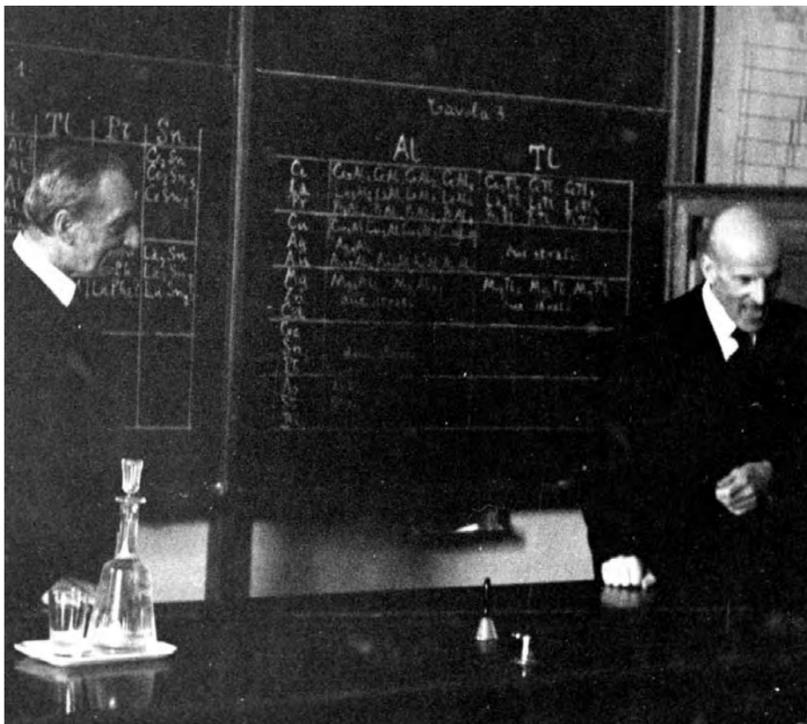
Poiché il Pm in piccola quantità si forma spontaneamente dall'Uranio per fissione, molti avanzarono l'ipotesi che l'elemento 61 potesse essere estratto da minerali uraniferi. Questa possibilità risulta comunque alquanto remota in quanto tutti i 35 isotopi noti del Pm sono radioattivi con tempi di dimezzamento molto brevi ed, in una tonnellata di minerale, la quantità dell'isotopo più longevo (^{145}Pm , $T_{1/2}=17.7$ anni) viene stimata essere appena 10^{-12} grammi.



numero atomico	61	tutti gli isotopi sono radioattivi
simbolo	Pm*	
massa atomica (ref. 12°C)	(145)	
(p. fusione °C)	1168 1.64	raggio covalente (10 ⁻¹⁰ m)
(p. ebollizione. °C)	2460	
	(Xe) 6s ² 4f ⁵ 5d ⁰	configurazione elettronica

Oggi l'isotopo 147 del Pm è commercializzato ed utilizzato, oltre che per scopi di ricerca, per fabbricare "pile atomiche" miniaturizzate di lunga durata (5 anni) per usi speciali (missili guidati, orologi, pacemakers e radio) e come sorgente di raggi β, per misure di spessore di film sottili. È, comunque, molto costoso perché soltanto alcuni milligrammi dell'elemento puro possono essere ottenuti da prodotti di fissione generati nei reattori nucleari.

Luigi Rolla ed un elemento mancato. il Florenzio



Alla fine della I guerra mondiale, Luigi Rolla, un professore genovese di Chimica allora a Firenze, si occupava della misura dei potenziali di prima ionizzazione di vari elementi, tra cui quelli detti delle Terre Rare.

Questi elementi erano appunto rari e la loro separazione e purificazione con il metodo della cristallizzazione frazionata ed il controllo spettroscopico e roentgenografico della purezza richiedevano procedure lunghe e complesse.

A quel tempo era noto che un elemento non ancora scoperto (il 61) si situava tra il neodimio (numero atomico 60) ed il samario (numero atomico 62) elementi appartenenti al gruppo delle Terre Rare.

Alcuni dati spettroscopici raccolti da Rolla e dai suoi collaboratori sembravano indicare la presenza dell'elemento 61 nelle terre ceriche da loro ottenute a partire dalle sabbie monazifere brasiliane, contenenti anche gadolinio, cerio, neodimio e samario.

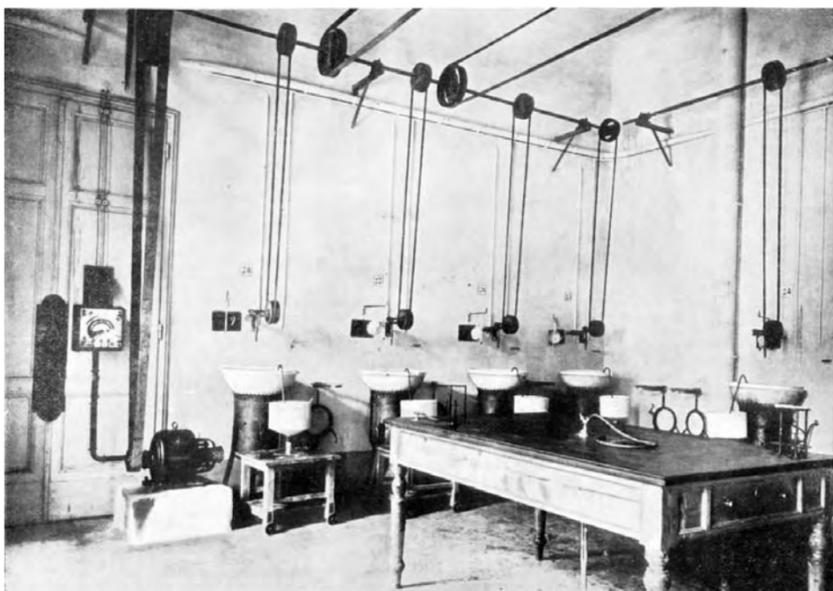
Per confermare la scoperta occorre isolare il nuovo elemento ma per farlo non era sufficiente la monazite a disposizione. Nel frattempo Rolla, per cautelare l'eventuale scoperta, inviò all'Accademia dei Lincei (giugno 1924) un plico suggellato contenente i suoi risultati, nei quali compariva per la prima volta al mondo il nome da attribuire all'elemento di numero atomico 61: FLORENZIO (Florentium, di simbolo Fr) in onore della città di Firenze.

Alla vicenda del florenzio si appassionò un industriale genovese, Felice Bensa, che donò all'Università di Firenze un milione di lire (l'equivalente oggi di un milione di euro) per comprare una quantità sufficiente di sabbie monazifere e gli strumenti necessari all'isolamento dell'elemento 61.

Fu fatta arrivare a Firenze una grande quantità di monazite brasiliana, dalla quale fu estratta una tonnellata di "didimio" (miscuglio di più elementi delle terre rare contenenti praseodimio, neodimio e samario); su questo materiale, nell'autunno del 1925, iniziarono i lavori per l'isolamento dell'elemento mancante situato tra neodimio e samario.

Il primo piano del laboratorio di Chimica di via Capponi a Firenze assunse l'aspetto di un laboratorio industriale tanto era il materiale che veniva trattato. Le capsule di porcellana usate per la cristallizzazione furono fatte costruire appositamente per lo scopo e le più grandi avevano 1 metro di diametro mentre gli imbuti buchner per la filtrazione avevano la capacità di 5 litri.

È importante sottolineare che, per successive cristallizzazioni frazionate (in totale ne furono fatte 56142), furono ottenute notevoli quantità di alcuni elementi delle terre rare (cerio, praseodimio, neodimio, samario e gadolinio) di una purezza (verificata per via spettroscopica) mai raggiunta prima. Tuttavia Rolla non riuscì ad isolare il florenzio!



Quasi contemporaneamente alcuni chimici statunitensi annunciarono la scoperta dell'elemento 61 che chiamarono ILLINIO dal nome dello stato dell'Illinois. Questa notizia ebbe grande rilievo negli ambienti accademici in tutti gli Stati Uniti, essendo l'illinio il primo elemento scoperto in questa nazione. Molte prime pagine dei giornali vi furono dedicate e l'eco della scoperta arrivò fino in Europa.

Luigi Rolla fu sorpreso dall'annuncio di quella scoperta. Egli si dimostrò ben intenzionato a rivendicare ciò che, secondo lui, gli spettava e mandò una lettera alla rivista Nature nella quale rivendicava la priorità della sua scoperta, facendo notare che il nome florenzio era stato citato ben 18 mesi prima che l'illinio vedesse la luce.

Quella che seguì fu una lunga diatriba accademica mirante a stabilire a chi dovesse andare la palma del vincitore. Attribuire un simile riconoscimento all'uno o all'altro dei gruppi di ricerca non era facile, considerando che il prestigio in gioco non era solo dei singoli scienziati o delle rispettive università ma anche dei due paesi, Italia e USA, in nessuno dei quali, prima di allora, era stato scoperto un elemento.

Per conservare il suo primato Rolla avrebbe dovuto isolare per primo il nuovo elemento. Il lavoro si protrasse fino agli inizi degli anni '40, quando ormai si capì che il florenzio non poteva essere estratto dai minerali perché, forse, contenuto in quantità troppo esigue.

Negli ultimi anni di permanenza di Rolla a Firenze si ebbero grandi cambiamenti nei mezzi chimici e fisici: gli esperimenti si complicavano, nascevano i primi acceleratori.

Nel 1947 venne finalmente isolato, ottenendolo per fissione dell'uranio, l'elemento 61, che venne chiamato PROMEZIO.

Luigi Rolla si spense l'8 Novembre 1960 a Genova, la città natale dove era ritornato nel 1935, amareggiato dalla mancata scoperta del florenzio e dalla polemica che ne era seguita.

Noi possiamo ipotizzare che i campioni analizzati a Firenze da Rolla contenessero tracce minime dell'elemento 61; purtroppo i mezzi allora a disposizione non permisero di isolarlo.

Rolla, come Mosè, giunse in vista della terra promessa senza potervi entrare.

Sopra un nuovo elemento: il Florenzio (numero atomico 61)

Presentata dal Socio Garbasso in plico suggellato nel giugno 1924

Il metodo di frazionamento basato sulla formazione dei solfati doppi del tallio, che aveva dato ottimi risultati nel caso delle terre dell'ittrio e per la separazione del cerio, fu esteso agli elementi didimici.

Si partì da 400 gr di ossido di didimio commerciale proveniente da monazite del Brasile e contenente tutte le terre ceriche e piccole quantità di gadolinio e terre termiche (ci fu fornito dalla ditta de Hoen). Gli ossidi trasformati in solfati, furono addizionati con Tl_2SO_4 e si ottenne un precipitato cristallino colorato in giallo per la presenza di solfato cerico. La soluzione soprastante fu cristallizzata sino ad ottenere altre 5 frazioni. Le varie cristallizzazioni furono sciolte a freddo in acqua leggermente acida per H_2SO_4 e cristallizzata frazionatamente.

Durante il controllo del frazionamento, eseguito mediante gli spettri di assorbimento, abbiamo potuto osservare che le bande descritte come caratteristiche del neodimio si comportano diversamente cosicché, man mano che le frazioni di testa si arricchivano in praseodimio, mentre due bande aumentavano di intensità, due diventavano più deboli. Ciò fece supporre che si fosse di fronte ad un nuovo elemento che, ragionevolmente, dovrebbe appartenere al gruppo del cerio ed avere proprietà simili al neodimio e la samario.

Nel nostro caso come in altri simili, una prova diretta dell'esistenza del nuovo elemento poteva essere data da misure rontgenspettrografiche.

Dobbiamo alla cortesia della Sig.na Brunetti, che si è valsa dei mezzi sperimentali dell'Istituto di fisica di Arcetri, le spettrografie (che verranno riportate in una nota a parte) dalle quali risulta l'elemento in questione.

Per questo elemento, di numero atomico 61, noi proponiamo il nome di Florenzio (Florentium) e il simbolo Fr.

Lavoriamo attualmente sopra grandi masse di monazite allo scopo di separare questo elemento che in natura si trova in piccolissime quantità. L'essere scarso in natura spiega il risultato negativo a cui giunsero recentemente Gunther e Stranski i quali esaminarono rontgenspettrograficamente le frazioni sulle quali si erano concentrati gli elementi di numero atomico compreso fra 60 e 66.

Pertanto dalle ricerche di Hudding potrebbe sembrare che la fluocerite lo debba forse contenere.

dalla Gazzetta Chimica Italiana del 1926, volume 56, pagine 862-863

ROLLA Luigi e FERNANDES Lorenzo – Ricerche sopra l'elemento di numero atomico 61: Florenzio

We propose the name of Illinium with symbol Il for this element in honor of the State of Illinois and of our University

da J. Am. Chem. Soc., 48, 1597 (1926)
OBSERVATIONS ON THE RARE EARTHS XXIII. ELEMENT NO. 61 PART TWO. X-RAY ANALYSIS by J. Allen Harris with L.F. Yntema and B.S. Hopkins

Le Terre Rare

Nel 1787 un tenente dell'esercito svedese, C.A. ARRHENIUS, scoprì casualmente un campione di un insolito minerale nero in una cava di Ytterby, un paesino non lontano da Stoccolma.

Nel 1794 J. GADOLIN, un chimico finlandese dell'Università di Abo, separando da campioni del suddetto minerale il 38% circa di una nuova e non descritta "terra" (*ossia "ossido" nella nostra terminologia*) pose le basi, senza esserne completamente consapevole, ad una serie di studi che si estende ancora ai nostri giorni.

Nei successivi 13 anni vennero infatti avanzate un centinaio di rivendicazioni di scoperte di nuovi elementi del gruppo delle Terre Rare (TR).

Ciò fu la conseguenza di tre fattori principali:

- la contemporanea presenza di più elementi nei minerali
- la stretta somiglianza del comportamento chimico delle TR che ne rende estremamente difficoltosa la separazione
- l'assenza di test analitici appropriati

Fu nel 1797 che A.G. EKEBERG di Uppsala propose il nome di *gadolinite* per il minerale scoperto da Arrhenius e quello di *yttria* per la nuova terra.

Nel 1803 M.H. KLAPROTH e, indipendentemente, J.J. BERZELIUS, isolarono da un minerale pesante un'altra terra simile ma non identica. Ad essa fu dato il nome di *ceria* ed al minerale quello di *cerite*.

A quel tempo si riteneva che sia la *yttria* sia la *ceria* derivassero ciascuna da un solo elemento.

Studi successivi mostrarono che ognuna di esse era una miscela complessa di ossidi.

La separazione di questa miscela e l'individuazione degli elementi richiese più di un secolo di indagini e di tentativi.

Da un punto di vista teorico, nella Tavola Periodica era previsto un solo posto per le terre rare in quanto esse venivano considerate come "*semplici modificazioni diversificate dello stesso elemento*".

Si dovette attendere A. WERNER che nel 1905, nonostante non fosse stata ancora formulata una valida teoria atomica, propose una Tavola Periodica con 15 posti vacanti tra La e Hf.

Fu H.G.J. MOSELEY che, nel 1913, grazie alla nuova tecnica della spettroscopia a Raggi X, dimostrò definitivamente che tra La ed Hf possono essere presenti soltanto 14 elementi.

E si deve infine a N. BOHR, nel 1918/21, un modello della teoria atomica che contempla la presenza di un quarto gruppo quantico (*prima serie degli elettroni f*).

Si trattò di un lungo periodo di esperimenti condotti inizialmente praticamente alla cieca, complicati dall'impossibilità di comprendere perché queste sostanze fossero così simili e di valutare quante fossero le specie elementari in gioco. La ricerca fu inoltre resa più complessa, almeno fino alla II guerra mondiale, dalla mancanza di mezzi sperimentali sicuri per l'identificazione assoluta di elementi in campioni supposti puri.

Anche se furono commessi errori, anche se nacque molta confusione, possiamo e dobbiamo riconoscere la perseveranza di una schiera di studiosi che riuscirono alla fine a risolvere uno dei più complicati fra tutti i problemi chimici.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
																1 H	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm								

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Tabella Periodica degli Elementi (1934)



Frazionamento delle terre didimiche

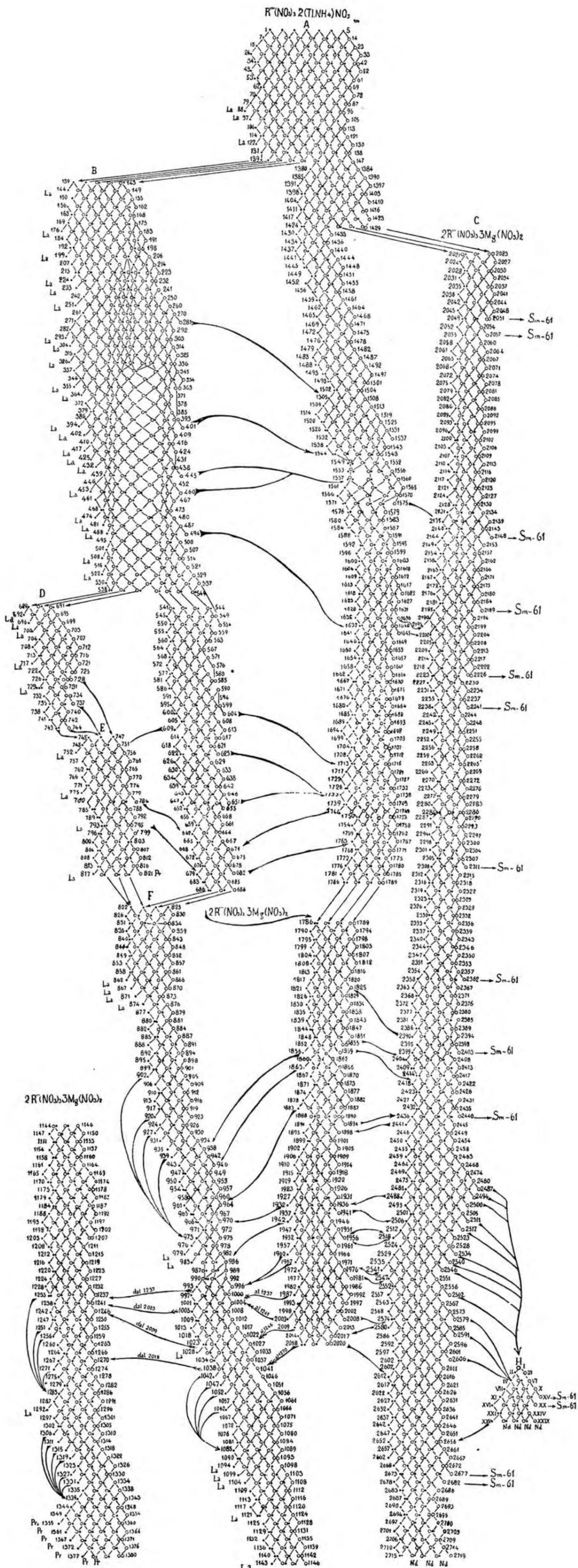


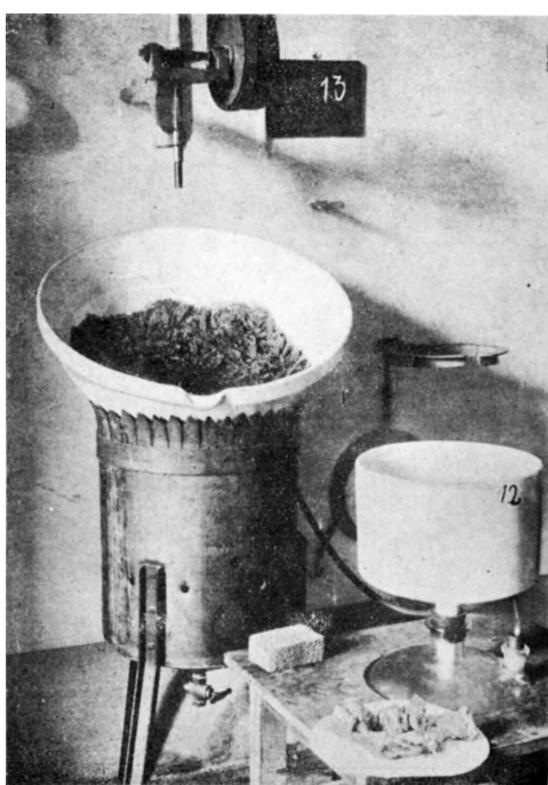
FIG. 1.



L'analisi della ceria e della yttria

Il problema della separazione dei vari componenti di queste miscele fu particolarmente complesso.

Il procedimento di analisi



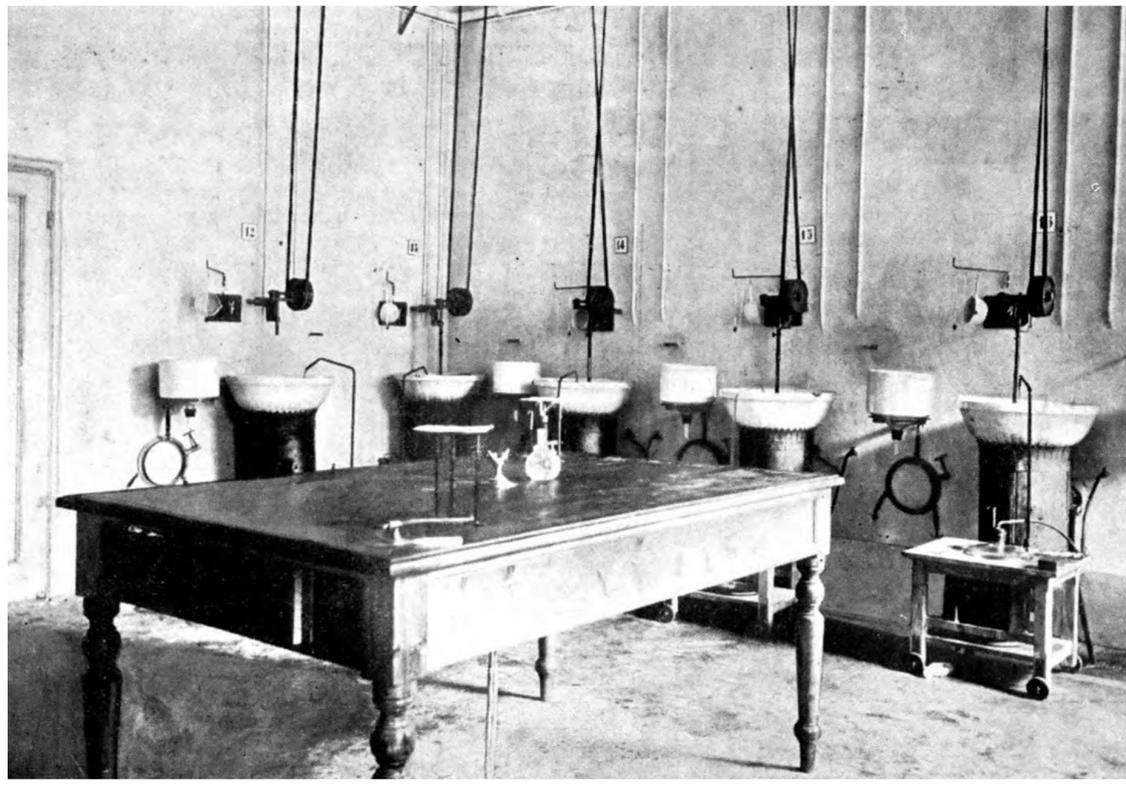
L'attacco dei minerali che, come la monazite e la gadolinite, non contengono né niobio, né tantalio, né titanio si esegue riscaldandoli con acido solforico concentrato. Dopo esaurimento e calcinazione si riprende con acqua fredda; la silice eventualmente presente rimane indisciolta e si separa per filtrazione. Dalla soluzione si eliminano, precipitandoli come solfuri, il rame, il bismuto ed il molibdeno; quindi si precipitano come ossalati le terre rare. Nei minerali in cui sono presenti niobio, tantalio e titanio è necessaria la fusione con solfato acido di potassio; dopo aver ripreso con acqua, si tratta con ammoniacca la soluzione decantata. Per lunga ebollizione della soluzione nitrica del precipitato ottenuto con ammoniacca, e nel quale sono presenti il niobio, il tantalio, il titanio

e le terre rare, si separano queste ultime mentre gli altri elementi restano nel residuo come TiO_2 , $ZrSiO_4$, ecc. L'operazione va ripetuta più volte dopo di che si precipitano dalla soluzione le terre rare come ossalati. Tali ossalati vanno quindi calcinati e trasformati in ossidi. La separazione degli ossidi delle terre rare, così ottenuti, è particolarmente problematica. Il metodo principale, impiegato anche in Italia nei laboratori delle Università di Firenze e di Genova, è stata la cristallizzazione frazionata. Solo nel secondo dopoguerra a questa tecnica subentrò quella che impiegava le resine a scambio ionico.

La cristallizzazione frazionata

La tecnica si attua su sali semplici, ad esempio i solfati, o su sali doppi, per esempio i nitrati doppi delle terre rare e di ammonio. La miscela da separare viene fatta cristallizzare a porzioni successive in modo da ottenere cinque o sei porzioni ed un'acqua madre corrispondente; si ottiene così una serie "A". La prima porzione della serie "A" si fa cristallizzare nuovamente e così si ottiene una frazione "1" della nuova serie "B" ed un'acqua madre; questa acqua madre si unisce alla porzione "2" della serie "A" e si fanno ricristallizzare assieme ottenendo così la porzione "2" della serie "B". L'acqua madre nuovamente ottenuta dà, con la porzione "3" della serie "A", la porzione "3" della serie "B" e così via. Ripetendo queste serie, ognuna contiene una frazione di più della precedente e dopo un numero variabile di serie – spesso costituito da diverse migliaia - i termini estremi sono costituiti da prodotti puri.

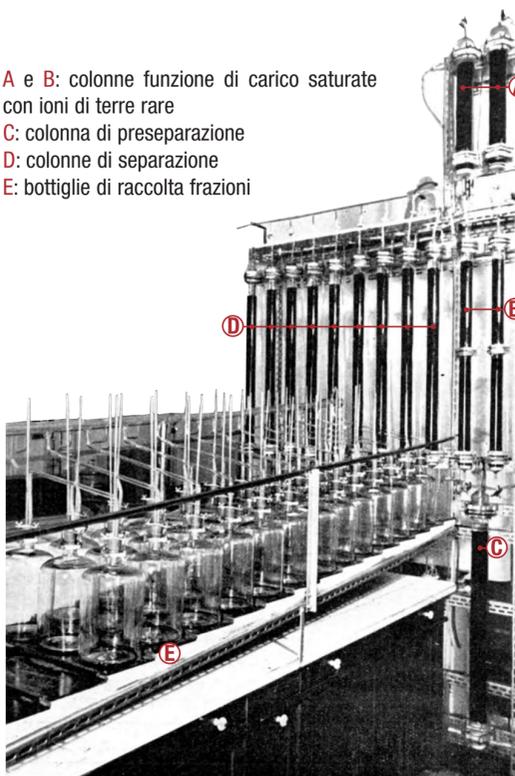
Le capsule in porcellana, posizionate su opportuni supporti e riscaldate con fiamme bunsen, costituiscono i recipienti impiegati dagli operatori dell'Istituto di Chimica Generale, prima a Firenze e poi a Genova, per realizzare la separazione delle terre rare mediante la cristallizzazione frazionata di diversi sali.



L'analisi della ceria e della yttria

Le resine a scambio ionico

A e B: colonne funzione di carico saturate con ioni di terre rare
 C: colonna di preseparazione
 D: colonne di separazione
 E: bottiglie di raccolta frazioni



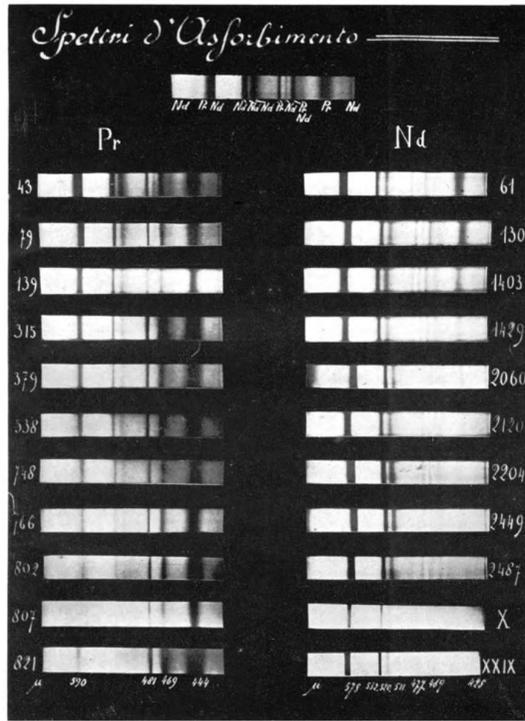
Nel primo dopoguerra le tecniche di cristallizzazione frazionata furono sostituite da quelle che impiegano le resine a scambio ionico. Si deve al gruppo di ricercatori operanti nei laboratori di Oak Ridge sotto la direzione di G.E. Boyd e E.R. Thompson la prima pubblicazione (1947) che indicava la possibilità di separare una miscela di ioni tripositivi di lantanidi mediante l'eluizione con soluzioni di acido citrico. Gli studi di F.H. Spedding e collaboratori, presso l'Università dello Iowa, contribuirono quindi, immediatamente dopo, alla messa a punto di tecniche di scambio ionico su scala macroscopica.

Presso l'Istituto di Chimica Generale a Genova, Luigi Mazza ed i suoi collaboratori negli anni '50, misero a punto un impianto di colonne di resine a scambio ionico che

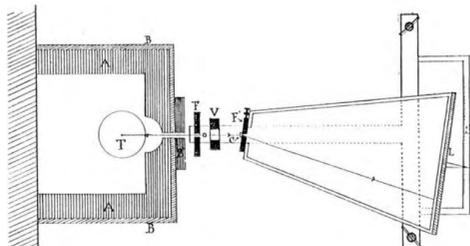
permetteva la separazione di terre rare a livello di centinaia di grammi mediante eluizioni con soluzioni di acido citrico.

Nella foto è mostrato l'impianto che impiegava il metodo cosiddetto della "rampa inclinata" per la raccolta delle frazioni.

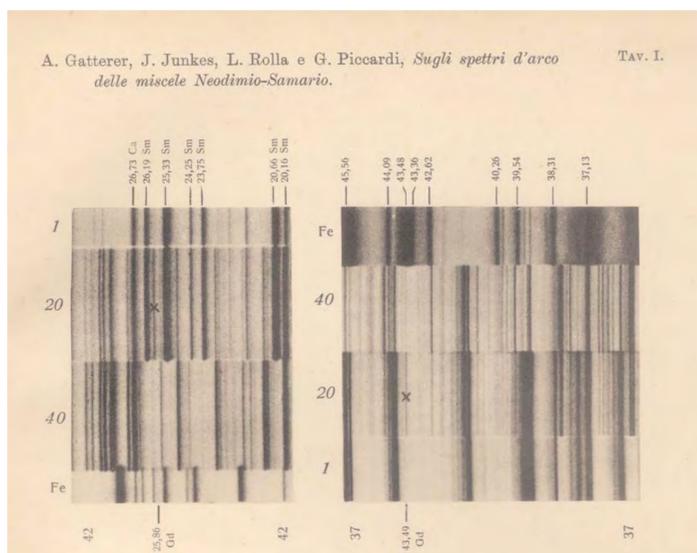
Il controllo analitico



Il controllo analitico delle frazioni separate per cristallizzazione frazionata o per scambio ionico veniva eseguito mediante la spettrofotometria UV-Visibile di assorbimento in soluzione, la spettroscopia di emissione e, in alcuni laboratori, con l'impiego dei raggi X.



T: tubo Coolidge.
 A: cabina in cemento armato foderata di piombo con foro per il passaggio della radiazione.
 B: fodere di piombo.
 C: schermo foderato di piombo scorsevole davanti alla cabina.
 F: prima fenditura.
 P: seconda fenditura.
 V: vaschetta di vetro con pareti trasparenti di celluloido contenente la soluzione da esaminare.
 L: lenti per la lente di registrazione dello spettro d'assorbimento.
 N: scala graduata per leggere le posizioni dello spettrografo.
 Manca nella figura lo schema relativo al meccanismo del movimento dello spettrografo.

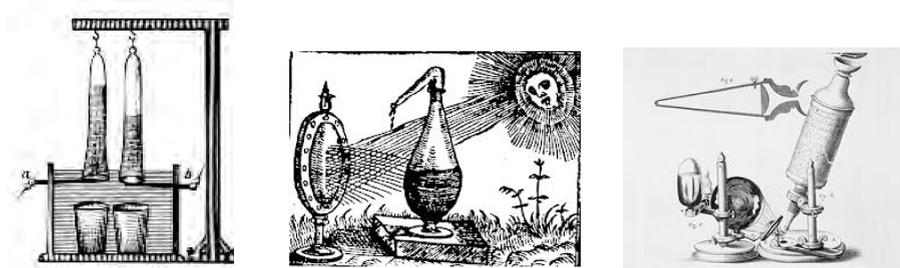
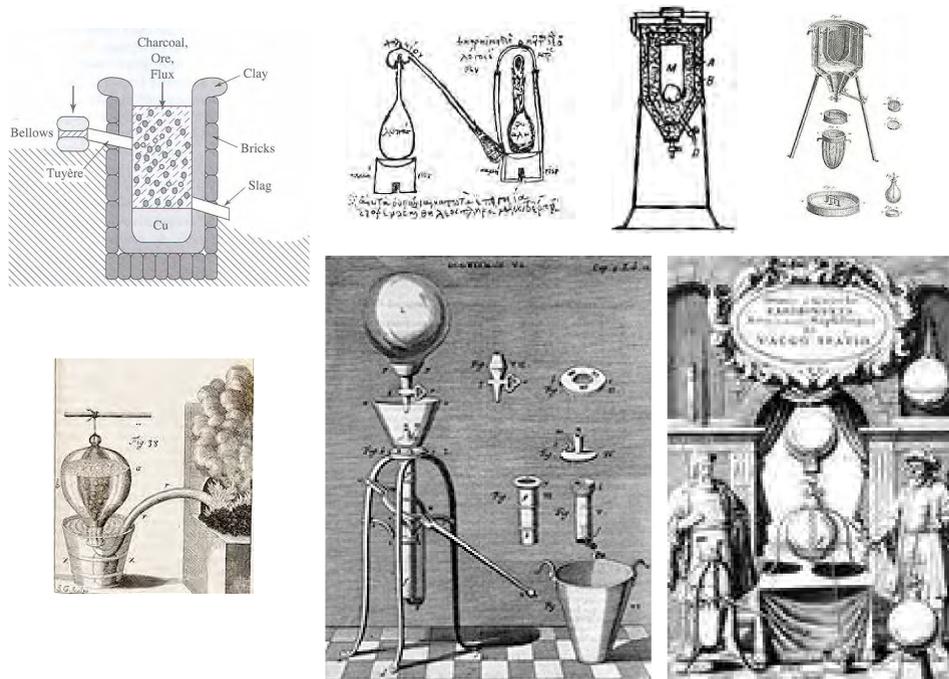


Energia per la chimica



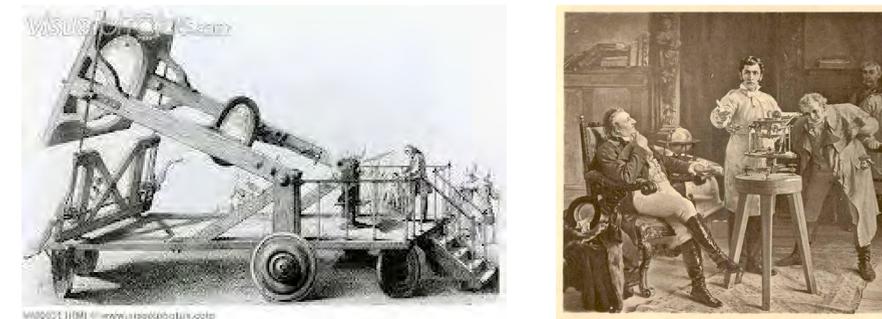
Per separare, purificare o trasformare le diverse sostanze occorre energia. Già nell'antichità sono stati inventati fornelli, forni, mantici ed altri sistemi per raggiungere le temperature necessarie a questi scopi bruciando legna, carbone, oli ed altri combustibili.

Questi sistemi sono stati via via modificati e perfezionati nel corso delle diverse civiltà succedutesi ma soltanto a partire dal '700 la rivoluzione scientifica ha portato sostanziali progressi ed innovazioni.



La scoperta della materia aeriforme nel giro di un secolo e mezzo di prove e ricerche ha portato alla produzione di gas e di loro miscele che permisero di ottenere anche temperature molto elevate. In particolare vennero prodotti gas adatti a fornire anche fiamme molto luminose e distribuibili a distanza a molteplici utenze.

Nel '700 elevate temperature su limitate porzioni del materiale in esame vennero ottenute grazie al cannello ferruminatorio oppure concentrando la radiazione solare con lenti e specchi di varie dimensioni.



Parallelamente la scoperta dell'elettricità e la realizzazione di potenti generatori elettrostatici portò un nuovo grande contributo allo sviluppo della scienza chimica che, alla fine del secolo, ebbe una radicale svolta innovativa con la costruzione della prima pila che favorì un rapidissimo sviluppo degli studi e della ricerca chimica. Ciò segnò la nascita di una vera e propria disciplina, l'Elettrochimica, che permise di raggiungere nuovi traguardi non consentiti dalle tecniche già note, quali la scoperta di molti elementi e la messa a punto di peculiari operazioni chimiche.

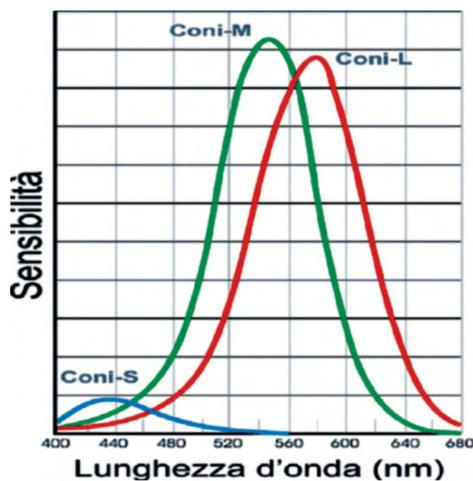
Finalmente, dopo la metà dell'ottocento e lo sviluppo delle tecniche spettroscopiche, iniziarono i primi tentativi per utilizzare l'energia delle radiazioni elettromagnetiche in maniera più razionale e raffinata che non il mero riscaldamento. Via via ciò portò alla definizione della moderna Fotochimica ed alle più recenti tecniche di apporti di energia selettivi e puntuali grazie all'impiego di laser con emissione a una data frequenza e con varia potenza.



Il colore

Il colore è sensazione. Per secoli si è cercata una spiegazione, prima come proprietà della materia, poi come proprietà della luce. Young per primo l'ha cercata nella costituzione dell'uomo..... La scienza dei colori deve essere considerata essenzialmente come una scienza della mente

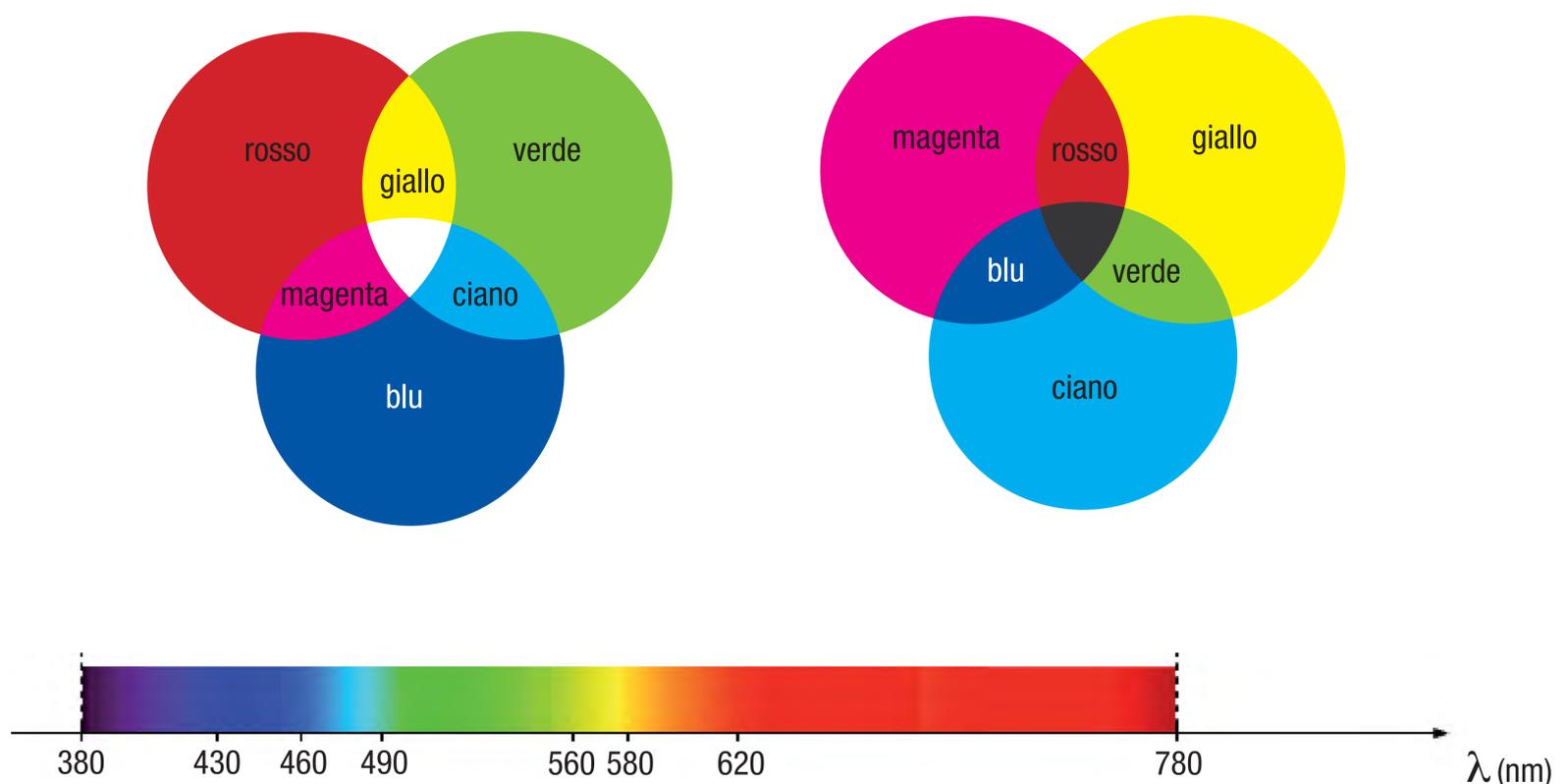
James Clerk Maxwell (1831)



L'occhio umano possiede generalmente tre tipi di recettori dei colori quindi ciascuna radiazione di una data lunghezza d'onda λ viene "vista" come l'insieme dei tre valori restituiti da ciascun recettore. Pertanto mescolando opportunamente tre diversi colori è possibile generare una molteplicità di terne di valori, ciascuna delle quali viene percepita come un singolo colore.

La radiazione che colpisce l'occhio può provenire direttamente da una sorgente luminosa oppure dopo essere stata riflessa da oggetti. Sono quindi possibili due diversi tipi di sintesi dei colori dette rispettivamente addittiva e sottrattiva.

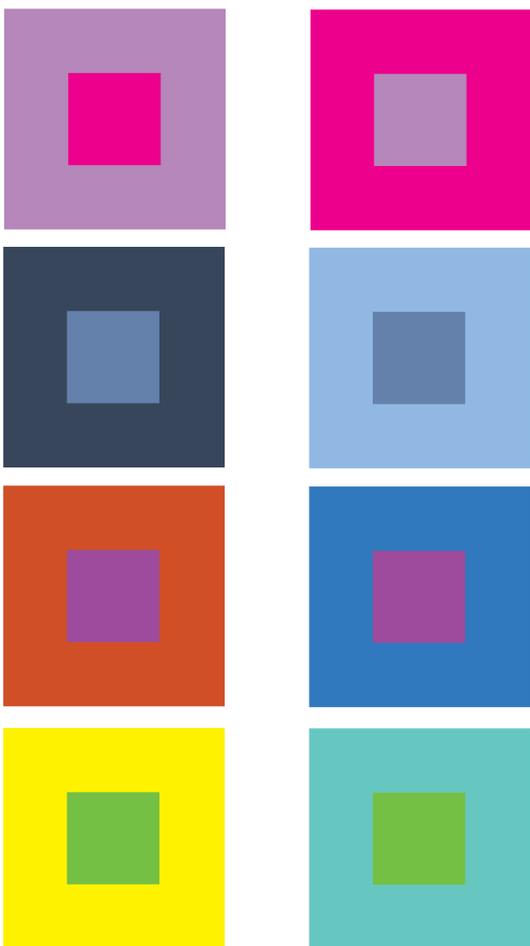
Il bianco, il nero ed altri colori non corrispondono ad alcuna lunghezza d'onda dello spettro visibile e vengono detti acromatici.



Chevreul

Vi sono scienziati che, grazie a dosi fuori dall'ordinario di curiosità, intelligenza e applicazione, trasformano in oro ogni argomento che toccano. Il chimico francese Chevreul, in 102 anni di vita, unì a queste qualità anche parecchio tempo a disposizione

P. Bressan



Michel-Eugène Chevreul (1786-1889) contribuì allo sviluppo della chimica moderna in vari campi. Condusse studi fondamentali sulla saponificazione delle sostanze grasse e pose le basi dell'analisi chimica organica. Inventò la candela stearica, scoprì lo zucchero del diabete, smascherò le pseudoscienze,....

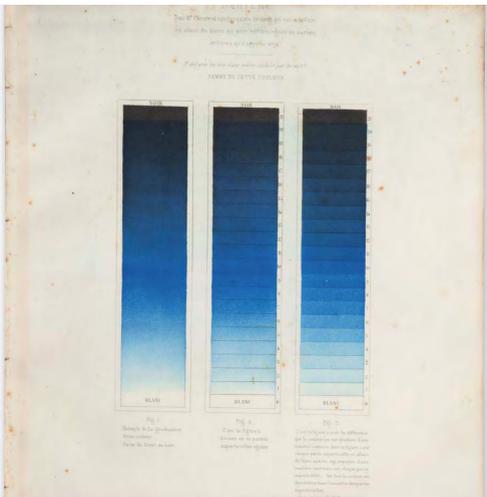
Impresse, inoltre, una decisa svolta agli studi per la definizione di una teoria sui colori e la sua **legge del contrasto simultaneo dei colori** ebbe grande impatto anche nel campo dell'arte. Influenzò molti pittori e, sviluppando la tecnica della sintesi ottica ottenibile accostando piccoli punti di colore, influenzò diverse scuole artistiche quale quella dei Puntillisti.

Le dieci **ruote di colori** ideate da Chevreul costituiscono un sistema accurato per definire un colore e le sue diverse gradazioni dal chiaro allo scuro e rappresentano un capolavoro della chimica dei coloranti e delle tecniche di stampa.

Ogni ruota presenta 72 colori disposti in settori con 20 diverse sfumature che variano regolarmente lungo il raggio. In totale, quindi, una ruota contiene 1440 diversi colori ed i colori dei due settori contrapposti lungo ogni diametro risultano complementari.

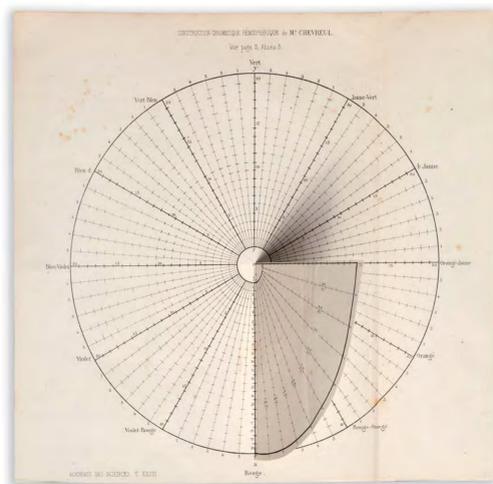
Circoli cromatici di Chevreul

Chevreul nota che un materiale colorato in ROSSO, GIALLO, BLU, ARANCIO, VERDE E VIOLETTO può essere modificato solo in quattro modi



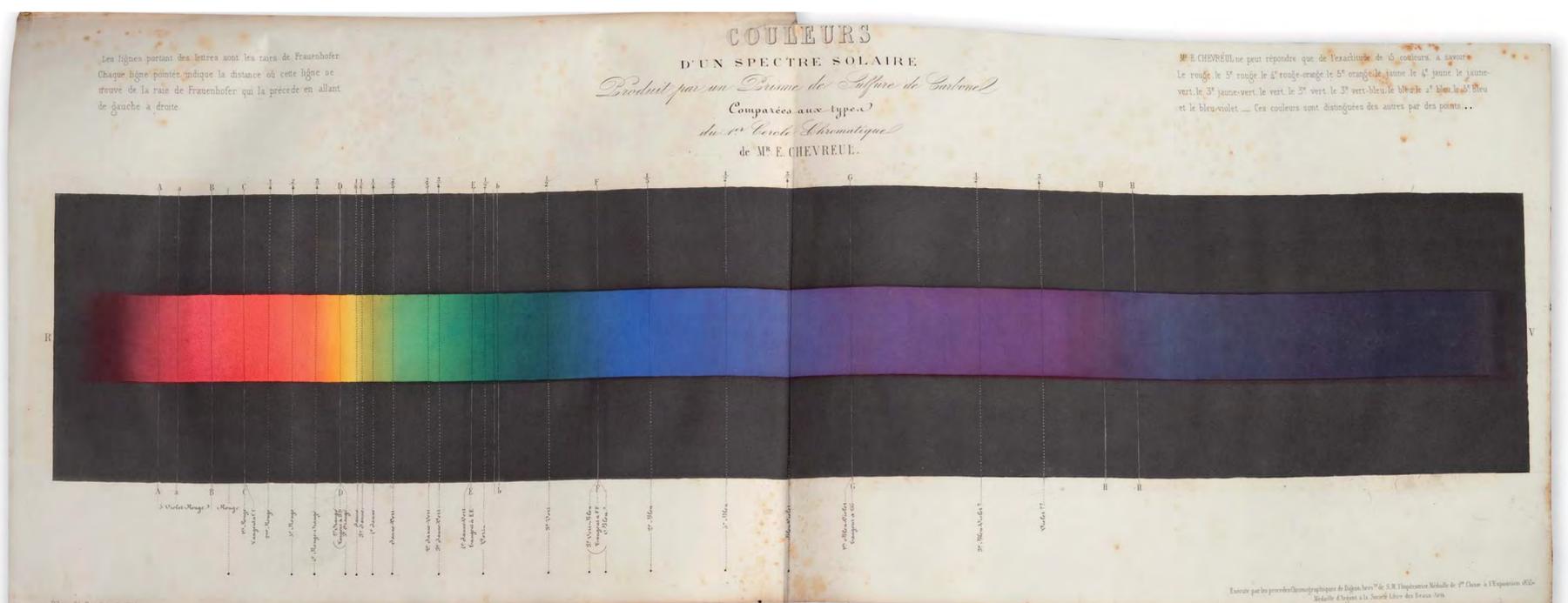
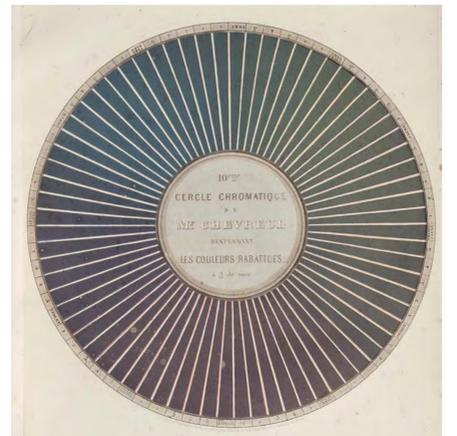
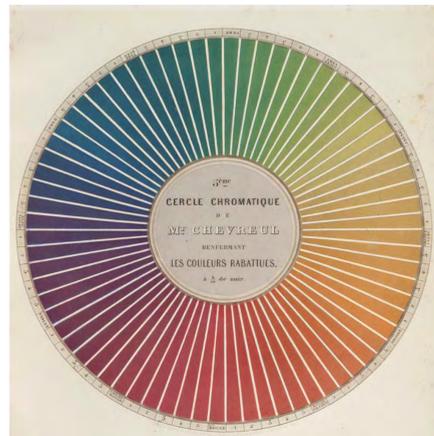
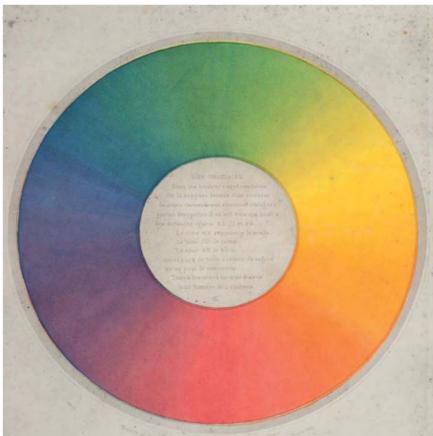
- 1 – con del BIANCO schiarendolo
- 2 – con del NERO scurendolo
- 3 – con un altro colore che ne cambia le proprietà senza offuscarlo
- 4 – con un altro colore che ne cambia le proprietà e lo offusca, sino a nero o grigio

Ne deriva una nomenclatura precisa e non ambigua:



- 1 – TONI del colore
- 2 – GAMMA dei toni dello stesso colore
- 3 – SFUMATURE (nuances)
- 4 – GAMMA DEPRESSA (rabattue)

tutto ciò può essere rappresentato da un insieme cromatico secondo una semisfera cromatica



IDROGENO



ELIO



CARBONIO



AZOTO



OSSIGENO



NEO



SODIO



MAGNESIO



ALLUMINIO



SILICIO



ZOLFO



ARGO



POTASSIO



CALCIO



FERRO



KRIPTO



STRONZIO



XENO



BARIO



MERCURIO

