



LA CHIMICA NELLA SCUOLA

Anno XXIX
Speciale Luglio - Settembre 2007

Direttore responsabile

Pierluigi Riani
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Via Risorgimento, 35 - 50126 Pisa
Tel. 0502219398 - fax 0502219260
e-mail: riani@dcchi.unipi.it

Past-Editor

Paolo Mirone
e-mail: paolo.mirone@fastwebnet.it

Redattore

Pasquale Fetto
Via Carlo Iussi, 9
40068 San Lazzaro di Savena (BO)
Tel. 051450053 cell. 3280221343
e-mail: pasquale.fetto@didichim.org

Comitato di redazione

Liberato Cardellini, Marco Ciardi, Pasquale Fetto,
Paolo Mirone, Ermanno Niccoli, Fabio Olmi,
Pierluigi Riani, Paolo Edgardo Todesco,
Francesca Turco, Giovanni Villani

Comitato Scientifico

Rinaldo Cervellati, Rosarina Carpi gnano,
Aldo Borsese (*Presidente della Divisione di
Didattica*), Luigi Cerruti, Giacomo Costa,
Franco Frabboni, Gianni Michelin, Ezio Roletto

Editing

Documentazione Scientifica Editrice
Via Irnerio, 18 - 40126 Bologna
Tel. 051245290 - fax 051249749

Periodicità: bimestrale (5 fascicoli all'anno)

Abbonamenti annuali

Italia euro 48 - Paesi comunitari euro 58
Fascicoli separati Italia euro 12
Fascicoli separati Paesi extracomunitari euro 15

Gli importi includono l'IVA e, per l'estero le spese di
spedizione via aerea
Spedizione in abbonamento postale Art.2 comma
20/C Legge 662/96 Filiale di Bologna

Ufficio Abbonamenti

Manuela Mustacci
SCI, Viale Liegi, 48/c - 00198 - Roma
Tel. 068549691 fax 068548734
E-mail: soc.chim.it@agora.stm.it

Copyright 1995 Società Chimica Italiana

Pubblicazione iscritta al n. 219 del registro di
Cancelleria del Tribunale di Roma in data 03.05.1996

La riproduzione totale o parziale degli articoli e delle
illustrazioni pubblicate in questa rivista è permessa
previa autorizzazione della Direzione

La direzione non assume responsabilità per le
opinioni espresse dagli autori degli articoli, dei testi
redazionali e pubblicitari

Editore

SCI - Viale Liegi 48/c - 00198 Roma

Stampa

LE GRAFICHE RECORD snc
S. Giorgio di P. (BO) - Tel. 0516650024

SOMMARIO

INTRODUZIONE

A chi serve la storia della chimica? **I**
di Marco Ciardi

I CONTRIBUTI

Un sapere antico, una scienza moderna:
Aspetti della storiografia chimica **1**
di Ferdinando Abbri

Da Paracelso a Spallanzani:

La nascita della chimica moderna fra novità
e antichi sogni (1493-1799) **5**
di Marco Ciardi

Molecole, atomi e struttura della materia:

Da Dalton alla meccanica quantistica
di Leonello Paoloni

**Molecole e atomi: l'ipotesi atomica da
Dalton a Cannizzaro** **39**

**I contesti della scoperta della struttura
molecolare** **51**
La rappresentazione della struttura molecolare

**I contesti della scoperta della struttura
molecolare** **64**
Attività ottica e struttura: la stereo chimica

**I contesti della scoperta della struttura
molecolare** **73**
La cristallografia morfologica come accesso alla
struttura molecolare

**I contesti della scoperta della struttura
molecolare** **83**
Un caso esemplare: la rappresentazione del
benzene 1865-1932

**La scoperta dei raggi X e la struttura della
materia: 1895-1932** **93**

Il sistema periodico: 1869-1914 **104**

La chimica dopo la meccanica quantistica **112**

La fenice more e poi rinasce: **119**
Episodi di storia della chimica del Novecento
di Luigi Cerruti

A chi serve la storia della chimica?

Marco Ciardi

Università di Bologna Dipartimento di Filosofia
Storia della scienza e della tecnica

Da tempo si riflette intorno al rapporto tra storia della chimica e didattica della chimica. Negli ultimi vent'anni questo rapporto è stato esaminato con molta attenzione ed esiste un'ampia letteratura in proposito. Era il 1986 quando Carlo Fiorentini qualificava come «un errore» considerare «la strutturazione concettuale attuale della chimica come punto di partenza per l'insegnamento nella scuola secondaria». ¹ Più o meno negli stessi anni, Leonello Paoloni (uno dei chimici a cui spetta maggiormente il merito di aver consentito lo sviluppo delle riflessioni sulla didattica della chimica, oltre ad aver favorito la crescita degli studi di storia della chimica in Italia), ² sottolineava come «dal punto di vista dell'insegnamento della chimica nella scuola italiana», l'introduzione della storia della disciplina avrebbe potuto servire «a modificarne l'attuale condizione di marginalità», contribuendo a formare «nel discente una cultura personale moderna, aperta alla considerazione di tutte le implicazioni sociali della scienza, a fornirgli un abito critico fondato sulla lettura storica della scienza». ³ Da allora molti passi in avanti sono stati fatti e la storia della chimica si è guadagnata i suoi spazi nell'ambito dell'istruzione secondaria, anche se – purtroppo – ciò è avvenuto quasi esclusivamente per merito delle iniziative (e della passione) di singoli docenti e non grazie ad un progetto organico coordinato a livello ministeriale. D'altra parte, in un paese in cui da sempre non c'è alcuna attenzione nei confronti della ricerca scientifica sarebbe altamente illusorio aspettarsi un occhio di riguardo addirittura per la ricerca storica sulla scienza.

Emblematici sono, in relazione alla questione della ricerca, i dati del rapporto pubblicato in febbraio dalla National Science Foundation degli Stati Uniti (*Science and Engineering Indicators 2006*), che dimostrano chiaramente come «l'economia moderna» sia sempre più «basata sul vantaggio competitivo fornito dalle conoscenze scientifiche e tecnologiche». Per questo motivo non deve sorprendere che «la spesa in ricerca scientifica e tecnologica» sia «in costante aumento». Ecco alcuni esempi: «gli investimenti in ReS rispetto al PIL di Corea del Sud (2,6 per cento), Taiwan (2,3 per cento) e Singapore (2,15 per cento) sono oggi fra i più alti del mondo (più del doppio rispetto al valore italiano)». ⁴ E' dunque ormai palese che la competitività economica di una nazione è strettamente legata alla sua capacità di destinare maggiori energie e, soprattutto, finanziamenti, alla ricerca. Perché dunque farsi del male da soli? Perché non ricorrere a una medicina che offre ottime garanzie di guarigione, aspettando invece che la malattia si risolva spontaneamente, soprattutto se le condizioni continuano a peggiorare? L'atteggiamento non è particolarmente scientifico, si potrebbe dire, e questo ci porterebbe già a una banale conclusione: la classe politica italiana difetta di cultura scientifica, assumendo scelte e decisioni che spesso sono invece irrazionali. Una mancanza di razionalità così profonda, tuttavia, deve avere origini non proprio recenti e storicamente complesse. Un'origine legata a una serie di molteplici fattori, che possono comprendere l'affermazione di determinate discipline e professioni rispetto ad altre, gli stessi oggetti di ricerca coltivati, le teorie e le politiche economiche adottate, la struttura della scuola e dell'università, i modi e i contenuti delle materie impartite, i delicati e mai veramente risolti rapporti fra scienza e religione, ecc. ⁵ I problemi, in sostanza, vengono da lontano e hanno alla base un'idea comune: la scienza non è una forma di cultura. Un'idea molto diffusa, ma del tutto infondata, come ha ben precisato Bernard Cohen: «Per definizione, la storia della scienza comprende lo sviluppo di tutti gli aspetti dell'attività scientifica dai tempi più antichi fino al presente, e lo studio della scienza o di una protoscienza in tutti i campi e in tutti i tipi di culture: se aggiungiamo a ciò lo studio delle matrici sociali e culturali in cui questa attività scientifica si è svolta, nonché gli effetti della scienza sulle altre attività umane, troveremo che la disciplina della storia della scienza abbraccia praticamente niente meno che l'intera storia umana». ⁶

Non c'è dubbio che la chimica ricopra un ruolo di grande rilievo all'interno di questa storia. Da qui la prima necessità di coltivare e diffondere la storia della chimica. Introdurre nella scuola secondaria una storia della cultura chimica non significa piegarsi alle esigenze della sociologia della scienza, né pensare ad un insegnamento dove il ruolo delle teorie e degli aspetti tecnici della disciplina debba essere dimenticato. La chimica va insegnata e gli studenti la devono apprendere, questo è ovvio. Si tratta, tuttavia, di riuscire a fare, soprattutto, un lavoro di qualità più che di quantità, di proporre un insegnamento dove venga privilegiato il metodo, rispetto all'acquisizione dei dati, dove si insista sulla esposizione di problemi piuttosto che sulla soluzione di questioni tecniche. E dove si forniscano i valori culturali della disciplina.

Sotto questo profilo la chimica si trova, a mio avviso, in una condizione estremamente favorevole in ambito didattico, perché la sua storia ha a che fare con una delle più grandi rivoluzioni del pensiero moderno e rappresenta uno dei frutti maturi della filosofia illuministica e della cultura espressa dall'*Encyclopédie*.

Nella voce «Chymie ou Chimie» dell'*Encyclopédie*, firmata nel 1753 da Gabriel-François Venel, veniva sottolineata la necessità di dare vita a una «chimica veramente filosofica», dal momento che i tentativi effettuati sino ad allora erano andati incontro a un completo fallimento. Assai deludenti, in particolare, le soluzioni proposte dai fisici: «non è attraverso questi ultimi aiuti che bisogna cercare di formarsi un'idea della chimica». I chimici, infatti, erano

A chi serve la storia della chimica?

scarsamente interessati «a quelle speculazioni delicate mediante le quali la fisica risolve i principi chimici in piccoli corpi, in corpuscoli in movimento e dotati di un'infinità di forme»; né potevano essere d'accordo sull'affermazione che «la fisica va più lontano della chimica»; al contrario, si mostravano «orgogliosi» del fatto che la chimica potesse penetrare «sino all'interno di certi corpi dei quali la fisica conosce solo la superficie e la figura esteriore». Sapere che i corpi macroscopici erano formati da particelle fra le quali esistevano dei pori, spazi vuoti di uguale grandezza delle particelle, e che queste ultime erano a loro volta composte da altre particelle di forma più piccola, dotate di pori di identiche dimensioni, fino a giungere al livello delle ultime particelle solide e indivisibili, le quali non avevano spazi vuoti al loro interno, non aveva grande importanza per i chimici. Non solo l'ipotesi meccanicistica non dava informazioni sul peso, la forma e la distanza delle particelle primarie, ma non stabiliva alcuna relazione diretta fra le loro proprietà e quelle dei corpi macroscopici. I ricercatori abituati a lavorare in laboratorio su sostanze dotate di qualità specifiche come colore, sapore e odore, non traevano alcun vantaggio nel sapere che i corpi erano formati da strutture materiali invisibili e indeterminabili.

I chimici dell'età dei Lumi, rendendosi conto della scarsa utilità delle proposte meccaniciste, preferirono continuare ad avere come punto di riferimento la filosofia chimica di Paracelso. Non sorprende, dunque, che intorno alla metà del XVIII secolo, a Parigi, Guillaume-François Rouelle, i cui corsi di straordinario successo furono seguiti da personaggi del calibro di Jean Jacques Rousseau, Paul-Henri Thiry d'Holbach e Denis Diderot, trattasse all'interno delle sue lezioni della pietra filosofale e dell'elisir di lunga vita. Sempre per questo motivo, Venel non esitava a evocare l'avvento di un «nuovo Paracelso» che fosse capace di far scoppiare una «rivoluzione» in grado di portare la chimica «accanto alla fisica matematica», ma non subordinata a essa.

Il valore filosofico della rivoluzione lavoisieriana fu colto in pieno da Immanuel Kant. Per molti anni Kant pensò che la fisica o, più precisamente, la meccanica, dovesse rappresentare il modello di riferimento per tutte le altre scienze. Nonostante l'apprezzamento pubblico rivolto all'opera di Stahl nella prefazione alla seconda edizione (1787) della *Critica della ragion pura*, la chimica fu considerata a lungo da Kant un sapere sostanzialmente empirico, secondo quanto aveva precisato nei *Principi metafisici della scienza della natura* del 1786: «Io affermo però che in ogni dottrina particolare della natura si può trovare tanta scienza *propriamente detta*, quant'è la *matematica* che vi si trova. Infatti, secondo quel che si è mostrato, la scienza propriamente detta, soprattutto quella della natura, richiede una parte pura che stia a fondamento di quella empirica e che si basi sulla conoscenza a priori degli oggetti naturali. [...] Fintanto dunque che anche per le azioni chimiche che le materie esercitano le une sulle altre non si trovi nessun concetto che si lasci costruire, cioè non si lasci addurre nessun legge dell'avvicinamento o allontanamento delle parti, secondo cui – magari in proporzione alle loro densità o ad altre simili proprietà – si lascino rendere intuitivi e rappresentare a priori nello spazio i loro movimenti insieme alle loro conseguenze (un'esigenza che difficilmente verrà mai soddisfatta), la chimica non potrà divenire nient'altro che un'arte sistematica, o dottrina sperimentale, mai una vera e propria scienza; i suoi principi, infatti, sono soltanto empirici e non permettono nessuna esibizione a priori nell'intuizione, e di conseguenza, essendo inadeguati nell'applicazione della matematica, non rendono affatto comprensibili secondo la loro possibilità i principi dei fenomeni chimici».

Dopo la rivoluzione lavoisieriana,⁷ la chimica si presentò effettivamente come una disciplina specifica, dotata di un linguaggio e di caratteristiche del tutto personali, che consentirono rapidi progressi dal punto di vista quantitativo. Lavoisier non mise in dubbio il sogno newtoniano, ripreso da Pierre-Simon Laplace, di matematizzare tutte le scienze sperimentali e, quindi, anche la chimica. Fece soltanto comprendere che i fenomeni chimici erano troppo particolari e diversi per essere studiati con gli stessi criteri della teoria meccanica. Tanto per fare un esempio, le riflessioni di Amdeoe Avogadro, il padre della fondamentale legge «uguali volumi di gas, a parità di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di particelle», tennero costantemente presenti i risultati ottenuti da Lavoisier nel *Traité élémentaire de chimie* (1789), e furono sorrette dalla consapevolezza che la ricerca dei fondamenti della chimica costituisse un'attività autonoma rispetto alla fisica, nonostante modelli e strumenti fisici risultassero indispensabili, come per Lavoisier, per condurre in porto tale ricerca.

Il riconoscimento della rivoluzione lavoisieriana, che avvenne intorno al 1793, indusse Kant a rivedere buona parte della sua filosofia trascendentale, in vista della realizzazione di una nuova grande opera dopo le tre *Critiche*. Kant fu così in grado di concepire una teoria della materia che prevedeva una precisa distinzione tra il livello dei fenomeni fisici e quello dei fenomeni chimici.

Lavoisier e Kant saranno alla base della filosofia della chimica che animerà l'opera di Dmitrij Ivanovič Mendeleev, i cui principi fondanti sono ben delineati nella *Faraday Lecture* intitolata *The Periodic Law of the Chemical Elements*, tenuta presso la Royal Institution il 4 giugno 1889. Mendeleev rifiutò, in primo luogo, la caratterizzazione ontologica della tavola periodica, così come Lavoisier aveva teorizzato, nel 1789, l'inutilità di pensare agli elementi ottenuti attraverso l'analisi chimica come ai principi ultimi della materia: «Ciò che si può dire sul numero e sulla natura degli elementi si limita secondo me a discussioni puramente metafisiche: si tratta di problemi indeterminati, che ci si propone di risolvere, che sono suscettibili di una infinità di soluzioni, ma delle quali è probabile che nessuna vada d'accordo con la natura. Mi limiterò dunque a dire che se col nome di elementi intendiamo designare le molecole semplici e indivisibili che compongono i corpi è probabile che non li conosciamo. Invece se colleghiamo al nome ele-

menti o principi l'idea del termine ultimo al quale perviene l'analisi, tutte le sostanze che non abbiamo ancora potuto scomporre sono per noi elementi; non perché possiamo assicurare che questi corpi che consideriamo semplici non siano essi stessi composti di due o persino di un più grande numero di principi, ma perché questi principi non si separano mai, o piuttosto perché non abbiamo alcun mezzo per separarli. Agiscono nei nostri confronti alla maniera dei corpi semplici e non dobbiamo supporli composti che al momento in cui l'esperienza e l'osservazione ci avranno fornito la prova che sono composti».

La legge periodica, basata sul «terreno solido e fertile della ricerca sperimentale», era stata sviluppata «indipendentemente da qualsiasi concezione riguardo alla natura degli elementi». Mendeleev, comprendendo pienamente il senso della rottura concettuale operata da Lavoisier nei confronti della tradizione precedente, polemizzò duramente contro coloro che intendevano mescolare la chimica con le idee di «Democrito riguardo alla materia prima». La tavola periodica degli elementi non traeva «affatto la sua origine dall'idea di una materia unica», e non aveva «alcuna connessione con quel relitto dei tormenti del pensiero classico». Mantenendo «la concezione dell'esistenza di molti elementi, tutti soggetti alla disciplina di una legge generale», la chimica aveva perciò trovato «una risposta alle cause della molteplicità», offrendo «una via d'uscita dal Nirvana indiano», e raggiungendo un indiscutibile grado di autonomia rispetto alla fisica. L'interpretazione filosofica della chimica di Kant trovava ora così il suo degno compimento: «Nel connettere con nuovi legami la teoria degli elementi chimici alla teoria delle proporzioni multiple di Dalton, cioè alla struttura atomica dei corpi, la legge periodica ha aperto alla filosofia naturale un nuovo e vasto campo di speculazione. Secondo Kant vi sono al mondo «due cose che non cessano mai di suscitare l'ammirazione e la riverenza dell'uomo: la legge morale che è dentro di noi, e il cielo stellato che è sopra di noi». Ma quando rivolgiamo i nostri pensieri alla natura degli elementi e alla legge periodica, dobbiamo aggiungere un terzo oggetto di ammirazione, cioè «la natura degli individui elementari che scopriamo ovunque intorno a noi». Senza di essi lo stesso cielo stellato sarebbe inconcepibile; e negli atomi vediamo contemporaneamente le loro individualità peculiari, l'infinita molteplicità degli individui, e la sottomissione della loro apparente libertà alla generale armonia della Natura».

L'interpretazione atomistica degli elementi lavoisieriani non rappresentava l'ennesimo tentativo di ridurre la spiegazione dei fenomeni chimici alla fisica e, in particolare, alla teoria meccanica. Al contrario, era la chimica, ormai dotata di status autonomo, a proporre una feconda possibilità di collegamento, prima di allora rilevatosi impossibile, fra il mondo delle qualità macroscopiche e quello delle quantità microscopiche, fra gli elementi e gli atomi. Per questo motivo Dalton non aveva esitato, nel 1808, a intitolare la sua opera principale *A New System of Chemical Philosophy* (1808-27). L'autonomia della chimica rispetto alla fisica venne riconosciuta anche da Auguste Comte, che esaminò i fondamenti filosofici della disciplina nelle lezioni del *Cours de philosophie positive* (1830-42) che vanno dalla trentacinquesima alla trentanovesima, tentando anche di precisarne i rapporti con le scienze della vita: «L'azione chimica presenta evidentemente, in se stessa, qualche cosa di più della semplice azione fisica, e qualche cosa di meno dell'azione vitale, malgrado le vaghe approssimazioni che considerazioni puramente ipotetiche possono indurre a stabilire fra questi tre ordini di fenomeni». Compito della chimica, infatti, era quello di «studiare le leggi dei fenomeni di composizione e di decomposizione che risultano dall'azione molecolare e specifica delle diverse sostanze naturali o artificiali, le une sulle altre». In precedenza anche il grande Humphry Davy, secondo il quale la parte sublime della chimica non era costituita dallo studio di nuove sostanze e delle leggi delle loro combinazioni, bensì dalla ricerca delle affinità, ovvero delle forze che regolavano il comportamento della materia, non mise in dubbio l'autonomia della tavola degli elementi semplici di Lavoisier, che contribuì ad ampliare in maniera rilevante, isolando, a partire dal 1807, il sodio, il potassio, il calcio, il bario, lo stronzio, il magnesio ed infine, nel 1810, il cloro.

Questa breve incursione (ma si potrebbe dire molto altro) nel dibattito sul ruolo della chimica nel Settecento e nell'Ottocento ci fa capire quanto sia stata sentita e sviluppata una riflessione sui fondamenti filosofici e culturali della disciplina. Perché questo non dovrebbe accadere ancora oggi? E perché in questo dibattito non dovrebbero essere coinvolti gli studenti delle scuole secondarie (e insieme a loro i docenti delle discipline umanistiche)? Penso che gli studenti possano apprezzare l'immagine di una scienza modesta e non superba, che si confronta con altre forme di sapere (in primo luogo la filosofia), di uno strumento conoscitivo non assoluto ed in continua evoluzione, eppure indispensabile, creativo e non dogmatico. Tutto ciò può servire sia a coloro che decideranno di intraprendere altre professioni rispetto a quelle direttamente collegate con il mondo della scienza, sia a coloro che sceglieranno, ad esempio, di iscriversi ad un corso di laurea in chimica. Infatti, possiamo essere sicuri che gli studenti universitari abbiano acquisito piena consapevolezza dell'importanza del ruolo culturale della loro disciplina? Che riescano a pensare allo studio della chimica come ad un'attività di ricerca creativa, in continuo movimento e non come ad una professione esclusivamente tecnica?

Ha scritto Max F. Perutz, premio Nobel per la chimica nel 1962: «È importante coltivare la passione non meno dell'intelligenza, poiché questa senza quella è priva di valore. La scienza è un'avventura e ogni scienziato dovrebbe studiare non solo ciò che gli interessa, ma ampliare la sfera delle varie discipline: essa è come un'arte e, in conformità con ogni attività creativa, ha bisogno di immaginazione».⁸ Per questo motivo è importante per uno studente confrontarsi con la storia della scienza e, in particolare, con la storia della chimica.

Tutto ciò giustifica, a mio avviso, la scelta da parte di CnS di dedicare un numero speciale alla storia della chimi-

A chi serve la storia della chimica?

ca. Ringrazio in particolare Pierluigi Riani, direttore di CnS, che ha fortemente voluto questo volume, Pasquale Fetto, che ha consentito la sua concreta realizzazione, e gli autori, per aver aderito al progetto, manifestando una rara sensibilità nei confronti delle questioni didattiche e delle loro relazioni con la ricerca specialistica.

Naturalmente questo volume, per affrontando cronologicamente molta parte della storia della chimica, non ha avuto la pretesa di scrivere una completa storia della chimica. Ci auguriamo, tuttavia, che i materiali ed i temi presentati (che sono il frutto di anni di ricerche specialistiche), possano essere un valido supporto per l'attività di molti insegnanti e di numerosi studenti, sia della scuola secondaria, sia in ambito universitario.

Bibliografia

1. C. Fiorentini, *La legge dei volumi di Gay-Lussac: una legge evidente?* in *Storicità e attualità della cultura scientifica e insegnamento delle scienze*, a cura del C.I.D.I., Firenze, Marietti – Manzuoli, 1986, p. 231.
2. Carlo Fiorentini e Leonello Paoloni sono anche due dei membri fondatori del Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica (GNFSC), nato nel 1985.
3. L. Paoloni, *La storia nella didattica chimica: modi, contesti, attualità*, in *Orientamenti di ricerca educativa e didattica della chimica*, a cura di E. Ferroni, Firenze, Quaderni del Centro di Documentazione, n. 1, 1984, p. 65. (il volume raccoglie parte dei contributi presentati al III Convegno Nazionale di Didattica Chimica della Divisione Didattica della Società Chimica Italiana, organizzato a Firenze dal 7 al 10 dicembre 1983).
4. S. Pistoï, "Ricerca: un mondo che cambia", in «Le Scienze», n. 452, aprile 2006, p. 17.
5. Cfr. R. Simili (a cura di), *Ricerca ed istituzioni scientifiche in Italia*, Roma-Bari, Laterza, 1998. M. Ciardi, *Amedeo Avogadro. Una politica per la scienza*, Roma, Carocci, 2006.
6. I. Bernard Cohen, *Il pubblico degli storici della scienza*, in M. Baldini (a cura di), *Problemi e prospettive di storia della scienza*, Roma, Città Nuova, 1986, p. 107.
7. Cfr. A.-L. Lavoisier, *Opuscoli di fisica e di chimica*, a cura di M. Ciardi e M. Taddia, Bologna, Bononia University Press, 2005.
8. M. F. Perutz *Consigli per i futuri scienziati e considerazioni sui pochi premi Nobel assegnati in Italia*, in *Le molecole dei viventi*, Roma, Di Renzo Editore, p. 35, 2007.

Un sapere antico, una scienza moderna: aspetti della storiografia chimica

Ferdinando Abbri

*Dipartimento di studi storico-sociali e filosofici
Università di Siena, Arezzo*

La scrittura di una storia della chimica ha sempre posto problemi metodologici complessi che sono collegati alle caratteristiche peculiari del sapere chimico che possono essere schematicamente così riassunte: una pratica e una sperimentazione di tipo "chimico" su sostanze primarie, organiche e metalli, costituiscono una caratteristica delle civiltà, occidentali e orientali, sin dall'Antichità, ma erano inserite in un quadro concettuale e filosofico di tipo non chimico bensì alchemico. I cultori, ricordati nei papiri in lingua greca, di pratiche imitative di sostanze preziose che erano attivi nell'Egitto tolemaico e romano pensavano sé stessi come artigiani, e il successivo inserimento di queste pratiche in un contesto metafisico produsse l'alchimia greca, non una scienza chimica.

E' chiaro che lo storico della prima chimica moderna si trova a dovere valutare il rapporto tra alchimia e chimica, prendendo atto che il sapere alchemico è antichissimo mentre la chimica come scienza, ossia socialmente pensata e percepita come tale, quindi istituzionalizzata, è un'invenzione della tarda modernità. Al momento di progettare un percorso narrativo, lo storico professionale della chimica ha di fronte a sé domande cruciali quali: da dove cominciare? Con che cosa cominciare? Se è agevole per lo storico dell'astronomia trovare il punto d'inizio per la storia della sua disciplina, lo storico della chimica ha davanti un universo tematico affascinante, ampio ma anche imbarazzante: l'alchimia.

La soluzione interpretativa più semplice a questo problema è stata quella d'individuare un passaggio lineare, indolore dell'alchimia alla chimica, una sorta di trasmutazione improvvisa, ma questo mutamento non è storicamente plausibile e non è confermato dalle fonti. La considerazione dell'alchimia come una sorta di lungo preludio alla chimica moderna non serve a comprendere né le vicende dell'alchimia né a delineare una genesi significativa della chimica come scienza. L'alchimia ellenistica, quella bizantina, quelle islamica e latina medievali continuarono ad avere fortuna nella prima età moderna e si trovarono a convivere con i primordi della chimica in un'interazione significativa con scambi di concetti, strumenti e pratiche sperimentali pur appartenendo ad universi di discorso assai diversi. Non a caso durante la prima rivoluzione scientifica, nel secolo XVII si ritrova un uso di termini differenti (alchimia, chemica, spagirica, chimica) per designare un sapere nuovo: la fluidità linguistica a fronte di un sapere emergente è un segno delle difficoltà disciplinari di quel sapere.

I medici e i farmacisti che si occupavano di "chimica" nel Seicento e nella prima metà del Settecento si trovarono a discutere anche delle origini della loro scienza, a dovere spiegare le sue caratteristiche sulla base di una sorta di genealogia storica. In tal modo affrontarono gli stessi problemi di quei chimici professionisti che si dedicarono, a partire dalla fine del Settecento, alla scrittura di storie professionali e dettagliate della chimica. Conviene ricordare due esempi.

Nel 1668 il medico, chimico e filologo danese Ole Borch (Olaus Borrichius, 1626-1690) pubblicò una dissertazione dal titolo *De Ortu et Progressu Chemicæ* che era destinata ad una grande fortuna e diffusione: fu ristampata, e si ritrova nelle biblioteche personali di Newton e di Lavoisier. Nel *De Ortu* Borch rivendicò decisamente l'origine egiziana, antichissima, ermetica, premoisaica della chimica. Il medico danese era un sostenitore del primato egiziano nelle origini della conoscenza antica e moderna e le sue opere storiche e filologiche testimoniano la permanenza di temi ermetici nel quadro della rivoluzione scientifica. Nel *De Ortu* Borch considerò la chimica come la scienza di Ermete o Mercurio Trismegisto (tre volte grande), la cui genesi era da attribuirsi direttamente alla Trinità divina, si presentava pertanto come la forma più alta di conoscenza. Sulla chimica dovevano fondarsi tutte le scienze: la chimica, in quanto unione di teoria e pratica, rappresentava la base della conoscenza medica, delle arti meccaniche, dell'attività operativa dell'uomo sulla natura.

L'interesse di Borch per la chimica e per le sue radici storiche era strettamente intrecciato a tematiche di ordine diverso: mediche, filosofiche, esegetiche e di filosofia della storia. Nel 1674 pubblicò una dissertazione sulle cause della diversità delle lingue e della scrittura dopo l'episodio della Torre di Babele che s'inseriva nel dibattito seicentesco sul significato dei geroglifici e cercava di spiegare come l'antico sapere chimico egiziano si era potuto diffondere nel mondo occidentale e in quello orientale. In quello stesso anno difese la sapienza di Ermete, degli egiziani e dei chimici pubblicando un trattato eruditissimo sulle antiche radici ermetiche del sapere chimico: da Ermete egiziano alla Grecia, quindi al mondo latino e arabo la chimica era giunta sino all'età moderna e si era affermata con Paracelso come iatrochimica. Non solo quindi il danese indicò il primato dell'Egitto come culla del sapere e origine di ogni conoscenza ma stabilì che l'importanza della chimica derivava dalla sua origine antichissima. La legittimità della chimica medica era attestata dalle sue origini divine e nei primordi della civiltà: un sapere come quello chimico doveva essere difeso, sostenuto e protetto perché la sua fondatezza era certificata anche dalle sue origini.

Nella cultura del Seicento per un medico aggiornato come Borch, antichità era sinonimo di validità e tra l'an-

Aspetti della storiografia chimica

tica alchimia e la moderna chimica si poteva solo individuare una continuità che ne sanzionava l'importanza.

Nel terzo tomo (1753) dell'*Encyclopédie* di Diderot e D'Alembert il chimico e medico Gabriel-François Venel (1723-1775) scrisse un'ampia voce "Chimica" che era destinata a conoscere grande diffusione e ad esercitare molta influenza nei dibattiti settecenteschi sulla natura e la storia del sapere chimico. La voce di Venel è divisa in due parti ben distinte, una teorica e l'altra storica e quella storica apparve così rilevante che venne ristampata alla fine del secolo nei volumi di chimica della nuova *Encyclopédie méthodique*. La parte teorica mira ad una definizione netta delle differenze tra chimica e fisica: tutto il discorso di Venel si svolge sul registro della teorizzazione d'una demarcazione chiara e definita dei metodi e dei contenuti della chimica rispetto a quelli della fisica. Fedele ai canoni della scuola medica e chimica di Montpellier alla quale si era formato, Venel stabilisce che il chimico, a differenza del fisico che si occupa di masse omogenee, considera le qualità, l'eterogeneità e i mutamenti all'interno delle sostanze: la chimica è letteralmente una scienza profonda perché guarda alla composizione chimica che è la sola in grado di spiegare le qualità percepibili e osservabili dei corpi.

Venel si oppose dunque ad ogni forma di riduzionismo della chimica alla fisica meccanicista, individuò in Johann Joachim Becher (1635-1682) e soprattutto in Georg Ernst Stahl (1659-1734) gli autentici innovatori della chimica perché avevano considerato la "mistione" come fatto chimico primario e originario, che non poteva essere confusa con l'unione fisica delle masse. Nella voce "Chimica" lo sforzo del medico di Montpellier fu quello di segnare il territorio, quanto a metodi e a contenuti, della chimica che si tradusse nella rivendicazione della specificità e dignità di questa disciplina.

Nella parte storica, che costituisce una vera e propria storia della chimica, Venel ha come riferimento principale gli scritti di Borch e segue da vicino le argomentazioni sue e di quei sostenitori dell'antichità della chimica che rinvenivano esempi di sapere chimico in ogni luogo letterario e filosofico del passato, ma non nasconde il suo scetticismo e le sue perplessità. I suoi riferimenti sono venati di ironia e non mancano apprezzamenti nei confronti di quegli autori che avevano criticato il primato egizio del sapere chimico. Per Venel le tracce della chimica sono assai difficili da trovare nell'antichità, e si rischia sempre di confondere la chimica con l'alchimia. Il riferimento a Becher, che pure aveva praticato l'alchimia, e a Stahl, ossia ad una tradizione essenzialistica, capace di spiegare le qualità a partire dalla composizione dei corpi, significava un rifiuto radicale dell'alchimia e di ogni progetto di trasmutazione: il vero oggetto della chimica erano le trasformazioni materiali. In effetti, Venel aveva visto con grande lucidità che grazie a Stahl l'alchimia in quanto filosofia naturale aveva cessato di avere un ruolo storico significativo e un profilo culturale alto.

La storia della chimica di Venel è segnata da un profondo scetticismo nei confronti di quegli entusiasti del Seicento che avevano ammesso e difeso una genesi antichissima della chimica e non a caso in questa storia il primo autentico protagonista è Ruggero Bacone (1214-1292).

Della storia della chimica di Venel è importante richiamare due aspetti. Il primo riguarda la sottolineatura della specificità della chimica, di conseguenza un confronto tra Robert Boyle (1627-1691) e Becher va tutto a vantaggio del secondo. In questo caso la storia serve a rafforzare l'affermazione fatta nella parte teorica di una specificità della chimica rispetto alla fisica. Una volta liberatasi dai sogni e dalle chimere dell'origine antichissima della chimica la storia rivela un percorso principale che conferma il carattere specifico della chimica, la sua dissonanza rispetto alla fisica. Alchimisti, filosofi, medici, chimici, mineralogisti, naturalisti sono posti in una successione che rispetta l'ordine cronologico ma il filo interpretativo è dato dalla progressiva affermazione della chimica come scienza delle qualità e delle mistioni dei corpi.

Il secondo aspetto riguarda il ruolo della storia nel più generale processo di affermazione della storia della scienza e delle singole scienze nel secolo dei Lumi. La storia della chimica di Venel non rispettava i canoni storiografici cari ai *philosophes* ma costituiva pur sempre un importante tentativo di mettere in dubbio la genesi ermetica, egiziana del sapere chimico e di delineare uno spazio storico della chimica caratterizzato dalla sperimentazione e dalla mentalità chimica. Non a caso Venel non risparmiava elogi a un ceramista geniale come Bernard Palissy e si sforzava di separare la sperimentazione creativa e progressiva nelle sue applicazioni a varie arti di un Johann Rudolph Glauber (1603-1670) rispetto alle sue concezioni mistiche, ereditate dall'alchimia. La parte storica della voce "Chimica" di Venel è un documento significativo della produzione storiografica sulle scienze rintracciabile nel Settecento.

In tempi diversi Borch e Venel avevano posto in agenda il problema delle origini della chimica, e in particolare il rapporto tra alchimia e chimica, che era destinato a diventare un punto cruciale nella storiografia della chimica.

Tra il 1797 e il 1799 il chimico tedesco Johann Friedrich Gmelin (1748-1804) pubblicò a Gottinga tre volumi della sua *Geschichte der Chemie* che avevano come sottotitolo "seit dem Wiederaufleben der Wissenschaft bis an das Ende des 18. Jahrhunderts", ossia dal rinascimento della scienza sino alla fine del XVIII secolo, ossia all'età a lui contemporanea. Nella Introduzione Gmelin forniva un *Ueberblick*, uno sguardo della storia della chimica in cui chiariva che rinascimento andava inteso nel senso del tempo in cui la chimica si era presentata come scienza. Il chimico tedesco aveva organizzato la sua ricostruzione in modo cronologico individuando età o periodi come caratteristici della storia, la quale iniziava con una storia intermedia (*mittlere Geschichte*) che comprendeva la chimica dal XII secolo alla iatrochimica del XVII secolo: si andava quindi dagli arabi ai paracelsiani. Il periodo della storia più nuova (*neuere Ges-*

chichte) era organizzato in tre periodi caratterizzati da Boyle, Stahl e Lavoisier. Giova sottolineare che l'età lavoisieriana comprende una trattazione di oltre milleduecento pagine a dimostrazione della centralità acquisita dalla chimica nella seconda metà del Settecento.

Nella grossa storia di Gmelin non c'è alcun riferimento alla "chimica" dell'Antichità, è da ipotizzare che Gmelin potesse ammettere un "primo periodo" nella storia ma resta il fatto che la sua ricostruzione ignora il passato alchemico e si concentra sul presente della scienza.

Il problema e la liquidazione dell'alchimia tornarono prepotentemente in *The History of Chemistry* (1830-31) del chimico scozzese Thomas Thomson (1733-1852), un'opera in due volumi che conobbe una ristampa nel giro di pochi anni. Nel *Preface* alla sua storia Thomson indicò con precisione le scelte da lui operate nella narrazione storica, stabilendo subito che l'*Alchymy, or the art of making gold*, dalla quale trae origine la chimica, era significativa in quanto era in grado di fornire un quadro delle aberrazioni dell'intelletto umano, che non poteva essere ignorato. La chimica era infatti l'unica scienza che aveva tratto origine da un terreno simile a quello della magia e dell'astrologia. Gli scritti alchimistici sono voluminosi e mistici e capaci di offrire materiale per una storia molto dettagliata, ma Thomson afferma di avere scelto una trattazione sintetica nel primo capitolo perché questi testi forniscono una quantità limitata di informazione, quindi è del tutto inutile dedicare molto spazio alle "reveries" di quei fanatici o impostori che erano gli alchimisti.

Thomson introduce una divisione che era destinata a conoscere una grande fortuna nella storiografia, ossia la separazione dell'alchimia dalle arti chimiche per le quali Plinio costituisce una guida utile, anche se le sue descrizioni dei processi sono spesso non intelligibili per un lettore moderno. È importante sottolineare che da un punto di vista storico si comincia ad affermare la possibilità di trattare le arti "chemiche" dell'Antichità come qualcosa di diverso e separato dai trattati alchemici. La storia di Thomson si articola dalla chimica araba sino allo stato presente della scienza, e nella sua trattazione occupano uno spazio importante le ricostruzioni della chimica in contesti politici differenti: allo sviluppo della chimica in Gran Bretagna, in Francia e in Svezia sono dedicati tre capitoli ampi e specifici che riflettono i progressi della scienza nei primi trent'anni dell'Ottocento.

Le figure riprodotte nelle antiposta di queste storie della chimica sono indicative e significative: in quella dello scozzese Thomson è riprodotto un ritratto dello scozzese Joseph Black (1728-1799), uno dei padri della chimica pneumatica del secondo Settecento. Vale la pena di ricordare che nell'Ottocento l'immagine cosmopolita della scienza e dei suoi cultori si stava trasformando da ideale in un luogo retorico che nascondeva la concorrenza tra le varie comunità nazionali. Nel corso del Settecento i *philosophes* e i *savants* si consideravano come appartenenti ad una comunità sopranazionale del sapere, anche se questa percezione non eliminava certo la competizione tra i vari cultori delle scienze. Con il romanticismo ottocentesco si svilupparono le comunità scientifiche nazionali: la chimica divenne istituzionalizzata a livello universitario, i chimici furono professionalmente al servizio di industrie e del potere politico e si consideravano prima di tutto come appartenenti ad una comunità nazionale. Al tecnico chimico errante del Rinascimento – i *Feuerkünstler* attivi nelle saline tedesche – si erano ormai sostituiti chimici professionisti che erano al servizio del proprio stato. Anche la trattazione storica divenne uno strumento per affermare la superiorità di una scuola. Basti pensare alla fortuna editoriale della *Histoire de la chimie* di J.-C.-Ferdinand Hofer (1811-1878) che venne pubblicata nel 1842 e che nel 1862-69 era già arrivata alla decima edizione: alcune delle grandi storie della chimica dell'Ottocento vennero pubblicate nel mezzo delle discussioni e delle polemiche sulle origini nazionali della chimica moderna.

Il chimico tedesco Hermann F. M. Kopp (1817-1892), attivo a Giessen con Liebig, quindi professore a Heidelberg, può essere considerato come il primo storico professionale della chimica perché una trattazione storica della disciplina fu anche oggetto del suo insegnamento universitario. Tra il 1843 e il 1847 Kopp pubblicò i quattro volumi della sua *Geschichte der chemie* che hanno nelle antiposta i ritratti di Lavoisier, Berzelius, Davy e Liebig. Da buon professore tedesco, quindi preciso e metodico, Kopp apre il primo volume della sua opera con una *Allgemeine Geschichte der Chemie*, ossia un quadro generale nel quale sono definiti il fine, le caratteristiche, i limiti, l'interesse e l'utilità della storia della chimica, e il modo in cui deve essere scritta. Questo primo volume è organizzato cronologicamente e Kopp fa ricorso al concetto di periodo, che era destinato a grande successo per tutto l'Ottocento e il Novecento; la sua esposizione è infatti segnata da cinque periodi. Il primo riguarda l'Antichità, e Kopp illustra le conoscenze chimiche dagli egiziani ai romani passando per i fenici, gli ebrei e i greci. Questo periodo non coincide affatto con l'alchimia, alla quale è dedicato il secondo periodo (*Zeitalter der Alchemie*), ma con le conoscenze degli elementi e soprattutto le conoscenze di tipo empirico. È chiaro che l'alchimia risultava differente dalla chimica dell'antichità: l'alchimia era la disciplina che operava sui metalli. Gli altri periodi della storia sono relativi alla iatrochimica, alla chimica del flogisto e all'epoca delle ricerche quantitative. Da questo si può dedurre che la quantificazione costituiva per Kopp il momento centrale della nascita della chimica moderna.

Nel secondo volume la trattazione storica si unisce ad una trattazione di tipo tematico: vi si ritrovano infatti una storia del nome, concetto e studio della chimica, della chimica analitica, mineralogica e farmaceutica, e le storie speciali, in particolare un'ampia storia speciale dell'alchimia, e la storia della dottrina dell'affinità e della stechiometria. I due restanti volumi contengono una storia dei processi chimici, soprattutto delle singole sostanze, e dettagliati contri-

Aspetti della storiografia chimica

buti alla storia della chimica organica.

L'universo tematico della storia della chimica di Kopp è veramente ampio, articolato e questa trattazione storica finisce per fornire un vero e proprio quadro della scienza. Questo non è sorprendente ove si consideri che nella storiografia del secondo Ottocento si è in presenza di chimici di professione che si dedicavano alla storia della loro scienza e che pensavano la trattazione storica come un modo di presentare la scienza. La fortunata *Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart* (Storia della chimica dai tempi antichi sino al presente) (1888) del chimico tedesco Ernst S. C. von Meyer (1847-1916) voleva essere programmaticamente una introduzione allo studio della chimica. D'altra parte William Ramsay pubblicò nel 1908 degli *Essays Biographical and Chemical*, che contenevano conferenze di storia e di epistemologia del celebre chimico britannico.

Le storie della chimica pubblicate dagli inizi del Novecento sino alla grande *A History of Chemistry* (1961-1970) di James R. Partington (1886-1965) si trovarono ad affrontare di nuovo il problema dell'alchimia e delle origini della chimica. Nella *History of Chemistry* (1909-1910) di Thomas E. Thorpe (1845-1925) si parla chiaramente di chimica degli antichi, di filosofia chimica degli antichi, quindi di alchimia perché alcune concezioni dell'alchimia erano state definite in maniera più precisa dal chimico francese Marcellin Berthelot (1827-1927), ed erano divenute canoniche nelle storie scritte da chimici di professione.

Negli ultimi decenni dell'Ottocento Berthelot fornì contributi di rilievo per lo studio dell'alchimia antica e medievale, che si concretizzarono in volumi e nell'edizione, condotta con C.-E. Rouelle, della *Collection des anciens Alchimistes grecs* (1887-1888). In *Les Origines de l'Alchimie* (1885) Berthelot chiariva che la storia della scienza era soprattutto il dominio dei filosofi e delle persone interessate alla "marche générale de l'esprit humain", era tuttavia necessario che anche il chimico considerasse le radici storiche del proprio sapere. Il progresso della chimica veniva visto da Berthelot come scandito da tre fasi. L'alchimia si configurava come scienza "intermedia" che veniva quindi a collocarsi tra magia e lo spirito presente, assolutamente positivo. L'alchimia, che appariva nell'età positiva come un qualcosa di chimerico, era in verità una tappa necessaria che faceva da ponte tra due epoche del cammino dello spirito verso la ragione scientifica. L'alchimia era dunque una scienza mista, che conservava il misticismo dell'età magica ma si era anche aperta all'attività pratica e sperimentale, si era cioè incamminata verso l'affermarsi della chimica come scienza vera e propria, ossia positiva. Secondo Berthelot nei testi alchemici era possibile individuare un patrimonio di strumenti, tecniche e l'accumulazione di conoscenze chimiche, pur inseriti in un contesto magico e metafisico.

La definizione dell'alchimia come scienza mista indusse Berthelot a parlare in lavori successivi di "chimie des anciens et du moyen âge", cioè ad utilizzare un evidente anacronismo. La reazione contro il positivismo svelò le debolezze metodologiche insite nell'approccio storico di Berthelot, ma l'esigenza di considerare storicamente e criticamente il problema dell'Alchimia si radicò fortemente nella storiografia della scienza del Novecento.

Nel Seicento e nel Settecento Borch e Venel, a fronte del lento emergere di una nuova disciplina come la chimica, si preoccuparono di individuare le radici storiche di questa scienza, ossia posero il problema del rapporto tra alchimia e chimica, giungendo a soluzioni opposte. Questo rapporto rimase decisivo, cruciale per ogni storia generale della chimica anche in considerazione del fatto che la storiografia di questa scienza è stata per lungo tempo il dominio esclusivo di chimici di professione, attivi nell'indagine scientifica.

La storiografia contemporanea della scienza, l'attuale storia culturale della chimica è giunta alla conclusione che la storia dell'alchimia e la storia della chimica costituiscono due capitoli differenti delle vicende della conoscenza umana, che alchimia e chimica condividevano alcune esigenze, processi e tecniche, ma non possono essere considerate come due capitoli o due facce di una stessa storia. La scrittura della storia dell'alchimia e la scrittura della storia della chimica moderna riguardano universi tematici e di discorso ampiamente e sostanzialmente differenti.

L'alchimia era un sapere millenario che rispondeva a esigenze spirituali e materiali; la chimica è conoscenza scientifica che, nata nell'Età moderna, si è sviluppata come scienza e tecnologia ed è stata, in senso positivo e in senso negativo, decisiva per la vita dell'uomo moderno e contemporaneo.

Bibliografia essenziale

- Alchimia. I testi della tradizione occidentale*, a cura di M. Pereira, Milano, Mondadori 2006.
B. Bensaude-Vincent, I. Stengers, *Histoire de la chimie*, Paris, Editions la Découverte 1993.
W.H. Brock, *The fontana history of chemistry*, London, The Fontana Press 1992.
J.F. Gmelin, *Geschichte der Chemie*, 3 voll., (1797-1799), rist. Hildesheim, Olms 1965.
H. Kopp, *Geschichte der Chemie*, Braunschweig, Druck und Verlag von F. Vieweg und Sohn 1843-1847, 4 voll.
E. von Meyer, *Storia della chimica dai tempi più remoti all'epoca moderna*, a cura di M. Giua e C. Giua Lollini, Milano, Hoepli 1915.
A. Mieli, *Pagine di storia della chimica*, Roma, Casa Editrice Leonardo da Vinci 1922.
J.R. Partington, *A History of Chemistry* (1961-1970), 4 voll., rist. New York, Martino (s.d.).
W. Ramsay, *Chimica e chimici. Saggi storici e critici*, traduzione di C. Giua Lollini, Milano-Palermo-Napoli, Remo Sandron Editore 1913.
T. Thomson, *The History of Chemistry*, London, Henry Colburn and Richard Bentley 1830-1831, Two volumes in One.
E. Thorpe, *Storia della chimica*, Torino, S.T.E.N 1911.
G.-F. Venel, *Chimica (Encyclopédie, 1753)*, a cura di F. Abbri, Arezzo, Dipartimento di studi storico-sociali e filosofici, Università di Siena, 2003.

Da Paracelso a Spallanzani: La nascita della chimica moderna fra novità e antichi sogni (1493-1799)

Marco Ciardi

Università di Bologna Dipartimento di Filosofia
Storia della scienza e della tecnica

Sommario: 0. Introduzione. 1. L'alchimia. 2. Paracelso. 3 Boyle e Newton. 4. Medicina e storia naturale. 5. Stahl e la teoria del flogisto. 6. La scoperta dei gas. 7. Lavoisier. 8. Volta e Spallanzani. 9. La nuova chimica fra successi e difficoltà. 10. Un antico sogno: l'ipotesi di Prout e la materia prima.

0. Introduzione

La chimica, come scienza specifica, nacque soltanto alla fine del XVIII secolo, con la rivoluzione di Antoine-Laurent Lavoisier. Parlare dello stato della chimica prima della rivoluzione di Lavoisier significa doversi avventurare in campi di indagine scientifica e filosofica sostanzialmente diversi dall'immagine e dalle caratteristiche della disciplina allo stato attuale. A partire dal Rinascimento la chimica iniziò ad assumere la forma di un sapere emergente in via di progressiva definizione, anche se caratterizzato da numerose tradizioni estremamente diversificate fra loro.¹ Prima dell'avvento della teoria lavoisieriana, tecniche di tipo chimico sono individuabili in settori di ricerca che vanno dalla medicina alla storia naturale, dalla filosofia ermetica alle pratiche artigianali dei distillatori e dei tintori, dall'alchimia alla mineralogia, come dimostrano due straordinari trattati, *De la Pirotechnia* (Venezia, 1540),² opera del senese Vannoccio Birunguccio (1480 ca.-1539) e *L'Arte Vetraria* di (Firenze, 1612)³ di Antonio Neri (1576-1614) che conoscerà una grandissima fortuna sino a metà del Settecento. Neri era un alchimista, convinto della possibilità di trasmutare i metalli in oro. Birunguccio, al contrario, rifiutò con forza l'idea della trasmutazione. Egli, tra l'altro, fu tra i primi a notare l'aumento del peso del piombo dopo la *calcinazione*, termine utilizzato per indicare l'operazione che sottopone una sostanza ad elevata temperatura per allontanarne tutte le sostanze volatili, oppure il processo applicato ai metalli per ottenere una *calce* (ovvero un *ossido*). Anche nel trattato di tecnica mineraria intitolato *De re metallica*, composto dal tedesco Georg Bauer (1494-1555), meglio conosciuto come Agricola, era contenuta una dura polemica contro l'alchimia, in particolare contro il suo linguaggio, oscuro ed arbitrario. Come ha scritto Ferdinando Abbri nel suo pezzo di apertura sulla storiografia chimica, spesso si è tentato di «individuare un passaggio lineare, indolore dall'alchimia alla chimica, una sorta di trasmutazione improvvisa, ma questo mutamento non è storicamente plausibile e non è confermato dalle fonti. La considerazione dell'alchimia come una sorta di lungo preludio alla chimica moderna non serve a comprendere né le vicende dell'alchimia né a delineare una genesi significativa della chimica come scienza».

1. L'alchimia

L'alchimia è una forma di sapere molto antica, che ha caratterizzato la storia di numerose civiltà, da quelle mediterranee a quelle indiane e cinesi.⁴ A metà strada tra la scienza e l'arte, l'alchimia è sempre stata contraddistinta da una duplice valenza, materiale e spirituale; da una parte ha ricoperto il ruolo di attività concreta volta al miglioramento delle tecniche relative alla preparazione delle pietre preziose, alla tintura delle stoffe e, soprattutto, alla lavorazione dei metalli; dall'altra è stata concepita come un mezzo capace di condurre l'essere umano alla rigenerazione e alla salvezza. Tale duplicità è rappresentata in maniera emblematica dalla ricerca della pietra filosofale, una presunta sostanza dotata del potere di trasformare i metalli vili (piombo, stagno, rame, ferro e mercurio) nei metalli preziosi (oro e argento), ma capace anche di donare all'uomo l'immortalità. Per questo motivo, la pietra filosofale è talvolta conosciuta come elisir di lunga vita.

L'alchimia raggiunse uno straordinario sviluppo durante l'età ellenistica (che può essere definita come l'età che va dalla morte di Alessandro Magno, 323 a.C., alla chiusura dell'Accademia di Atene nel 529 d.C.), presso la cultura bizantina e, soprattutto, nel mondo islamico. Non a caso, la parola alchimia deriva dal sostantivo arabo *al-kimiya*, anch'esse diverse sono le interpretazioni dell'origine della parola *kimiya*, per alcuni derivata da *kmt* o *chem*, nome arcaico con il quale gli egiziani indicavano la loro terra, per altri dal greco *chyma*, corrispondente all'operazione relativa alla fusione e alla depurazione dei metalli. In ogni caso, anche altri termini fondamentali quali alambicco (l'apparecchio utilizzato per le distillazioni), alcool, alcali, derivano dall'arabo.

Fu proprio tramite il mondo arabo che l'alchimia penetrò in Europa durante il Medioevo, assieme a gran parte del patrimonio scientifico conservato nell'Islam. Fra le molte altre cose è da ricordare, per la sua importanza nella storia del mondo occidentale latino, l'introduzione dell'algebra araba grazie all'opera di Leonardo Fibonacci (1180 ca.- 1240), autore nel 1202 del celebre *Liber abaci*. Grazie ad un'imponente attività di traduzione, che avvenne in particolare in Spagna (conquistata dagli Arabi nel 711), fu possibile recuperare tutto Aristotele, parte della scienza ellenistica e acqui-

Da Paracelso a Spallanzani

sire la cultura islamica. Fra i protagonisti di questo periodo, è da ricordare un grande traduttore come Gerardo da Cremona (1114-1187). Gerardo fu a Toledo tra 1134 e 1178, dove tradusse numerose opere scientifiche dall'arabo al latino; fra queste le opere mediche di Galeno (129-201), l'*Almagesto* di Tolomeo e il *Canone* di Avicenna (980-1036). Importanti traduzioni non mancarono tuttavia anche in Italia.

La data convenzionale per indicare la nascita dell'alchimia latina medievale è il 1144, quando il monaco inglese Roberto di Chester completò la traduzione dall'arabo in latino del *Liber de compositione alchimiae* di Morieno: «Cosa sia l'alchimia e la composizione di essa, ancora ignote al mondo latino, io spiegherò in questo libro (...). E mi è sembrato buono, giovevole verso di me, porre il mio nome al principio della prefazione a evitare che chiunque altro possa attribuirsi la mia faticosa opera e contestarmi la lode e il merito, come se fossero dovuti a lui».⁵ Uno dei più importanti fra i manuali di alchimia latina fu sicuramente la *Summa perfectionis magisterii*, attribuita a «Geber arabus» (anche se l'autore non risulta essere l'autentico Geber, ovvero Jabir Ibn Hayaan, bensì Paolo di Taranto, il più importante alchimista del XIII secolo), iniziò a circolare intorno al 1280. Oggetto principale della *Summa* era la trasmutazione dei metalli, la cui natura, tuttavia, era descritta nei termini di una teoria corpuscolare, che costituiva una versione in chiave alchemica della dottrina scolastica dei *minima naturalia*. Per questo motivo, la *Summa* rappresenta forse l'esempio più importante di come, fin dal Medioevo, le visioni corpuscolari della materia e le dottrine dell'alchimia non fossero inconciliabili tra loro. Nella *Summa* si trovano anche descritti per la prima volta, in maniera ordinata, i procedimenti classici dell'arte alchemica, come la distillazione, l'operazione diretta a separare da una miscela liquida varie sostanze aventi punti di ebollizione diversi, e la calcinazione.

Durante il Medioevo l'alchimia rappresentò non soltanto una disciplina specifica, ma anche un modello di riferimento per tutte le altre scienze, come teorizzato dal filosofo britannico Ruggero Bacone (1214-1292). Bacone divideva l'alchimia in speculativa e pratica; quest'ultima insegnava a produrre i metalli, i colori e molte altre cose «più o meno abbondantemente, per artificio», rivelandosi indispensabile per «il pubblico bene» e di notevole appoggio per «la filosofia naturale e la medicina». Tuttavia, nonostante la sua popolarità, l'alchimia non riuscì a farsi accettare negli ambienti universitari. Degno di nota resta comunque il tentativo effettuato in questo senso dal domenicano tedesco Alberto von Bollstädt, più noto come Alberto Magno (1193 ca.-1280), una delle personalità più importanti di tutta la cultura medievale, maestro nelle principali università della Germania e a Parigi, dove ebbe tra i suoi allievi anche Tommaso d'Aquino (1224 ca. -1274), il quale a sua volta si interessò alle questioni alchemiche. Promotore del commento di tutte le opere di Aristotele, Alberto Magno si interessò particolarmente a quelle scientifiche. Fra il 1250 e il 1254 realizzò un importante *De mineralibus*, testo dal quale emerge chiaramente la natura sperimentale della ricerca alchemica, frutto anche di esplorazioni e di viaggi nelle zone minerarie, per poter avere esperienza diretta della natura dei metalli.

Nel corso del XIII secolo, soprattutto grazie alla tradizione religiosa ispirata a Francesco d'Assisi (1181 – 1226), la ricerca alchemica si collegò sempre più a problematiche di natura spirituale, assurgendo al ruolo di arte capace di condurre alla rigenerazione e alla salvezza. In questa diversa prospettiva, lo studio delle sostanze materiali costituiva soltanto il tramite per accedere ad un superiore ordine spirituale. Sicuramente l'alchimia latina, assumendo come base per la teoria della trasmutazione la dottrina dei quattro elementi, integrata con la teoria dei principi di Avicenna (che aveva identificato le esalazioni secche ed umide che si producevano, secondo Aristotele, nelle viscere della Terra, con lo *zolfo* ed il *mercurio*), fu animata dalla convinzione di poter trasformare il piombo in oro, essendo tutte le sostanze esistenti interpretabili come il risultato delle proporzioni in cui si combinavano i quattro elementi primari. Tuttavia gli alchimisti, spesso e volentieri, non intendevano produrre concretamente l'oro, ma si riferivano ad un oggetto che metaforicamente rappresentava il simbolo di una realtà diversa e superiore. Tale indirizzo venne portato avanti soprattutto per merito del medico catalano Arnaldo da Villanova (1235 ca.-1311), probabilmente il più celebre alchimista del Medioevo, che fu anche medico di Benedetto XI e Clemente V.

Intuendone le potenzialità eretiche, Giovanni XXII (papa dal 1316 al 1334), soltanto sei anni dopo la morte di Arnaldo, proibì gli studi di alchimia a partire dal 1317. La fortuna della disciplina non accennò comunque a diminuire. La ricerca della quintessenza, ritenuta la parte più pura di una sostanza, ottenibile attraverso prolungate e ripetute operazioni di distillazione, divenne uno degli elementi caratteristici dell'indagine alchemica. Questo nuovo indirizzo di ricerca trovò negli scritti attribuiti a Raimondo Lullo (1235- 1315) uno dei suoi punti di riferimento più importanti. Nel 1330 Pietro Bono da Ferrara, con l'opera dal titolo *Margarita Pretiosa Novella*, tornò a riproporre l'idea, sulle orme di Ruggero Bacone, che l'alchimia dovesse costituire la scienza generale della natura. Al di là della condanna papale, l'alchimia presentava una serie di vantaggi notevoli sotto il profilo della concezione della materia, soprattutto perché era facilmente conciliabile con la visione aristotelica del mondo e, dunque, con i precetti fondamentali del cristianesimo. Non deve perciò sorprendere il fatto che, oltre a Tommaso d'Aquino, anche Dante Alighieri (1265-1321) abbia ritenuto l'alchimia un sapere degno della massima attenzione.

2. Paracelso

Accanto alla visione meccanicistica del mondo, il Seicento vide l'affermazione di una visione alternativa della materia che aveva già trovato, ben prima della rivoluzione scientifica, la sua matrice teorica nella filosofia chimica del

medico svizzero Philipp Theophrast Bombast von Hohenheim (1493 ca – 1541), meglio conosciuto con il nome di Paracelso.

Opponendosi alla tradizione che si rifaceva a Galeno (129-201 ca.) e Avicenna, Paracelso elaborò un nuovo metodo di indagine in medicina. Per Paracelso l'arte medica doveva fondarsi su quattro discipline fondamentali: la *filosofia*, o conoscenza della natura intima della realtà; l'*astrologia*, che studiava l'influsso degli astri sulla salute del corpo; l'*etica*, alla base del retto operare del medico; infine l'*alchimia*, alla quale spettava il compito di produrre medicinali atti a ripristinare lo stato di salute nel corpo umano. Legando l'alchimia alla medicina, Paracelso dette vita ad una nuova disciplina, la *iatrochimica*, ovvero chimica medica, che rappresentò un momento di svolta rispetto alle tradizioni alchemiche medievali. Infatti, pur accettando la trasmutazione dei metalli, Paracelso non riteneva che la ricerca della pietra filosofale dovesse rappresentare lo scopo principale dell'alchimia. Egli indirizzò le sue ricerche verso la distillazione e l'analisi dei minerali, per la preparazione di rimedi farmaceutici efficaci, coniando il termine *spagirica* (dal greco, *separo e riunisco*) per designare il nuovo indirizzo medico e terapeutico da lui impresso all'alchimia, fondato sullo studio dei corpi realizzato attraverso tecniche di carattere sperimentale. In sostanza, la chimica doveva essere una disciplina in grado di scomporre i composti per ottenere combinazioni e medicine più efficaci di quelle tradizionali.

Sotto il profilo della concezione della materia, Paracelso propose di unificare la teoria dei quattro elementi con quella dei principi, affiancando tuttavia allo *zolfo* e al *mercurio* una terza sostanza, il *sale*, alla quale andava attribuita la qualità della solidità. Sale, zolfo e mercurio sarebbero andati a rappresentare nel tempo i cosiddetti *tria prima*. Elementi e principi non rappresentavano sostanze concretamente individuabili, ma soltanto *matrici* o *archetipi* di natura spirituale. Nonostante ciò, la filosofia chimica di Paracelso si inserì a pieno titolo fra quelle innovazioni culturali che caratterizzarono l'età del Rinascimento e che traevano la loro forza da un nuovo modo di interpretare la natura, fondato sulla sperimentazione e sulle pratiche di laboratorio.

Nel corso del Seicento numerose furono le teorie della materia che si riferirono ai quattro elementi aristotelici o ai *tria prima* paracelsiani nel modo più vario possibile. Il medico belga Jan Baptiste van Helmont (1579-1644), che svolse un ruolo essenziale nella storia della medicina e della fisiologia (soprattutto in opposizione al modello cartesiano), tentò di fornire una nuova base per la filosofia chimica. Van Helmont rifiutò l'idea che la materia fosse composta di molteplici principi (in particolare i *tria prima*) e ammise, sulla base della lettura della Bibbia, soltanto l'esistenza di una sola sostanza primaria, l'acqua.

Non mancarono in questo periodo i tentativi di trovare un accordo fra filosofia meccanica e filosofia chimica. Kenelm Digby (1603-1665), medico, filosofo e diplomatico inglese, dopo essersi avvicinato all'alchimia e alla chimica, studiò a fondo le opere di Cartesio e di Gassendi, giungendo a pubblicare, nel 1644, i *Two Treaties*, un elaborato tentativo di fondare un sistema basato su principi alchimisti e vitalistici di ispirazione neoplatonica, grazie al quale cercò di dimostrare l'immortalità dell'anima. Diversamente da quello che si potrebbe comunemente pensare, non furono rare nel Seicento le concezioni della materia che univano l'atomismo con una immagine vitalistica e qualitativa della natura. La filosofia naturale di Francis Bacon (1561-1626), uno dei protagonisti della rivoluzione scientifica, riuscì a conciliare abilmente il corpuscolarismo con l'alchimia, i cui aspetti esoterici ed iniziatici venivano rigettati in maniera netta e precisa. Bacon, tuttavia, credeva nella trasmutazione dei metalli. Anche la teoria della materia di Gassendi non risultò esente da contaminazioni alchemiche. Il meccanicismo, naturalmente, come tutti gli *ismi*, presenta mille sfaccettature difficili da riunire in un unico paradigma.⁶

3. Boyle e Newton

Robert Boyle (1627-1691) cercò di fondare una nuova chimica, fondata sui presupposti della filosofia meccanica, che fosse in accordo con l'alchimia, ma non quella propugnata dalla tradizione paracelsiana, sostenuta da «volgari chimici», contro i quali sferrò un durissimo attacco nell'opera dall'eloquente titolo *The Sceptical Chymist*, edita nel 1661. Boyle credeva nell'alchimia come arte della trasmutazione, la quale, a suo avviso, non era in contrasto con una visione meccanicista della materia. Egli riteneva che corpuscoli di natura elementare - *minima naturalia* - si legassero fra loro, dando luogo a concrezioni particellari - *prima mixta* - responsabili delle caratteristiche dei corpi macroscopici. Boyle aveva ben presenti le concezioni sulla materia di van Helmont e la fiducia nel corpuscolarismo non gli impedì di avviare un programma sperimentale (che tuttavia non fu esente da finalità di tipo teologico) volto alla ricerca di una sostanza materiale elementare. Egli si interessò allo studio delle reazioni chimiche fra alcali ed acidi; quest'ultimi erano ritenuti uno strumento indispensabile per effettuare la scomposizione dei corpi.

Anche Isaac Newton (1643-1727), come Boyle, fu un ricercatore a tutto campo e si dedicò a lungo allo studio di numerosi settori della cosiddetta *filosofia naturale*, ovvero all'analisi della natura di fenomeni di difficile decifrazione, quali quelli elettrici, ottici e termici.⁷ La sintesi di queste ricerche è contenuta nell'*Opticks* (prima edizione, 1704). Sostenendo l'idea che ogni corpo e, conseguentemente, ogni particella dell'universo esercitasse una forza sulle altre particelle, Newton riteneva possibile l'applicazione del concetto di attrazione a tutti i fenomeni esistenti in natura. Alcune delle sue concezioni relative alla chimica sono chiaramente espone nelle *Queries* dell'*Opticks* della prima edizione in latino (1706) e della seconda edizione inglese (1717). In particolare, fu la trentunesima *Query* ad as-

sumere la forma di un vero e proprio trattato chimico, diventando il punto di riferimento essenziale per tutti coloro che si dedicarono alla definizione e alla misurazione delle forze che agivano a breve, insensibile distanza fra le particelle ultime del mondo materiale: «Le parti più piccole dei corpi non hanno certe potenze, virtù o forze per effetto delle quali agiscono a distanza, non solo sui raggi di luce per rifletterli, rifrangerli e fletterli, ma anche le une sulle altre, al fine di produrre una gran parte dei fenomeni della natura»? Secondo i principi della filosofia meccanica, la reazione tra una sostanza acida ed una alcalina, ad esempio, poteva essere spiegata semplicemente ammettendo che le particelle degli alcali fossero dotate di pori, i quali permettevano la penetrazione delle particelle degli acidi, dotate di spigoli ed estremità acute. La neutralizzazione, dunque, era il risultato di particolari e determinati rapporti fra le misure dei pori degli alcali e le asperità degli acidi. Newton, introducendo l'idea di forze che regolavano i fenomeni microscopici della natura, spostava la questione da un piano geometrico ad un piano dinamico. Le combinazioni diventavano una questione di maggiore o minore affinità tra le sostanze.

L'idea che le reazioni chimiche non potessero essere spiegate soltanto sulla base di scontri fra corpuscoli rivela un debito da parte di Newton nei confronti della tradizione alchemica.⁸ Secondo Newton, infatti, il meccanicismo non era sufficiente a spiegare l'incredibile varietà dei fenomeni naturali e, in modo particolare, i processi relativi al mondo organico, quali la generazione, la fermentazione o la putrefazione. Egli, tuttavia, affermava in maniera molto precisa che le forze attive a cui si riferiva erano tutt'altra cosa rispetto alle qualità occulte che tanto spazio avevano avuto nelle filosofie della natura rinascimentali. Nello *Scholium generale*, con il quale si chiudeva la seconda edizione dei *Principia* (1713), Newton aveva ipotizzato l'esistenza di una sostanza molto simile all'aria, ma assai più sottile, attraverso la quale potessero esercitarsi le forze a livello microscopico, sia in ambito inorganico che organico: «Ora sarebbe lecito aggiungere qualcosa circa quello spirito sottilissimo che pervade i corpi grossi e che in essi si nasconde, mediante la forza e le azioni del quale le particelle dei corpi a distanze minime si attraggono mutuamente; i corpi elettrici agiscono a maggiori distanze, tanto respingendo quanto attraendo i corpuscoli vicini; la luce viene emessa, riflessa, rifratta, inflessa e riscalda i corpi; tutta la sensazione è eccitata e le membra degli animali si muovono a volontà, ossia, mediante le vibrazioni di questo spirito, si propaga, attraverso i filamenti solidi dei nervi, dagli organi esterni dei sensi al cervello e dal cervello ai muscoli».

Caratteristica dell'etere newtoniano era quella di possedere particelle qualitativamente diverse rispetto a quelle ordinarie e prive di peso, che si respingevano mutuamente, ma attraevano la materia ordinaria. Tutte le interazioni avvenivano sempre e comunque, in base ai principi newtoniani, a distanza e in linea retta. Durante il Settecento questo tipo di spiegazione prese il nome di teoria dei *fluidi imponderabili*. Essa si rivelò un punto di riferimento importante per lo studio di numerosi fenomeni appartenenti al complesso universo della filosofia naturale, quali quelli termici, ottici, elettrici e magnetici, non mancando di far uso della chimica (che pur continuava ad essere una disciplina collocata nell'ambito della storia naturale) per lo studio delle forze agenti fra le ultime particelle della materia.

Nel corso del Settecento si sviluppò un acceso dibattito intorno alla natura delle forze agenti nella materia a livello microscopico. Per molti interpreti, Newton non era riuscito a definire esattamente la natura delle forze agenti tra le particelle ultime della materia. Sembrava probabile, tuttavia, che le azioni microscopiche, quelle chimiche in particolare, non seguissero la legge di gravitazione universale, ma si esercitassero grazie a forze, di tipo non gravitazionale, le quali agivano reciprocamente a brevissima distanza. In ogni caso, molti filosofi naturali, nel tentativo di dare una risposta alla questione, non esitarono a conciliare il programma newtoniano con la teoria dei principi riformulata da Stahl. A prima vista, la mancanza di adeguate cognizioni sui livelli ultimi della materia, che la visione meccanicistica del mondo non era in grado di fornire, sembrava rendere improbabile l'applicazione di modelli di calcolo per la misurazione delle forze a livello microscopico. Tuttavia, facendo ricorso ai dettami filosofici forniti da Newton nelle *Regulae philosophandi* dei *Principia* e sfruttando il presupposto che la natura operava sempre in maniera conforme a se stessa, risultava possibile definire il mondo delle particelle partendo proprio dalla teoria dei principi.

L'osservazione delle sostanze macroscopiche poteva fornire, in base ad un criterio analogico, informazioni sul livello ultimo della materia. Le idee di Newton, dunque, andarono a far parte di un complesso programma antimeccanicista in chimica. In questo periodo vennero anche realizzate numerose *tavole di affinità*, che avevano lo scopo di ordinare e classificare le sostanze e le reazioni fino ad allora conosciute. Nonostante ciò, i chimici non furono in grado, nel corso della prima metà del Settecento, di dar vita ad un sistema che riuscisse a prevedere il comportamento delle reazioni chimiche. Per raggiungere questo obiettivo, era prima necessario costruire un sistema che permettesse la quantificazione del livello macroscopico della materia.

4. Medicina e storia naturale

Stimolata dalla diffusione della filosofia chimica di Paracelso, nel corso del Seicento si sviluppò una consistente produzione di testi a carattere chimico-farmaceutico, che favorì l'idea della chimica come arte analitica concreta e sperimentale al servizio della medicina, facendo maturare al tempo stesso le condizioni per un ingresso della disciplina all'interno delle facoltà mediche.⁹

Da un punto di vista generale, la chimica, assieme alla mineralogia e alla botanica, ha rappresentato a lungo un capitolo della storia naturale moderna. Tale disciplina fu introdotta a livello universitario da Ulisse Aldrovandi (1522-

1605), il quale propose, nel 1561, di inserire all'Università di Bologna una nuova materia dedicata alla *philosophia naturalis ordinaria de fossilibus, plantis et animalis*. L'oggetto della storia naturale, subordinata all'insegnamento della medicina, era costituito dalla classificazione e dalla raccolta (che si tradusse nel fenomeno del collezionismo scientifico) di animali, piante e minerali osservabili in determinate zone geografiche. Il mondo e l'universo, in questo periodo, nonostante gli straordinari cambiamenti sopravvenuti nell'ambito dell'astronomia e della fisica, sono ancora concepiti come immutabili, frutto di un mirabile disegno divino che è sotteso alla strutture fondamentali della natura, sia organiche che inorganiche.

Soltanto a partire dalla seconda metà del Seicento, la nascita del dibattito intorno alla natura dei fossili inizierà a diffondere l'idea che la Terra avesse avuto alle sue spalle un passato caotico e tumultuoso, una storia che aveva inciso profondamente sia sulla trasformazione delle sue strutture primarie sia sul destino di molte specie animali e vegetali appartenenti a quel passato, le quali avevano cessato di esistere per sempre. Fino ad allora l'età della Terra, che coincideva anche con l'età dell'universo e dell'uomo (seguendo la Bibbia, la storia degli uomini e della natura venivano concepite come inseparabili), era stimata in circa 6000 anni, sulla base di una tradizione esegetica risalente a Eusebio di Cesarea (265 ca.-340 ca.) e Girolamo (347 ca. - 420).¹⁰

In Italia l'insegnamento autonomo della chimica fece per la prima volta la sua comparsa in una università italiana nel 1737, a Bologna, con la cattedra affidata a Iacopo Bartolomeo Beccari.¹¹ Medico di formazione, Beccari si occupò, in stretta connessione con l'analisi chimica, di scienza dell'alimentazione (nel 1728 scoprì il glutine), dello studio delle acque minerali e dei fenomeni meteorologici in relazione alla comparsa stagionale delle malattie, senza dimenticare le sue celebri ricerche sulla fosforescenza dei corpi.¹²

Alcuni degli allievi di Beccari andarono a ricoprire i primi insegnamenti di chimica istituite nei vari atenei italiani, come, ad esempio Marco Carburì a Padova, oppure Giambattista Borsieri a Pavia. Ottimi sperimentatori, ma subordinati alle esigenze della medicina e della storia naturale, i chimici italiani si trovarono spiazzati, nel corso del XVIII secolo, di fronte all'evento cruciale per la nascita della chimica moderna: la scoperta che l'aria, fino ad allora considerata una sostanza di tipo elementare e primario (come del resto l'acqua) aveva un ruolo determinante nei processi chimici ed era composta da molteplici «arie».¹³

Nelle università la chimica, come arte analitica sperimentale al servizio della medicina, deve indubbiamente molto alla diffusione della filosofia chimica di Paracelso. Ecco, per esempio, cosa riportava il *Piano scientifico* per l'Università di Pavia del novembre 1773: «Per esercitar bene, ed utilmente la Medicina, è necessario di conoscere l'indole, la natura, ed i caratteri dei rimedi, che si compongono, e che si danno. Per questo nella Medicina non si può far a meno della Chimica, per scoprire il mistero della varia unione, de' principj nella composizione de'Corpi: e discernere, quanto i tre Regni, somministrano ad uso della Medicina, e dei comodi della Vita. Il Professore dunque esaminando, ed analizzando le parti componenti i diversi Corpi dal Regno Vegetabile, passerà all'Animale, indi al Minerale, e tentando colle diverse operazioni i Corpi medesimi, ne dimostrerà i prodotti, e nello stesso tempo apprenderà ai suoi Scolari il metodo d'esperimentare cautamente».¹⁴

Non è dunque fondata storicamente l'interpretazione che rintraccia esclusivamente nel programma meccanicistico i presupposti per la fondazione della chimica moderna come disciplina. Non è certo un caso che la teoria dominante nell'ambito della ricerca chimica nel XVIII secolo sia stata formulata da un medico.

5. Stahl e la teoria del flogisto

Nel 1697, in un lavoro sulla fermentazione dal titolo *Zymotechnia fundamentalis*, il tedesco Georg Ernst Stahl (1659-1734), professore di medicina all'Università di Halle, espone per la prima volta la sua teoria sulla materia ispirata alla chimica paracelsiana. Stahl si rese conto che gli atomi e le proprietà meccaniche rendevano impossibile l'utilizzazione in chimica di contenuti e metodi specifici in grado di spiegare la varietà e la composizione delle sostanze. Egli non negava in assoluto la possibilità di una natura corpuscolare della materia, ma riteneva la sua esistenza di secondaria importanza per lo sviluppo delle conoscenze sulla proprietà chimiche dei corpi. Stahl, tuttavia, si spinse più in là della tradizione cui faceva riferimento, esemplificata, nella prima metà del XVII secolo, dal *Tyrocinium chemicum* (1610) del farmacista francese Jean Beguin (1550-1620), il manuale più diffuso dell'epoca. Quest'opera era costituita da una breve parte teorica, dedicata ad elencare gli elementi dei corpi, che risultava essere avulsa dai successivi capitoli, che trattavano tecniche pratiche di analisi delle sostanze.

Al contrario, Stahl cercò di concentrare la sua attenzione su classi di fenomeni che potessero essere studiate grazie ad una proficua unione fra l'analisi teorica e quella sperimentale. Avendo l'incarico di sovrintendere ai distretti minerari della Turingia, Stahl si occupò attivamente di numerose questioni concernenti la metallurgia. Egli propose così l'impiego di un nuovo agente chimico denominato *flogisto* (dal greco, *infiammabile*) in grado di spiegare in maniera coerente ed unitaria i processi di combustione e di calcinazione. Secondo Stahl, il flogisto abbandonava i corpi durante queste operazioni, che costituivano quindi processi di scomposizione. La reazione in senso inverso, invece, quella che oggi viene comunemente indicata con il termine *riduzione* costituiva una combinazione. Questo schema teorico si scontrerà tuttavia con una difficoltà sperimentale già ben nota ai chimici del Settecento. Le calci (ovvero gli ossidi, ma solo dopo Lavoisier) risultavano più pesanti dei metalli; dunque, alla perdita di flogisto (calcinazione) era associato un aumento di peso, mentre la combinazione del flogisto produceva una diminuzione di peso. Questo problema sarà risolto

soltanto durante la seconda metà del Settecento, nel corso della rivoluzione chimica.

In uno dei tanti manuali universitari del Settecento, le *Lezioni sui fluidi elastici* (1783-84) di Simone Stratico (1733 -1824), professore di Fisica sperimentale all'Università di Padova, è fornita una classica definizione di questa particolare sostanza: «Il flogisto è una sostanza semplice elementare, omogenea immutabile unica in tutti i corpi atti a prender fuoco, e ad alimentarlo, la quale da essi si distacca nell'atto della combustione, e si diffonde nell'aria. Questa sostanza non è osservabile di per sé sola, perché tale non si trova giammai, ma sempre in combinazione a de' corpi».¹⁵ Le proposte teoriche di Stahl misero in luce, in maniera evidente, le lacune del programma meccanicistico, che intendeva subordinare la chimica ai principi della fisica, e furono ampiamente condivise nel corso del XVIII secolo.

Durante il Settecento la diffusione della teoria del flogisto di Stahl permise il ritorno ad una concezione dei fenomeni termici che interpretava il calore come una vera e propria sostanza o elemento. Il fluido in questione, comunemente indicato con il nome di *calorico*, era costituito da molecole che si respingevano fra loro, ma che, contemporaneamente, venivano attratte da quelle di materia ponderabile. Il modello di interazione fra i due tipi di molecole prevedeva che quella ordinaria fosse circondata da un'atmosfera di calorico dell'imponderabile. Il termine *molecola*, già comune nel Medioevo latino, derivava dal latino *moles* (che significa massa) ed era utilizzato per indicare, a seconda della disciplina di riferimento, le più piccole unità di una sostanza capaci di esistere come tali separatamente.

6. La scoperta dei gas

Nella prima metà del XVIII secolo i chimici (nonostante la rivoluzione scientifica del Seicento avesse inferto un colpo mortale all'aristotelismo in campo astronomico e fisico), continuavano a fondare la loro visione della materia sui quattro elementi di Aristotele, aria, acqua, terra e fuoco (oltre che sui cosiddetti *tria prima* di Paracelso, zolfo, sale e mercurio), che assumevano ruoli e caratteristiche diverse a seconda della teoria di riferimento.¹⁶

Nella cosmologia aristotelica, com'è noto, la terra, sede dell'imperfezione e del mutamento continuo, era posta al centro dell'universo. Secondo Aristotele, il mondo terrestre o sublunare traeva la sua origine da una materia primordiale, che tuttavia esisteva esclusivamente in potenza. Soltanto l'unione della materia con la forma, responsabile di tutte le proprietà specifiche dei corpi, donava alla realtà una esistenza vera e propria. I quattro elementi rappresentavano la manifestazione più semplice della forma. Aria, fuoco, acqua e terra possedevano particolari qualità a loro volta caratterizzate da coppie di specifici attributi, che permettevano la trasformazione di un elemento nell'altro: il secco-freddo per la terra, il freddo-umido per l'acqua, l'umido-caldo per l'aria, il caldo-secco per il fuoco. Le modalità del mutamento degli elementi risultavano quindi ben evidenti: il fuoco poteva diventare aria per mezzo del calore, l'aria riusciva a trasformarsi nell'acqua grazie all'umidità, e così via. I passaggi di stato potevano tuttavia avvenire anche per salti: ad esempio il fuoco, una volta perso l'attributo del secco, se unito all'acqua, mancante della qualità del freddo, produceva aria (caldo - secco + umido - freddo = caldo - umido = acqua). Tali cambiamenti andavano comunque attribuiti alla forma, mai alla materia.

In effetti, all'inizio del Settecento, i veri e propri elementi erano riducibili a due, l'acqua e l'aria, perché le «terre» si erano progressivamente moltiplicate, mentre il fuoco veniva spesso considerato come uno strumento del cambiamento chimico, più che un elemento vero e proprio. Obiettivo del chimico era quello di cercare di ricondurre, durante le proprie operazioni di laboratorio, le sostanze complesse a tali elementi o principi. In linea di massima, la trasmutazione delle sostanze (ovvero il fatto che, ad esempio, una massa d'acqua potesse, senza addizione o perdita di sostanza, trasformarsi in una massa di terra) veniva ammessa senza particolari riserve o perplessità.

I chimici settecenteschi conoscevano ben poche delle sostanze oggi note come elementi; molte di tali sostanze erano già note nell'antichità: rame, oro, argento, piombo, stagno e ferro tra i metalli, carbonio e zolfo fra i non metalli. Altri elementi, come zinco, arsenico, antimonio e bismuto furono individuati dagli alchimisti medievali. Per il ritrovamento di un elemento collegabile direttamente con il nome del suo scopritore bisogna attendere il 1669, quando Hennig Brand, nel tentativo di rintracciare l'oro nell'urina, venne in contatto con una sostanza luminosa che denominò *fuoco freddo*. Il bagliore era naturalmente dovuto alla combustione spontanea del fosforo nell'aria.

Fin dai tempi di Aristotele l'aria era stata considerata una sostanza di tipo elementare e primario. Nella nuova chimica di Stahl essa costituiva, assieme al fuoco, uno strumento del cambiamento chimico, mentre soltanto l'acqua e la terra erano elementi (oltre al sale e allo zolfo). Nel 1727, tuttavia, il medico inglese Stephen Hales (1677-1761), nell'opera dal titolo *Vegetable Staticks* (1727), dedicata allo studio della fisiologia delle piante, segnalò che l'aria poteva fissarsi nei vegetali, con i quali si combinava dando luogo ad una modificazione chimica. Questo fatto, perciò, violava palesemente la teoria di Stahl. Hales non si rese ben conto della sua scoperta e non ritenne opportuno approfondire la questione.

Nel 1752 il medico scozzese Joseph Black (1728-1799) ritornò sull'argomento. Scopo delle ricerche di Black era quello di stabilire se la cosiddetta *magnesia alba* (ovvero carbonato di magnesio, $MgCO_3$) potesse costituire un rimedio efficace nella cura di problemi quali l'acidità di stomaco o la *pietra*, cioè il calcolo urinario. I risultati delle esperienze, descritti nella sua tesi di dottorato e nella memoria dal titolo *Experiments upon Magnesia Alba, Quicklime and Some Other Alkaline Substances*, letta nel 1755 alla Royal Society di Edimburgo, condussero Black ad una scoperta

assolutamente rivoluzionaria: sottoponendo la magnesia alba ad un forte calore, egli aveva ottenuto non soltanto una nuova sostanza, denominata *magnesia usta* (ossido di magnesio, MgO), ma anche una sostanza aeriforme specifica, diversa dall'aria comune. Black la denominò aria *fissata* o *fissa* e ne descrisse le proprietà (in sostanza, Black aveva scoperto l'attuale anidride carbonica). Tale aria (CO₂) risultava coinvolta anche nelle trasformazioni della calce (carbonato di calcio, CaCO₃) in calce viva, o *quicklime* (ossido di calcio, CaO). Ciò cominciò a far sorgere il dubbio che l'aria, così come la si era intesa sino ad allora, non fosse realmente una sostanza di tipo primario.

La scoperta di Black suscitò immediatamente le attenzioni dei medici e dei fisici sperimentali, che si dedicarono con un'attenzione inedita allo studio dell'aria e del suo comportamento. Nei decenni successivi vennero scoperte rapidamente molteplici *arie*. Ciò determinò la nascita di un nuovo filone di ricerca, la *chimica pneumatica*. Nel 1766 il filosofo naturale inglese Henry Cavendish (1731-1810) presentò, sotto il titolo di *Three Papers Containing Experiments on Factitious Air*, una serie di ricerche grazie alle quali annunciava la scoperta di un'aria *inflammabile* (si trattava dell'idrogeno), che era riuscito ad ottenere facendo reagire degli acidi con dei metalli. Cavendish riteneva, grazie alla scoperta di questa nuova aria, di essere finalmente riuscito ad isolare il flogisto, ovvero il principio infiammabile sul quale era costruita la teoria chimica di Stahl. Nel 1772 lo scozzese Daniel Rutherford (1749-1819) nella sua *Dissertatio inauguralis de aere fixo dicto, aut mephitico*, presentò la scoperta di una nuova aria, detta *mefitica* o *flogisticata* (che oggi sappiamo essere l'azoto). Come per i casi precedenti, l'utilizzazione di tali nomi non deve sorprendere.

Per i chimici della seconda metà del XVIII secolo, ovvero per coloro che operarono prima della rivoluzione chimica di Lavoisier, le nuove sostanze aeriformi non possedevano in alcun modo le caratteristiche che oggi la chimica contemporanea attribuisce ad esse.¹⁷ Infatti, per spiegare il comportamento delle diverse sostanze aeriformi vennero formulate innumerevoli teorie strutturate sull'esistenza del flogisto (ma non solo), che spesso andò a ricoprire una funzione ben diversa da quella che gli era stata originariamente attribuita da Stahl. In ognuna di queste teorie, infatti, la parola flogisto rappresentò oggetti estremamente diversificati fra loro. Sempre nel 1772, un membro della Royal Society di Londra, il teologo e filosofo naturale Joseph Priestley (1733-1804) presentò il primo trattato interamente dedicato all'esame del nuovo, straordinario universo delle *arie*. Priestley risiedeva a Leeds nei pressi di una fabbrica di birra e ciò gli offrì l'opportunità di ottenere con facilità grandi quantità di aria fissa, ovvero di anidride carbonica. Grazie a numerose e ripetute esperienze, nelle *Observations on Different Kinds of Air* (1772), Priestley non solo presentò l'esame delle caratteristiche chimiche e fisiche dell'aria fissa, infiammabile e flogisticata, ma descrisse l'esistenza di due nuove arie, *acida* (acido idrocloridrico) e *nitrosa* (ossido nitrico). Fu intorno alla natura dell'aria fissa, in particolare, che si aprì una accesa controversia nella comunità scientifica dell'epoca. Una controversia nella quale si inserì anche un giovane chimico francese, Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794).

7. Lavoisier

Antoine-Laurent Lavoisier, nato a Parigi il 26 agosto 1743, all'età di undici anni, nel 1754, era stato iscritto dal padre Jean-Antoine al celebre Collège Mazarin. Durante i primi sei anni il piano di studi della scuola prevedeva l'insegnamento della religione, della lingua francese, del latino, dell'eloquenza, della storia e della retorica. Soltanto a partire dal settimo anno, Lavoisier ebbe la possibilità di frequentare corsi dedicati a materie scientifiche. Fra questi va sicuramente ricordato quello del grande astronomo Nicolas-Louis de Lacaille, professore di matematica al Collège dal 1740. Nel 1761 Lavoisier seguì anche le lezioni pubbliche di fisica sperimentale di Jean-Antoine Nollet, che influenzarono in maniera determinante la sua immagine della scienza, facendogli comprendere l'importanza della sperimentazione, dell'attività di laboratorio e della strumentazione scientifica. Nello stesso anno Lavoisier iniziò anche a frequentare i corsi di chimica di Charles-Louis de la Planche e di Guillaume-François Rouelle. Tali corsi, come dimostra la seguente citazione, suscitavano nel giovane Lavoisier un'impressione ben diversa dalla chiarezza e dal rigore delle lezioni di matematica e di fisica sperimentale:

Quando ho cominciato per la prima volta a seguire un corso di chimica, benché il professore che avevo scelto passasse per il più chiaro e il più accessibile per i principianti, benché si preoccupasse moltissimo di farsi capire, fui sorpreso di vedere di quanti punti oscuri fossero circondati quei primi inizi della scienza. (...) Ero abituato a quel rigore razionale che i matematici mettono nelle loro opere; mai essi provano una proposizione prima che quella che la precede sia dimostrata; tutto è legato, collegato, dalla definizione del punto fino alle verità più sublimi della geometria trascendente. Nella chimica c'era un procedimento tutto diverso: sin dai primi passi si cominciava col supporre invece di dimostrare, si presentavano termini che non si sapevano ancora definire o al minimo, che si potevano definire solo coll'ausilio di nozioni che mi erano assolutamente estranee e che potevo acquisire soltanto con lo studio di tutta la chimica – si cominciava insomma ad insegnarmi la scienza con la supposizione che io la sapessi già.¹⁸

Nonostante ciò, Lavoisier fu irresistibilmente attratto dal fascino della chimica, che proprio per il suo stato di arretratezza e di incompletezza sembrava presentare interessanti prospettive per la carriera di un giovane ricercatore.

Nel 1763 Lavoisier (che nel frattempo, ancor prima di terminare il percorso di studi al Collège, si era iscritto al corso di laurea in giurisprudenza all'Università della Sorbona), fu affidato dal padre alle cure del famoso naturalista e geologo Jean-Étienne Guettard. Nello stesso anno conobbe Bernard de Jussieu, botanico di fama internazionale. Come

Da Paracelso a Spallanzani

la maggior parte dei cultori di storia e filosofia naturale del suo tempo, Lavoisier ricevette una preparazione scientifica assai estesa e i suoi interessi spaziavano dalla geologia alla meteorologia, dalla botanica alla termologia. Per comprendere la vasta gamma di ricerche condotte da Lavoisier in questo periodo è sufficiente leggere il pezzo finale dell'*Avvertenza* con la quale si aprono gli *Opuscules*:

Mi ero riproposto di inserire in questo volume particolari molto più dettagliati sulla precipitazione dei metalli disciolti negli acidi e sul sensibile aumento di peso che essi acquisiscono in quest'operazione, ma ho deciso di rimandarne la trattazione, spinto innanzitutto dalla necessità di conoscere meglio la natura degli acidi stessi, i principi che li costituiscono, i casi in cui essi si decompongono, ecc. Per questi ed altri motivi, analogamente, ho differito la pubblicazione delle mie esperienze sulla fermentazione in generale e sulla fermentazione acida in particolare.

Questo primo volume sarà, spero, seguito da molti altri,¹⁹ nei quali ho intenzione di includere una serie di esperienze, che andranno ad aggiungersi alle molte già effettuate: 1°) sull'esistenza del medesimo fluido elastico in un gran numero di corpi naturali, nei quali tale presenza non è ancora stata sospettata; 2°) sulla decomposizione totale dei tre acidi minerali; 3°) sull'ebollizione dei fluidi nel vuoto prodotto dalla macchina pneumatica; 4°) su di un metodo per determinare la quantità di materia salina contenuta nelle acque minerali, in base alla conoscenza del loro peso specifico; 5°) sull'utilizzo dello spirito di vino, puro o mescolato ad acqua, in determinate proporzioni, nell'analisi delle acque minerali molto complesse; 6°) sulla causa del raffreddamento osservato nell'evaporazione dei fluidi; 7°) su varie questioni di ottica, di cui mi sono interessato in una memoria relativa all'illuminazione delle strade di Parigi, opera che l'Académie ha voluto premiare, nel corso della seduta pubblica di Pasqua 1766, con una medaglia d'oro, e alla quale ho successivamente apportato cambiamenti e notevoli aggiunte;²⁰ 8°) sull'altezza delle principali montagne dei dintorni di Parigi, in rapporto al livello del fiume Senna, misurate con l'aiuto di un quadrante appartenente al sig. cavalier de Borda, e grazie ad un'eccellente livella a bolla d'aria e a cannocchiale, costruita dal sig. de Chezy e appartenente al sig. Perronet. Infine, ho intenzione di presentare una serie assai cospicua di osservazioni barometriche effettuate in varie province della Francia, nonché la descrizione dei profili dell'interno della terra in tali province, ricavati a grandissima profondità, l'ordine che si osserva negli strati, il livello costante nel quale si trovano determinate sostanze e alcuni tipi di conchiglie,²¹ e l'inclinazione che alcuni strati presentano sempre nello stesso senso.²²

Nel 1764 Lavoisier redasse l'abbozzo di un corso di chimica dal quale risultava chiaramente come egli fosse già assai lontano da una visione qualitativa della composizione e della struttura della materia.²³ Non a caso, proprio in questo periodo, grazie alla lettura delle opere di Leonhard Euler (1707 – 1783), il giovane scienziato francese avviò anche lo studio quantitativo dei cosiddetti fluidi imponderabili, punto di riferimento essenziale per lo studio di numerosi fenomeni appartenenti al complesso universo della filosofia naturale, quali quelli termici, ottici, elettrici, magnetici, non mancando di coinvolgere l'ambito degli studi di chimica pneumatica. Per la maggior parte dei ricercatori settecenteschi la scoperta di nuove arie non venne interpretata come un fatto capace di rivoluzionare la teoria chimica, ma costituì soprattutto la possibilità di avere a disposizione nuovi elementi sperimentali utili a verificare la natura ed il comportamento dei diversi fluidi imponderabili, da quello elettrico al calorico. Era assai probabile, infatti, che i vari fluidi non costituissero altro che la manifestazione particolare di un'unica e più generale entità imponderabile, ovvero il flogisto, come ad esempio avrebbe sostenuto Joseph Priestley (1733 – 1804): «È probabile perciò che la luce elettrica provenga dalla materia elettrica stessa. Poiché quest'ultima è una modificazione del flogisto, è probabile che tutta la luce sia una modificazione del flogisto. Invero, siccome non esistono altre sostanze contenenti flogisto capaci di infiammarsi come la materia elettrica, risultava evidente sulla base di questo resoconto, ancor prima di queste deduzioni dai fenomeni elettrici, che la luce e il flogisto sono la stessa cosa in forme o stati differenti».²⁴

Il tema dell'unificazione dei fenomeni naturali fu ben radicato all'interno della filosofia naturale del Settecento. Tale tema costituì, in larga misura, un punto di riferimento essenziale per quelle immagini della scienza che non concepirono la natura sotto forma geometrica e matematica, ma la considerarono, sulla base del magistero di Francis Bacon, alla stregua di un labirinto, oscuro e complesso. Un labirinto nel quale ci si poteva orientare non attraverso la guida delle scienze esatte, impotenti di fronte ad una tale complessità, ma soltanto grazie all'ausilio della paziente e costante ricerca sperimentale. Ecco come si esprimeva Denis Diderot nell'aforisma XLV dell'opera dal titolo *De l'interprétation de la nature* (1753): «Allo stesso modo che in matematica, esaminando tutte le proprietà di una curva, si trova che si tratta di una medesima proprietà presentata sotto aspetti differenti; così, in natura, quando la fisica sperimentale sarà più progredita, si riconoscerà che tutti i fenomeni, della gravitazione o dell'elasticità, dell'attrazione o del magnetismo o dell'elettricità, non sono altro che aspetti differenti della stessa affezione. (...) Non è impossibile in natura come è invece impossibile in matematica il caso singolare in cui la fisica sperimentale a forza di fatiche, arrivi a formare un labirinto nel quale la fisica razionale, smarrita e perduta, si aggirerebbe senza tregua. In matematica si riescono invece sempre a trovare, o per sintesi o per analisi, le proposizioni intermedie che separano la proprietà fondamentale di una curva dalla sua proprietà più remota».²⁵

Lo scetticismo nei confronti del nuovo sistema di Lavoisier, non a caso, riguarderà anche questo specifico punto. La chimica era sostanzialmente una disciplina volta allo studio delle qualità, non delle quantità. La sfiducia di poter quantificare fenomeni complessi come quelli chimici, come aveva dimostrato, tra l'altro, il sostanziale fallimento delle tavole di affinità, lasciò i filosofi naturali perplessi di fronte alla proposta teorica del chimico francese. Lavoisier, al contrario, aveva perfettamente capito che se si voleva procedere sulla strada cara ai filosofi naturali settecenteschi,

era prima necessario giungere alla costituzione di una serie di discipline autonome ed indipendenti le une dalle altre, dotate di una struttura quantitativa e non qualitativa. Solo allora la scienza avrebbe potuto riprendere (come effettivamente avvenne), il cammino verso l'ambizioso tentativo di unificare le forze fondamentali della natura, come le chimiche ed elettriche. Lavoisier aveva fiducia nella regolarità della natura. Fu questa fiducia, unita alla propensione a trattare le questioni chimiche con metodi e strumenti puramente fisici e matematici, che consentì a Lavoisier di sfruttare in modo rivoluzionario le nuove scoperte nel campo della chimica pneumatica.

Negli anni della sua formazione, Lavoisier, oltre a studiare i classici della letteratura chimica francese, entrò in contatto con le teorie chimiche di Stahl. Lavoisier ebbe una grande considerazione dell'opera di Stahl, al quale riconobbe il merito di essere stato tra i primi a tentare di riportare su di un terreno comune la teoria e la pratica chimica. A Lavoisier, infatti, non sfuggì l'importanza dell'approccio stahliano ai problemi della combustione e della calcinazione. La teoria del flogisto non soltanto offriva una spiegazione assai semplice e plausibile di questi processi, ma risultava anche in grado di conciliare dati empirici con una spiegazione teorica di carattere generale. Tuttavia, non si può fare a meno di notare fin da ora che negli *Opuscules* Lavoisier dedicherà all'esposizione dell'opera di Stahl soltanto un brevissimo capitolo, a fronte di un testo di quasi 400 pagine. Nel giro di non più di dieci anni, dunque, il chimico francese giunse ad ritenere inutilizzabile la teoria del flogisto nell'ambito della ricerca chimica.

Dopo aver lavorato (dietro suggerimento di Guettard), fra il 1764 ed il 1765, ad una importante memoria sull'analisi chimica del gesso,²⁶ nella quale sono già delineate le caratteristiche del suo personalissimo stile scientifico in contrasto con i metodi qualitativi impiegati dai suoi contemporanei, nel corso del 1766 Lavoisier si dedicò in maniera più approfondita allo studio della chimica. Il 1766 fu sicuramente un anno decisivo nello sviluppo delle ricerche dello scienziato francese. Nel corso di quell'anno, Lavoisier acquistò numerose opere chimiche dalla biblioteca del defunto Jean Hellot, un membro dell'Académie des Sciences.²⁷ Fra queste è da segnalare la traduzione latina (Lavoisier non conosceva il tedesco) di un'opera di Stahl del 1718 dedicata all'analisi del zolfo. Egli ebbe così il modo di esaminare a fondo l'opera del medico tedesco, come testimoniano le numerose annotazioni a margine del manoscritto.

Ma altri importanti fatti caratterizzarono il 1766. L'11 aprile, ad esempio, Lavoisier propose per la prima volta a Trudaine de Montigny, presidente dell'Académie des Sciences di Parigi, di istituire una nuova classe, quella di fisica sperimentale, a testimonianza dell'importanza attribuita a tale disciplina, anche se il suo obiettivo sarebbe comunque stato quello di farsi ammettere nella classe di chimica. Nel maggio del 1766, inoltre, egli iniziò a riflettere con maggiore attenzione sulla natura degli elementi tradizionali, arrivando ad ipotizzare che l'acqua non fosse un elemento semplice.

Nel 1766, infine, Lavoisier lesse la traduzione francese dell'opera di Johann Friedrich Meyer (1705 - 1765), intitolata *Chymische Versuche* (1764). La lettura di quest'opera risultò di fondamentale importanza per il proseguimento delle ricerche chimiche dello scienziato francese. Egli, infatti, venne a conoscenza di due nuovi sistemi alternativi alla teoria di Stahl, quello dell'aria fissa di Black e quello del cosiddetto «acido pingue» dello stesso Mayer.²⁸ Saranno questi i due grandi sistemi che costituiranno lo sfondo principale delle ricerche di Lavoisier fino agli *Opuscules*. Lavoisier aderirà al primo, ma non mancherà di sottolineare la straordinaria alternativa costituita dal secondo: «Questo trattato contiene una miriade di esperienze, la maggior parte delle quali ben fatte e veritiere, in base alle quali l'autore giunge a conseguenze del tutto opposte a quelle dei signori Hales, Black e Macbride. Pochi libri di chimica moderna rivelano un genio pari a quello del Sig. Meyer; se le sue idee fossero adottate, ne risulterebbe addirittura una nuova teoria, del tutto contraria a quella di Stahl e di tutti i chimici moderni».

Non a caso, il nucleo originario degli *Opuscules* sarà costituito dall'esame delle produzioni fornite dai sostenitori dell'uno o dell'altro sistema: da una parte David MacBride (1726 - 1778) e Nicolas Joseph Jacquin (1727 - 1817), la cui opera costituì il principale canale di diffusione dell'opera di Black nel continente europeo, dall'altra Heinrich Johann Nepomuk von Crantz (1722 - 1799). L'opera di Didericus de (Diderik van) Smeth (1754 - 1799), invece, avrebbe assunto un ruolo rilevante in quanto tentativo di conciliazione delle due teorie: «Non sarà difficile accorgersi, dal resoconto appena fatto dell'opera del sig. de Smeth, che egli ha cercato di formulare un'opinione intermedia tra quelle del sig. Black e del sig. Meyer». Assai importanti, infine, ma non rilevanti come «sistema», le ricerche di Angelo Saluzzo di Monesiglio (1734 - 1818), uno dei grandi protagonisti della filosofia naturale nell'età dei Lumi, fondatore assieme a Joseph-Louis Lagrange e Gianfrancesco Cigna, nel 1757, della Società privata torinese, primo nucleo della futura Reale Accademia delle Scienze di Torino, istituita nel 1783.²⁹

Fra il 1766 ed il 1767 Lavoisier seguì Guettard, che era impegnato nella redazione di un atlante geologico e mineralogico della Francia, in alcuni viaggi nel Brie e in Alsazia e Lorenza. Rientrato a Parigi, nel 1768, egli ebbe modo di stabilizzarsi da un punto di vista professionale. Durante quell'anno, infatti, egli entrò a far parte dell'Académie, ma diventò anche membro della Ferme Générale, l'esattoria generale del regno, incarico a causa del quale sarebbe stato ghigliottinato l'8 maggio 1794. Nel 1768, quindi, pur se impegnato su numerosi fronti della ricerca scientifica, come è testimoniato dalla sua partecipazione al dibattito sulla rigenerazione della testa delle lumache, Lavoisier iniziò a studiare in maniera approfondita l'opera di Hales, che comunque già conosceva grazie alle lezioni di Rouelle. Per Lavoisier l'opera di Hales rappresentò «una fonte quasi inesauribile di meditazione». Negli *Opuscules* egli ammetterà una sorta di continuità storica fra van Helmont, Boyle e lo stesso Hales. Ma su un punto quest'ultimo si distanziava dalla tradizione, quello relativo all'uso di costanti e precise misurazioni: «L'insieme delle esperienze di Van Helmont e

di Boyle rivela come in molte operazioni si liberi dai corpi una grande quantità di fluido elastico analogo all'aria e come, in altri casi, una porzione dell'aria atmosferica venga assorbita o quanto meno privata della sua elasticità. Queste esperienze, tuttavia, non forniscono ancora un'idea delle quantità prodotte e delle quantità assorbite. Il Sig. Hales è stato il primo ad aver esaminato la questione da questo punto di vista».

Uno dei grandi meriti di Hales, agli occhi di Lavoisier, fu dunque rappresentato dal tentativo di utilizzare in maniera sistematica un approccio quantitativo ai fenomeni chimici. L'altra grande conquista del filosofo naturale inglese, invece, consistette nell'inclusione dell'aria «nel numero dei principi chimici, assurgendo al rango finora negatogli». Come ha dimostrato Ferdinando Abbri,³⁰ Lavoisier comprese che la scoperta di Hales non aveva a che fare soltanto con l'ambito della chimica pneumatica, ma poteva risultare decisiva anche per affrontare la spiegazione di uno dei grandi dogmi della tradizione alchemica, ovvero il concetto di trasmutazione, che prevedeva la possibilità di trasformare l'acqua in terra, come avevano sostenuto, fra gli altri, anche van Helmont e Boyle. L'opposizione di Lavoisier nei confronti dell'alchimia è già ben delineata fin dal 1764.

Nel 1770 Lavoisier presentò all'Académie un *Mémoire sur la Nature de l'Eau*, nel quale sostenne che un cambiamento di stato di un dato corpo era dovuto ad una combinazione o separazione di almeno due sostanze diverse, mentre pareva assurdo (soprattutto dal punto di vista sperimentale) sostenere che, ad esempio, una massa d'acqua potesse senza aggiunta o perdita di sostanza, trasmutarsi in una massa di terra: «Che due molecole di sostanze diverse si riuniscano insieme, che ne risulti un nuovo corpo diverso da ciò che era ciascuna separatamente, non c'è niente in questo che la fisica non ammetta e che non quadri con le esperienze note. Quando si combina infatti l'acido vitriolico con l'olio di tartaro ne risulta una massa concreta di tartaro vitriolico, benché le due sostanze entrate in combinazione fossero in partenza dei fluidi; ma che una massa d'acqua possa, senza addizione, senza perdita di sostanza, cambiarsi in una massa di terra, questo ripugna a qualsiasi idea accertata». Nel 1770, dunque, Lavoisier aveva già chiaro che un cambiamento di stato di un dato corpo doveva necessariamente risultare da una combinazione di almeno due sostanze diverse.

Dopo aver analizzato l'acqua e la terra, Lavoisier iniziò a studiare più attentamente l'aria ed il fuoco. La questione dell'aria fissa, infatti, aveva soprattutto a che fare con lo studio di questi due elementi. Egli così non poté non confrontarsi con i processi di combustione e di calcinazione, sui quali Stahl aveva costruito la teoria del flogisto. Nel 1772 Lavoisier, insieme ad altri membri dell'Académie des Sciences, effettuò una serie di esperimenti di calcinazione di diversi materiali, fra cui il diamante. Nel corso di quell'anno Lavoisier si convinse che i processi di combustione e calcinazione non potevano essere dovuti alla perdita di flogisto, ma piuttosto andavano attribuiti alla fissazione nei corpi di una specifica aria, sicuramente diversa da quella atmosferica. Il primo novembre Lavoisier depositò all'Académie una nota sigillata nella quale annunciava di aver scoperto che lo zolfo, sottoposto a combustione, aumentava di peso e si convertiva in acido vitriolico (in realtà SO_2), assorbendo una notevole quantità d'aria che si fissava in esso e che era all'origine del suo aumento ponderale. Anche il fosforo si comportava allo stesso modo. Inoltre, era probabile che lo stesso fenomeno fosse alla base dell'aumento di peso dei metalli sottoposti a calcinazione.³¹ Proprio in quell'anno, tra l'altro, Louis-Bernard Guyton de Morveau (1737 – 1816), che pure aveva dimostrato in maniera inequivocabile, grazie ad accurate esperienze quantitative, che i metalli sottoposti a calcinazione aumentavano di peso, cercò di spiegare il fenomeno attribuendo al flogisto un peso negativo: «il flogisto, essendo più leggero dell'aria, deve diminuire in questo mezzo il peso del corpo al quale si unisce; (...) questa diminuzione deve essere considerata come il prodotto dell'eccesso della sua leggerezza rispetto all'aria. (...) In tal modo, benché ogni addizione di materia aumenti il peso assoluto di un corpo, è possibile che il flogisto, aggiunto ai corpi, non aumenti il loro peso specifico, ma lo diminuisca in un mezzo aeriforme».³² L'artificiosa spiegazione di Guyton de Morveau, incapace di andare oltre il modello del flogisto, non poteva certo soddisfare Lavoisier. Consapevole che la questione dell'aria fissa fosse destinata a produrre degli effetti rivoluzionari sugli sviluppi della chimica, il 20 febbraio del 1773, egli annotò sul proprio registro di laboratorio un chiaro e lucido piano di indagini sperimentali:

Per quanto numerose siano le esperienze dei Sig.ri Hales, Black, MacBride, Jacquin, Crantz, Priestley e de Smeth, intorno a questo argomento, occorre tuttavia che esse siano assai numerose per poter formare un corpo completo di teoria. È certo che l'aria fissa presenta fenomeni molto diversi rispetto all'aria ordinaria. In effetti, uccide gli animali che la respirano mentre quella ordinaria è essenzialmente necessaria alla loro conservazione. Si combina facilmente con tutti i corpi; mentre l'aria atmosferica, nelle stesse circostanze, si combina con difficoltà e forse non si combina per niente. Queste differenze saranno indicate in tutta la loro estensione, quando fornirò la storia di tutto ciò che è stato fatto sull'aria che si libera dai corpi e che vi si fissa. L'importanza dell'argomento mi ha indotto a riprendere tutto questo lavoro, che mi è sembrato in grado di provocare una rivoluzione in fisica e in chimica.³³

La necessità di scrivere un libro che contenesse anche la storia delle scoperte sull'aria fissa era giustificata dalla scarsa conoscenza dei chimici francesi di questo nuovo settore della ricerca scientifica, come egli avrebbe esplicitamente denunciato nell'introduzione agli *Opuscules*: «Numerosi fisici e chimici stranieri stanno studiando al giorno d'oggi la fissazione dell'aria nei corpi e le emanazioni elastiche che si sprigionano sia nelle combinazioni, sia durante le decomposizioni e le disgregazioni. Memorie, tesi, dissertazioni di ogni tipo appaiono in Inghilterra, in Germania, in Olanda; soltanto i chimici francesi sembrano non interessarsi a questa importante questione; mentre all'e-

stero le scoperte si moltiplicano ogni anno, le nostre opere moderne, per molti aspetti le più complete nel campo della chimica, ignorano quasi del tutto l'argomento».

Negli *Opuscules* Lavoisier dedicò solo un breve accenno alle scoperte di Cavendish e Rutherford (esclusi anche dall'elenco del febbraio 1773), a testimonianza di come la sua attenzione fosse interamente concentrata sull'aria fissa. Al tempo stesso, non deve stupire la scarsa attenzione rivolta a Boyle. Lavoisier, infatti, considerava Boyle come un semplice esponente di quella filosofia meccanica che non aveva avuto un ruolo rivelante nello sviluppo della teoria chimica. Soprattutto in Francia, Boyle rappresentò l'immagine del fisico le cui ricerche di chimica non costituivano altro che l'estensione di concetti meccanici ad un diverso e più complesso ambito di fenomeni naturali.

All'analisi dell'opera di Priestley, invece, Lavoisier dedicò gran parte degli *Opuscules*. Tuttavia, anche il capitolo su Priestley va valutato con una certa attenzione. È bene tener presente, infatti, che quando il chimico francese si confronta con le ricerche del teologo e filosofo naturale inglese ha già delineato una nuova teoria della calcinazione: per Lavoisier, il problema cruciale è ormai quello dell'isolamento dell'aria fissa presente nell'atmosfera. È vero che Priestley aveva osservato come lui, e prima di lui, la diminuzione volumetrica dell'aria nella quale si effettuava una calcinazione, ma la aveva attribuita alla sovrabbondanza di flogisto, un'entità alla quale Lavoisier non credeva più «Non avevo alcuna conoscenza delle esperienze del sig. Priestley, quando mi sono occupato di quelle riportate in questo capitolo. Egli ha osservato, come me e prima di me, così come si è visto nella prima parte di quest'opera, che vi era una diminuzione del volume d'aria durante la calcinazione dei metalli (...). Tuttavia il sig. Priestley si è persuaso che la diminuzione del volume dell'aria da lui osservata derivasse da una sovrabbondanza di flogisto che gli era fornita dalla calcinazione del metallo e non sembrava aver sospettato che la calcinazione stessa fosse un assorbimento, una fissazione di fluido elastico».

È dunque significativo che Lavoisier analizzi con grande attenzione i risultati sperimentali di Priestley, ma non consideri l'opera dell'inglese come uno dei sistemi dai quali trarre giovamento per lo sviluppo delle sue ricerche. Così il chimico francese si esprimeva in apertura della seconda parte degli *Opuscules*, quella destinata (dopo il compendio storico) sia alla ripetizione degli esperimenti sia alla creazione di nuove esperienze sull'aria fissa: «Dopo aver esposto nella prima parte di quest'opera l'opinione dei signori Black, Meyer e de Smeth, sulle cause della causticità della calce viva e degli alcali, ho ritenuto opportuno, prima di procedere ulteriormente, di riprendere la questione dall'inizio, ripetendo le principali esperienze dei signori Black, Meyer, Jacquin, Crantz e de Smeth, aggiungendone di nuove e cercando di puntualizzare, se possibile, le idee dei fisici sulla validità di questi differenti sistemi».³⁴

In relazione al problema della calcinazione dei metalli, Lavoisier riteneva molto più interessante il confronto con la teoria di Meyer che non con quella del flogisto: «Il sig. Meyer individua la combinazione di tale entità in un gran numero di corpi; sostiene che esso è presente nelle calce metalliche, nel minio, e che lo si può far passare da lì, sia agli alcali fissi, sia in quelli volatili, i quali acquistano così lo stato di causticità. È principalmente su questo articolo che il sistema del Sig. Meyer sembra avere la meglio rispetto al sistema inglese. In effetti, la teoria dell'*acidum pingue* spiega in maniera più semplice e più naturale l'aumento di peso delle calce metalliche». Un discorso a parte va invece fatto per i capitoli dedicati alle ricerche dei chimici francesi (Duhamel de Monceau, Rouelle, Bucquet e Baumé), che furono aggiunti dietro suggerimento dell'Accademia, la quale non poteva accettare la mancanza nel compendio di una componente nazionale allo sviluppo della chimica settecentesca.³⁵

Gli *Opuscules physiques et chimiques* rappresentano il primo grande libro di Lavoisier. Apparvero a Parigi nel dicembre 1773, pur recando la data gennaio 1774.³⁶

Lavoisier, tuttavia, non aveva ancora compreso la differenza tra l'aria che si fissava, ad esempio, nei carbonati e quella che aveva a che fare con l'aumento di peso delle calce metalliche. Ma la soluzione al problema non sarebbe tardata ad arrivare. Proprio nell'agosto di quello stesso anno Priestley, scaldando l'ossido rosso di mercurio sotto una campana rovesciata, raccolse un nuovo gas che aveva la capacità di mantenere in maniera vivace la combustione. Si trattava dell'ossigeno, che egli avrebbe chiamato *aria deflogisticata*. Come seguace di Stahl, Priestley stava cercando di inserire tutte le nuove arie in un quadro teorico tradizionale. Nel frattempo, la stessa aria era già stata isolata, in maniera del tutto indipendente, dal farmacista svedese Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), il quale l'aveva chiamata *Feuer Luft* (aria di fuoco).

Lavoisier comprese rapidamente che le caratteristiche dell'aria deflogisticata consentivano di risolvere la questione enunciata nella nota sigillata del novembre 1772. Nella primavera del 1775 egli arrivò così a stabilire in modo preciso la differenza esistente tra le varie arie fino ad allora scoperte (fissa, infiammabile, flogistica, deflogisticata, ecc.). Il 26 aprile 1775 Lavoisier lesse all'Académie des Sciences una celebre memoria nella quale definì qual era l'aria responsabile dell'aumento di peso delle calce metalliche, ovvero degli ossidi: «il principio che si unisce ai metalli durante la loro calcinazione, che ne aumenta il peso e che li costituisce nello stato di calce, non è altro che la parte più salubre e più pura dell'aria. Infatti, se l'aria, dopo essere stata in una combinazione metallica, ritorna libera è in uno stato eminentemente respirabile ed è più adatta dell'aria atmosferica a mantenere l'infiammabilità e la combustione dei corpi».³⁷ Nel *Mémoire sur la combustion des chandelles dans l'air atmosphérique et dans l'air éminemment respirable* (1777), Lavoisier offrì una chiara descrizione della composizione dell'aria atmosferica, stabilendo che essa era un miscuglio di gas, composto principalmente da ossigeno e azoto.

Da Paracelso a Spallanzani

La spiegazione proposta da Lavoisier non fu immediatamente accettata. Essa ricevette l'immediato appoggio dei fisici, ma i chimici continuarono a considerarla come una delle tante spiegazioni proposte per risolvere la questione del comportamento delle arie. Identici dati sperimentali, infatti, potevano venire inseriti all'interno di immagini della materia completamente diverse fra loro e pochi chimici erano disposti ad abbandonare l'uso del flogisto nella spiegazione dei processi di combinazione e scomposizione delle sostanze.

Un contributo decisivo all'affermazione della nuova teoria chimica venne dagli esperimenti relativi alla natura composta dell'acqua. Nel 1783 Cavendish effettuò una serie di esperimenti relativi alla combustione dell'aria infiammabile con l'aria deflogisticata. Egli arrivò così a concludere, l'anno successivo, che l'acqua era il risultato della combinazione delle due arie, inserendo la sua scoperta all'interno di uno schema teorico fondato sull'uso del flogisto. Tra il 1783 ed il 1785, Lavoisier ripeté gli esperimenti di Cavendish confermando la natura composta dell'acqua. La sua spiegazione, tuttavia, fu di ben altra natura. Secondo Lavoisier, infatti, l'acqua costituiva il risultato dell'unione di due sostanze elementari, da lui denominate *idrogeno* e *ossigeno*, ben diverse da quelle indicate dalla tradizione; di tali sostanze egli riuscì a determinare anche le proporzioni: 85 parti di ossigeno e 15 parti di idrogeno. Anche l'acqua, dopo l'aria, cessava di essere un elemento.

Ci vorrà ancora del tempo, comunque, prima che la comunità scientifica si converta alla teoria di Lavoisier. Nel frattempo il chimico francese continuò l'opera di sistemazione del suo nuovo edificio teorico, che troverà compimento in due straordinarie opere, la *Méthode de nomenclature chimique*, pubblicata nel 1787 assieme a Louis-Bernard Guyton de Morveau, Antoine François Fourcroy (1755 – 1809) e Claude-Louis Berthollet (1748 – 1822), ed il *Traité élémentaire de chimie*, edito nel 1789, non molto tempo prima dello scoppio della Rivoluzione francese.

8. Volta e Spallanzani

Come è stato giustamente sottolineato,³⁸ pensare di comprendere le caratteristiche e lo sviluppo della chimica settecentesca basandosi esclusivamente su di una prospettiva istituzionale significherebbe seguire un approccio storiografico del tutto fuorviante. Ben noto è, infatti, il caso di Torino, città priva di una cattedra universitaria fino al 1800, nonostante i vari tentativi di istituire una negli ultimi decenni del Settecento,³⁹ ma centro di straordinaria importanza per la ricerca chimica nel XVIII secolo. Al contrario i titolari degli insegnamenti di chimica nelle Università di Parma, Ferrara e Pisa portarono contributi irrilevanti al progresso chimico. In Toscana la ricerca chimica conobbe un notevole sviluppo presso l'Imperiale e Regio Museo di Storia Naturale di Firenze, fondato da Felice Fontana nel 1775, dunque una struttura non universitaria.⁴⁰ Naturalmente ciò non significa che studiare l'evoluzione del sapere chimico, là dove esso fu presente a livello universitario, non possa consentire di valutarne più compiutamente i rapporti con le altre discipline scientifiche, e anche di illuminare da una prospettiva inedita le ragioni di alcune scelte teoriche effettuate dagli scienziati coinvolti nel dibattito relativo all'accettazione o al rifiuto dell'opera di Lavoisier, come nel caso dell'Università di Pavia. Ciò vale a maggior ragione se si tiene conto dell'importanza e della qualità dei docenti presenti in quella università.

Come abbiamo visto fu Iacopo Bartolomeo Beccari il primo ad insegnare la disciplina in maniera autonoma in una facoltà universitaria italiana, a Bologna, nel 1737. Alcuni dei suoi allievi andarono a ricoprire le prime cattedre di chimica istituite nei vari atenei italiani, come, ad esempio Marco Carburì a Padova. Tra gli allievi di Beccari ci fu anche il primo docente di chimica dell'Università di Pavia, Giambattista Borsieri, medico trentino, il quale, durante gli anni della sua formazione, dopo essere stato per un anno a Padova, si era recato, nel 1744, a Bologna.⁴¹

Borsieri tenne inizialmente due insegnamenti all'interno della Facoltà di Medicina: Medicina Pratica (Clinica medica e Medicina teorico-pratica), per il quale era stato ufficialmente chiamato, nel 1769, e, a partire dal 1770, Materia Medica, Chimica e Farmacia.⁴² Nell'Ateneo pavese dunque la chimica non aveva una collocazione autonoma e non l'avrebbe avuta fino al 1796. Non molto tempo dopo, tuttavia, il decreto del 31 ottobre 1771, relativo al nuovo *Piano di Studi*, proposto dalla Deputazione istituita quasi sei anni prima, il 24 Novembre 1765, e approvato da Maria Teresa, stabilì la presenza all'interno della Facoltà di Medicina di una cattedra annuale di Materia Medica, Chimica e Botanica.⁴³

La cattedra di Materia Medica, Chimica e Farmacia assunse dunque la denominazione Materia Medica, Chimica e Botanica (l'insegnamento di quest'ultima disciplina era stato tenuto fino ad allora in maniera autonoma dal padre vallombrosiano Fulgenzio Vitman, che lo aveva assunto nel 1763) e venne affidata al goriziano Valentino Brusati.

La creazione di una cattedra di chimica e botanica veniva a configurarsi all'interno del dibattito, che si stava svolgendo in quegli anni a Pavia, relativo al ruolo della storia naturale nei corsi universitari. Nel suo complesso la storia naturale (collocata, da un punto di vista istituzionale, all'interno della Facoltà di Filosofia e sostanzialmente ridotta all'insegnamento della zoologia),⁴⁴ era ormai ritenuta una disciplina specialistica per i medici dell'organizzazione sanitaria lombarda. Per questo motivo, come ha dimostrato Alessandra Ferraresi,⁴⁵ sfatando un luogo comune della storiografia, le autorità governative, al momento della creazione della cattedra di Storia naturale, avevano pensato, con un'intuizione che si sarebbe rivelata corretta, di assegnare l'insegnamento della disciplina, non tanto a Lazzaro Spallanzani, quanto a colui che sarebbe comunque diventato, di lì a qualche anno, uno dei protagonisti della vita accademica pavese, il trentino Giovanni Antonio Scopoli. Spallanzani, infatti, sembrava essere più interessato alla com-

preensione delle relazioni tra i fenomeni della vita, in particolare quelli al limite (fondamentali testimonianze dei punti di collegamento nella grande catena degli esseri),⁴⁶ piuttosto che ad una paziente attività di classificazione del mondo naturale rifiutando, quindi, sostanzialmente, l'approccio di Linneo allo studio della natura.

I primi anni di docenza dello scienziato di Scandiano confermarono questa tendenza ed i riformatori non tardarono a capire che le lezioni di Spallanzani sarebbero state molto più adatte ad un corso di Istituzioni mediche (cioè di fisiologia) che di Storia naturale. All'inizio del 1777, quando Brusati rinunciò all'incarico per motivi di salute, abbastanza scontata fu la chiamata Scopoli, i cui interessi scientifici, concentrati soprattutto sulla classificazione di minerali, piante ed animali, corrispondevano in pieno a quelli delle autorità.⁴⁷ In vista dell'anno accademico 1777-1778 si procedette perciò ad una nuova ristrutturazione della cattedra di Materia Medica, Chimica e Botanica: l'insegnamento di Materia Medica venne inserito all'interno della cattedra di Terapia generale e farmacologia, che fu assegnata a Bassiano Carminati,⁴⁸ mentre Chimica e Botanica andarono a Scopoli.

La nuova impostazione delle cattedre universitarie relative alla storia naturale era soprattutto dovuta alle aspettative riposte dal governo sulla mineralogia, come disciplina necessaria al potenziamento economico ed industriale dello stato.⁴⁹ Del resto, già nel 1776, Kaunitz aveva pensato di far arrivare Scopoli a Pavia come custode del Museo di Storia Naturale, allo scopo di utilizzarne anche le competenze nel settore minerario.⁵⁰

Il naturalista trentino fu tuttavia costretto, proprio in quegli anni, a cimentarsi, suo malgrado, in un dibattito sulle proprietà chimiche dell'aria; un ambito di ricerca, quello della nuova chimica pneumatica, che egli non era in grado di maneggiare con sicurezza, come del resto fu per molti colleghi responsabili della cattedre di chimica nei diversi atenei italiani, ad esempio Marco Carburì a Padova.⁵¹ Come si è visto, gli anni '70 del XVIII rappresentarono un momento decisivo per la costruzione della chimica moderna, a causa dell'esplosione delle ricerche sulle "arie". La lettura del *Piano scientifico* per l'Università di Pavia del 1773, dove era previsto che il professore di Fisica sperimentale dovesse occuparsi delle sostanze "particolari" ed "elementari", ovvero l'elettricità, il magnetismo, la luce, il calorico e, soprattutto, l'aria, «per scoprirne ulteriormente le proprietà»,⁵² fa ben comprendere la rivoluzione che avrebbe sconvolto di lì a qualche anno gli studi di chimica, anche a Pavia. L'aria era infatti considerata, ancora nel 1773, una sostanza elementare, di cui dovevano essere studiate le proprietà fisiche e non chimiche.

Come ha mostrato Ferdinando Abbri,⁵³ Scopoli fu sostenitore di una filosofia chimica di matrice rinascimentale (fondata ancora sulla possibilità della trasmutazione delle sostanze), che era stata mantenuta in vita proprio dai naturalisti tedeschi cui si ispirava il docente pavese di chimica e botanica,⁵⁴ la cui caratteristica principale risultava quella di presentarsi come uno strumento utile alla costruzione di una sistema di mineralogia.⁵⁵ Scopoli cercò così di formulare una teoria che conciliasse l'esistenza del flogisto (nel quale credeva fermamente) con le nuove scoperte sulle arie, in sintonia con le ricerche sviluppate all'interno della comunità dei chimici tedeschi,⁵⁶ in particolare, con quelle di Johann Friedrich Gmelin, professore a Göttingen, uno dei più convinti sostenitori del vecchio sistema contro Lavoisier. Tuttavia, nonostante i suoi sforzi, Scopoli non era in grado di padroneggiare con sicurezza le nuove teorie pneumatiche. Per questo motivo egli chiese a Volta, di redigere, nel 1783, le note relative alle voci sui diversi gas contenute nella traduzione pavese della seconda edizione (1778) del *Dictionnaire de chimie* di Pierre-Joseph Macquer.⁵⁷

Alessandro Volta era giunto a Pavia nel novembre del 1778, non molto tempo dopo la realizzazione delle *Lettere sull'aria infiammabile nativa delle paludi*, pubblicate nel 1777,⁵⁸ anno cruciale per i protagonisti della nostra storia, che vide Volta interessarsi sempre più allo studio dei gas e Spallanzani dichiarare di non voler più perdere tempo nelle ricerche sulla respirazione, a causa dell'inutilità del flogisto come strumento per comprendere la fisiologia dei fenomeni respiratori.⁵⁹ Volta, dunque, in qualità di professore di fisica sperimentale, ebbe molte più occasioni di intraprendere proficue relazioni con Scopoli che non con Spallanzani. Del resto lo studio dell'aria era di stretta di competenza dei fisici sperimentali, i quali, a loro volta, nel momento in cui essa iniziò ad essere concepita come un principio chimico attivo e non alla stregua di uno strumento fisico necessario per le operazioni chimiche, si trovarono costretti a sconfinare nel campo della nuova pneumatica.⁶⁰

Influenzato inizialmente dal modello flogistico proposto da Joseph Priestley, anche Volta, come Scopoli, fu attratto dal mondo scientifico tedesco, un'attrazione che si accentuò in concomitanza del viaggio effettuato con Antonio Scarpa in Austria e in Germania nell'estate del 1784.⁶¹ Particolarmente importante fu il rapporto avviato con Georg Christoph Lichtenberg, professore di fisica a Göttinga, la cui opera, particolarmente attenta alle relazioni fra elettricità, arie e fenomeni meteorologici non mancherà di esercitare una certa influenza sullo scienziato comasco.⁶²

In questi stessi anni anche Spallanzani iniziò a viaggiare molto,⁶³ sollecitato in questo sia da Firmian che da Kaunitz, cominciando a prendere in considerazione anche lo studio del regno minerale, fino ad allora trascurato. Dopo il celebre viaggio a Costantinopoli del 1785,⁶⁴ il naturalista di Scandiano iniziò tuttavia ad esprimere seri dubbi sulla validità dei sistemi di classificazione di Wallerius e Bergman,⁶⁵ e a ritenere che la nuova chimica potesse essere un utile punto di riferimento per il rinnovamento degli studi mineralogici. E non è certo un caso, come ha rilevato Franco Giudice, se proprio nel 1785 anche Carlo Barletti, dal 1778 sulla cattedra di Fisica generale dell'Università di Pavia, nel primo volume della sua *Fisica particolare e generale*, abbia iniziato a svolgere «una funzione divulgativa delle nuove teorie pneumatiche».⁶⁶

Proprio nel febbraio di quello stesso anno, Lavoisier ripeté gli esperimenti grazie ai quali era riuscito qualche

tempo prima a scomporre l'acqua in idrogeno ed ossigeno, confermando in maniera definitiva la natura composta.

L'evento, discriminante per l'adesione a nuova chimica, costrinse tutti i ricercatori europei a schierarsi pro o contro la nuova teoria. In ambito pavese, Scopoli negò la scomposizione dell'acqua nel 1786, rifiutando, l'anno successivo, l'idea di una nuova nomenclatura chimica.⁶⁷ Anche Volta, nonostante le sue numerose esperienze sulla combustione dell'aria infiammabile e la sua presenza a Parigi nei primi mesi del 1782,⁶⁸ non aderì alla teoria lavoisieriana.

Nel 1788 la morte di Scopoli mise sicuramente in difficoltà le autorità. Già in una lettera che Kaunitz indirizzò da Vienna a Wilzeck, il 19 aprile 1784, era stato espresso il timore per l'eventuale mancanza di un successore di Scopoli (oltre che di Spallanzani): «Non posso dissimulare a V. E. la sorte di pena, che provo nel vedere, che le scienze sperimentali hanno costì pochi amatori: che, se mancherà il Professore di Botanica e di Chimica, o quello di Storia Naturale, non vi è soggetto in paese da sostituirsi a loro, e converrà con molta fatica, e con larghi stipendi trovarne altrove».⁶⁹

Probabilmente fu per l'impossibilità di superare queste difficoltà che al posto di Scopoli venne invece richiamato Valentino Brusati. Il chimico goriziano aveva tuttavia almeno due difetti, già palesati durante il periodo di insegnamento degli anni '70: non era un mineralogista e disponeva di una preparazione troppo arretrata. In una relazione di Giovanni Bovara del 1789 emergeva chiaramente la preoccupazione relativa a queste carenze di Brusati, la cui Scuola Chimica, «necessaria ai Medici, indispensabile agli Speciali, ed utilissima ai molti oggetti economici nelle arti, e nelle manifatture» sembrava essere frequentata da un numero di allievi assai minore rispetto a quello che affluiva alle lezioni di Scopoli. Secondo Bovara, le cause di questo fenomeno andavano individuate in primo luogo nel fatto che Brusati non seguiva «un esatto ordine metodico nelle sue lezioni», trattando «oggetti disparati l'uno dall'altro» di modo che gli studenti non potevano «molto profittare seguendo per ordinata serie gli elementi della Scienza». Inoltre, il corso non presentava «le necessarie nozioni delle nuove scoperte Chimiche, che sono molte». E per finire, anche il manuale utilizzato dal naturalista goriziano, «il Boerhaave», risultava «troppo di antica data, e mancante delle più precise, e nuove scoperte».⁷⁰ Brusati non mancò di recepire i suggerimenti di Bovara e cercò di mantenersi in linea con l'insegnamento di Scopoli adottando come manuale di chimica il testo di uno degli autori preferiti dal suo predecessore, ovvero Johann Friedrich Gmelin⁷¹

Dopo la morte di Scopoli, Volta cercò di mantenere uno stretto rapporto di collaborazione tra la cattedra di fisica sperimentale e quella di chimica e botanica, dando a sua volta alle proprie lezioni un'impronta più marcatamente rivolta a temi di ricerca tipici dell'area germanica. Il fisico comasco mutò impronta alla sua didattica, abbandonando dopo oltre dieci anni gli *Elementa physicae* di Musschenbroeck e adottando, a partire dall'anno accademico 1788-89, la terza edizione (1784) degli *Anfangsgründen der Naturlehre* di Johann Christian Polykarp Erxleben, curata dall'amico Lichtenberg.

La scelta, certo non casuale,⁷² metteva in evidenza ancora una volta la sintonia tra i settori della ricerca scientifica privilegiati da Volta e quelli allora in auge in ambito tedesco. Anche l'esposizione delle tematiche chimiche all'interno dell'Erxleben corrispondeva in pieno alle necessità del professore di fisica sperimentale. Il manuale tedesco infatti presentava ancora una netta adesione alle teoria chimica tradizionale.⁷³

Di orientamento opposto furono le scelte metodologiche e scientifiche effettuate da Spallanzani in questi anni.⁷⁴ Spallanzani aveva iniziato le sue indagini sul ruolo dell'aria negli organismi già da tempo;⁷⁵ gli studi sulla respirazione rientravano infatti in un progetto complessivo di analisi dei fenomeni appartenenti ai tre regni della natura, ed avevano uno stretto collegamento con i problemi della generazione e dalla riproduzione.⁷⁶

Come abbiamo visto, la diffusione della *Vegetable Staticks* (1727) di Stephen Hales era stata alla base di una nuova considerazione dei fenomeni della combustione e della respirazione animale, ponendo gli studiosi di fronte a due ben distinti programmi operativi: la tradizionale indagine sull'aria di tipo fisico, seguendo il modello boyliano, o una nuova ricerca di natura chimico-pneumatica. A Torino, ad esempio, Giambattista Beccaria restò fedele all'impostazione tradizionale. Ma anche i suoi giovani allievi, Gianfrancesco Cigna, Joseph-Louis Lagrange e Angelo Saluzzo di Monesioglio, pur rifiutando la teoria del maestro,⁷⁷ non riuscirono a passare da considerazioni di tipo fisico-meccanico ad analisi realmente chimiche. Di lì a poco, comunque, nel *De caussa extinctionis flammae, & animalium in aëre interclusorum*, pubblicato nel secondo volume dei "Mélanges" della Società privata per gli anni 1760-1761, Cigna ritornò sulle posizioni di Beccaria, confermando l'osservazione di Hales secondo la quale "fosforo e zolfo, bruciando, diminuiscono il volume dell'aria". Tuttavia, ritenendo che il fenomeno potesse essere spiegato attraverso l'essalazione dei vapori putridi che "spengono la fiamma dei corpi in combustione e soffocano gli animali posti in recipienti chiusi",⁷⁸ anche questa volta Cigna non riuscì ad intuire la possibilità di un ruolo e di un'attività chimica dell'aria nei confronti dello zolfo e del fosforo.⁷⁹

Spallanzani ben conosceva le ricerche di Cigna, come risulta da una nota manoscritta del 22 dicembre 1772, intorno ad "Alcune Sperimente da intraprendersi intorno alle Dissertazioni, che sto attualmente componendo".⁸⁰ Già in questo periodo lo scienziato reggiano esprimeva delle riserve nei confronti delle analisi effettuate dal medico piemontese, che riteneva incomplete e non del tutto convincenti.⁸¹ Restava inoltre il problema degli "Animali acquatici", che non erano stati "finora sperimentati". Perché se anche questi fossero morti "nel chiuso" la "Ipotesi de' Vapori" non sarebbe stata "generalmente vera", o "applicabile almeno a tutti gli Animali". In ogni caso, secondo Spal-

lanzani, “la provincia” era “bellissima, e vastissima”.⁸²

Cigna ribadì le sue convinzioni nel successivo *De respiratione*, una delle due “operette” consegnate a Spallanzani, nel gennaio 1774; l'altra era dedicata allo studio dei fenomeni elettrici.⁸³ Al momento di redigere le *Osservazioni e sperienze intorno agli animali e ai vegetali chiusi nell'aria* inserite nel secondo volume degli *Opuscoli di Fisica animale e vegetabile* pubblicati a Modena nel 1776, Spallanzani non poté dunque prescindere dall'esame delle ricerche del filosofo naturale sabaudo, e con una lettera scritta verso la fine del marzo 1776, gli segnalò di aver approfittato delle sue “sensate dottrine” proprio nello scritto “su gli animali chiusi nell'aria”, avvisandolo tuttavia di trovarsi “discordante in un articolo”.⁸⁴

Nelle *Osservazioni e sperienze* l'analisi di Spallanzani relativa alla “cagione del morire degli Animali ne' vasi chiusi” partiva dall'analisi delle conoscenze tradizionali sull'argomento: «Facendo morire gli Animali nell'aria chiusa sono stati dagli Sperimentatori due Fenomeni, l'uno che nella faccia interna de'vasi si accumula copia grande di aliti tramandati dagli animali: l'altro che l'aria viene ivi a perdere più, o meno di sua Elasticità. Questi due Fenomeni hanno dato origine a due opinioni diverse. Vuole adunque la prima, che la morte degli Animali debba ascriversi a quegli aliti, che essendo ivi imprigionati non possono non essere riassorbiti dagli animali, e quindi sono ad essi fatali. Pretende l'altra Opinione, che di tal morte non già gli aliti si debbano accagionare, ma sibbene lo sminuito elaterio dell'aria, oppur dell'aria in parte distrutta dalla respirazione». ⁸⁵

Facendo largo uso anche degli esperimenti di Cigna (ampiamente citato nel testo), Spallanzani arrivava a concludere che rimaneva “sperimentalmente dimostrato non essere, né poter essere la sminuita elasticità dell'aria la cagione efficiente della morte degli Animali nel chiuso”.⁸⁶ Spallanzani concordava invece con il medico piemontese sul fatto che, talvolta, fossero gli stessi aliti esalati dagli animali ad essere responsabili della loro morte. Talvolta, ma non sempre. Non del tutto chiara era infatti per il naturalista di Scandiano la motivazione “meccanica in base alla quale gli aliti risultavano letali. Secondo Cigna, riassumeva Spallanzani, gli aliti “ammazzano gli Animali, irritando i bronchi e i polmoni, e quindi obbligando a contrarsi e a corrugarsi, impedendo così l'entrata all'aria dentro di loro. E però a sentimento di questo Autore gli Animali nell'aria infetta dei loro aliti muoiono soffocati”.⁸⁷ Per Spallanzani questa spiegazione non era convincente: “Quanto adunque alle vicende della lesa respirazione, io pienissimamente convengo col Professor Torinese, ma non saprei convenire con lui nel restante, vale a dire che succeda negli Animali quel creduto restringimento negli organi della respirazione, talché muoiano soffocati”.⁸⁸ Per Spallanzani era invece “un verissimo veleno possente” ad uccidere gli animali, “anche i più forti quasi momentaneamente, raccolto che sia sovrabbondantemente ne'vasi. Il qual veleno entrando nel corpo degli Animali per le vie della respirazione nell'atto che attraggono l'aria, cagionerà quell'affannoso respiro, essendo più che probabile, che faccia su di esse vie una violenta, e molesta impressione”.⁸⁹ Ma i vasi della respirazione non costituivano il solo veicolo dei vapori velenosi negli animali: «I lombrichi terrestri, le mignatte, e qualche altro insetto, che oltre all'esser senza veri polmoni, non hanno né stimate, né trachee, muojono come gli altri nel chiuso; e però dir bisogna che gli aliti agiscano su di essi o insinuandosi pei pori della cute, o pel canale degli alimenti, o fors'anche per gli uni, per l'altro. E questa velenosa qualità degli aliti è sì terribile contra ogni genere di Animali, che estende anco la sua possanza contro di quelli, che non sentono mai le vive impressioni dell'aria, per soggiornar sempre ne' fondi dell'acque». ⁹⁰

Dopo aver rigettato l'ipotesi (per altro presa in considerazione) che il “veleno mandasse via la vita col togliere l'irritabilità ai muscoli”,⁹¹ Spallanzani arrivò a sostenere la possibilità “che la parte, su cui agiscono precipuamente gli aliti, fosse il sistema nervoso”. Tuttavia, “che hassi a dire della morte nel chiuso di quegli Animali, in cui non sono reperibili vestigia di nervi come le anguille dell'aceto, e la moltitudine immensa degli Animali infusori, atteso che si l'une che gli altri ne' vasi sommamente piccoli vanno a morire?” A Spallanzani non mancavano di certo argomentazioni plausibili: «Rispondo che anche cotesti esilissimi viventi muoiano ivi per via degli aliti; l'analogia di tanti altri Animali mancanti per la stessa cagione ce ne fornisce un argomento plausibilissimo. Gli aliti non possono uccidere se non per contatto. Bisognerà dunque dire, che agiscano su la loro meccanica, producendo equivalentemente in lei que' perniziosi effetti, che producono su la sostanza nervosa degli altri Animali. Quantunque pertanto l'organica loro struttura sia senza nervi, per quanto almeno ne dimostrano i Microscopi, non isfuggirà ella per questo le fatali influenze degli aliti; né io veggo perché cagione debba sfuggirle, se la medesima struttura non isfugge quelle del vapore elettrico, e ciò che più fa al caso, di certi aliti odorosi». ⁹²

Cigna rispose a Spallanzani una settimana dopo aver ricevuto gli *Opuscoli*, il 27 aprile, dichiarando né di voler sostenere a tutti i costi la sua opinione, né di pensare di abbandonarla “per una condiscendenza poco filosofica”. Si augurava invece di avere “un poco d'ozio”, che spesso gli mancava a causa di “facende accademiche”, per realizzare nuove esperienze, meditate “da lungo tempo”, con le quali forse avrebbe portato “qualche nuovo lume su questa controversia”.⁹³

In realtà, Cigna non sarebbe ritornato sull'argomento, affaticato per le cattive condizioni di salute e pressato (come segnalava lui stesso) dai numerosi impegni extra-scientifici. Ma anche Spallanzani avrebbe tralasciato per il momento questo genere di ricerche. In mancanza di una metodologia corretta, la questione delle “arie” gli sembrava infatti ancora lontana dall'essere risolta, e quindi scarsamente utilizzabile per gli studi di storia naturale. Come abbiamo visto, negli anni Settanta le ricerche sulle arie conobbero una crescita sorprendente, grazie alle traduzioni italiane e fran-

Da Paracelso a Spallanzani

cesi dei lavori britannici, svedesi, tedeschi ed austriaci sull'argomento. Inoltre la diffusione degli *Opuscules* di Lavoisier, consentì ai chimici italiani di avere a disposizione una vera e propria storia delle scoperte sui gas, suscitando l'immediato interesse di personaggi del calibro di Felice Fontana, Giovanni Fabbroni, Giovanni Luigi Targioni, Marsilio Landriani, Pietro Moscati e Alessandro Volta.

Tali novità, tuttavia, resero anche estremamente complesso e variegato il dibattito. Il "flogisto", scriverà Spallanzani a Senebier il 10 febbraio 1777, "a me sembra che esso sia ormai divenuto il Proteo della natura, paragonabile alla materia sottile del Cartesio. E dubito forte che il mal uso derivi dalle definizioni improprie che gli sono state date, e dai fenomeni, a cui non troppo si è voluto applicare". Per questo motivo, aggiungeva lo scienziato reggiano relativamente agli studi sulla natura delle arie, "non ci veggo dentro che nebbie, che oscurità, le quali vorrei pure che da qualche fiaccola filosofica venissero se non tolte, almen dileguate".⁹⁴ Soltanto molti anni dopo lo scienziato reggiano trovò nuovi strumenti per affrontare la questione.

Nel 1788 (in coincidenza con la morte di Scopoli, l'arrivo di Brusati e la svolta didattica di Volta), Spallanzani effettuò il celebre viaggio nelle Due Sicilie ed accentuò notevolmente la parte mineralogica nelle sue lezioni, avvicinandosi progressivamente alla nuova nomenclatura chimica. Finalmente, in una celebre lettera datata 1 settembre 1791, Spallanzani dichiarava a Lavoisier la sua adesione alla nuova chimica, annunciandogli che ne avrebbe visto "una prova" nel primo volume dei *Viaggi nelle due Sicilie*, che sarebbe stato pubblicato nel giro di un anno.⁹⁵

Contemporaneamente Spallanzani comprese che la nuova chimica poteva essere utilizzata per dare una svolta decisiva agli studi sulla fisiologia della respirazione. Nei volumi che contengono il resoconto del viaggio, pubblicati fra il 1792 ed il 1797, Spallanzani si schierò quindi apertamente dalla parte della teoria lavoisieriana, adottandone anche la nomenclatura. Nell'introduzione al primo volume dei *Viaggi*, Spallanzani sottolineava che, per l'esame dei prodotti vulcanici e mineralogici, non ci si poteva più affidare esclusivamente alle "osservazioni del viaggiatore litologo", ma che risultava necessario chiamare "in aiuto gli artifici della chimica".⁹⁶ La chimica cui si riferiva Spallanzani era ovviamente quella di Lavoisier, una scienza cioè dotata di straordinarie capacità analitiche e di un chiaro e preciso linguaggio.

Nella lettera a Lavoisier, Spallanzani aveva scritto che "la di lei nomenclatura in chimica e in fisica è universalmente abbracciata nella nostra università". Tuttavia il professore di Storia naturale non aveva potuto fare a meno di citare, come esempio negativo, il nome di "Don Alessandro Volta".⁹⁷

E' presumibile che l'adesione ai modelli scientifici tedeschi abbia notevolmente influenzato l'atteggiamento di Volta nei confronti della rivoluzione chimica. Le sue prese di posizione seguono infatti quasi di pari passo il dibattito tedesco sulla chimica antiflogistica, che ha uno dei suoi momenti decisivi nel periodo compreso fra il 1793 ed il 1796.⁹⁸

A partire dell'anno accademico 1794-95 Volta adottò come manuale per le lezioni di fisica sperimentale i *Grundriss der Naturlehre* di Friedrich Albrecht Carl Gren nella terza edizione di Halle del 1793,⁹⁹ che oltre a mantenersi in linea con i suoi interessi sulle arie e sull'elettricità, risultavano più aggiornati rispetto all'Erleben del 1784, permettendo anche un migliore collegamento con la cattedra di chimica e botanica.¹⁰⁰ Tuttavia Gren, che può essere considerato come la pietra di paragone della diffusione della scienza francese in Germania, iniziò a proporre, a partire dal 1794, una serie di teorie fondate sul tentativo di conciliare la chimica di Lavoisier con quella del flogisto.¹⁰¹ E anche Lichtenberg, sempre nel 1794, dette alle stampe una nuova edizione dell'Erleben (la sesta) nella quale la chimica flogistica e quella antiflogistica venivano messe a confronto.¹⁰² L'obiettivo da raggiungere, come aveva chiarito Lichtenberg in una lettera a Girtanner del 24 febbraio 1792 non era il mantenimento integrale della teoria del flogisto, ma la sua integrazione con la *nouvelle chimie*; quest'ultima, tuttavia doveva essere necessariamente modificata: «La nuova scienza chimica è un'opera eccellente, che rende il massimo onore all'intelletto umano. Ma è anche un mero edificio chimico, il progetto di un atrio nel tempio della dottrina della natura, che per sé solo è molto bello e comodo, ma che probabilmente deve essere molto cambiato, se si deve un giorno darle un seguito. Io dico probabilmente, ma penso *certamente*».¹⁰³

Le scelte della comunità chimica tedesca non lasciarono certo indifferente Volta, il quale decise di adottare, per l'anno accademico 1795-96, un nuovo libro di testo, che oltre a presentare il vantaggio di essere in lingua italiana,¹⁰⁴ si poneva in linea con il mutato atteggiamento dei colleghi tedeschi nei confronti della nuova chimica: la seconda edizione, stampata a Venezia, degli *Elementi di fisica sperimentale* (prima edizione: Napoli, 1787) di Giuseppe Saverio Poli, con le integrazioni relative alla chimica lavoisieriana di Vincenzo Dandolo e Antonio Fabris:¹⁰⁵ «Quest'opera peccando un poco nel diffuso, per quel che dovrebbe essere un libro di Elementi, con che però su guadagna dalla parte della chiarezza, è assolutamente buona, e comprende tutte, o quasi tutte le moderne scoperte. Trovansi espone nel testo con sufficiente chiarezza sì le nuove teorie degli Antiflogistici o Pneumatici, che le antiche de' Stahliani, con tutte le modificazioni che hanno ricevuto; intorno alle quali teorie se resta in sospeso il Poli nulla dicendo, e propendendo piuttosto verso la Dottrina del Flogisto, alla quale conforma in maggior parte le sue spiegazioni, il Dandolo all'incontro nelle sue lunghe note sta per la teoria antiflogistica di Lavoisier, e per la nuova Nomenclatura, saldo e forte nel combattere ad ogni occasione la Dottrina del Flogisto».¹⁰⁶

Uno dei punti chiave della contaminazione fra le due chimiche operata in ambito tedesco fu l'uso del flogisto nella spiegazione della natura della luce. Nel 1794 Johann Friedrich August Göttling, professore di chimica a Jena, tra i

primi a diffondere la nuova scienza francese in Germania, espone una teoria pneumatica alternativa a quella lavoisieriana, secondo la quale l'emissione di luce da parte del fosforo avveniva in presenza di azoto e non di ossigeno. Götting ripropose le sue esperienze l'anno successivo sul "Neues Journal der Physik" di Gren. Secondo il chimico tedesco, il calore e la luce erano sostanze specifiche diverse, mentre l'ossigeno era formato da una base più calore e l'azoto dalla stessa base dell'ossigeno combinata con la luce; da ciò risultava quindi la possibilità di trasformare l'ossigeno in azoto e di determinare i corpi combustibili semplici lavoisieriani come costituiti da principi specifici combinati con la luce.¹⁰⁷

La teoria di Götting scatenò uno straordinario ed acceso dibattito, non soltanto in Germania, ma in tutta Europa, costringendo personalità del calibro di Berthollet, Fourcroy e Vauquelin a prendere posizione. Il 27 marzo 1795 Volta scriveva a Carlo Amoretti: "Ho piacere, che l'operetta di Götting, che io aveva lasciata a Moscati, si trovi ora nelle nostre mani, molto più che ne abbiate intrapresa la traduzione". Secondo Volta, il grande merito di quest'opera, oltre a quello di dimostrare "che non esiste l'Azoto", era che essa conduceva "a conciliare la teoria dei pneumatici, la teoria medesima di Lavoisier, colla teoria flogistica", rivelandosi la più adatta "a far cessare i partiti e le disfide". La differenza sostanziale tra la concezione di Lavoisier e quella di Götting riguardava proprio "la luce, di cui il primo non sembra quasi tener conto, o la suppone, senza provarlo, combinata insieme col calorico nella stessa aria vitale; laddove il nostro Chimico tedesco ne fa grand'uso". Per questo motivo Volta riteneva che probabilmente sarebbe stato necessario portare intervenire anche sul piano della nomenclatura: «Così se adottando la nuova teoria di Götting piacesse di ritenere l'antico nome di flogisto per la luce fissa, correrebbero bene ancora le altre antiche denominazioni di aria flogisticata per quella che i neochimici han chiamata gas azotico, ed io vorrei chiamare gas lucifero».¹⁰⁸

Le aspettative di Volta erano però destinate ad essere ben presto deluse. A partire dal 25 dicembre 1795, infatti, Lazzaro Spallanzani realizzò una serie di esperienze sulla combustione del fosforo, che avrebbero dato vita, verso la fine dell'anno seguente, al celebre *Chimico Esame*,¹⁰⁹ uno dei contributi più importanti all'affermazione definitiva della teoria di Lavoisier.¹¹⁰ Ma, per Spallanzani, il *Chimico Esame* rappresentava soprattutto la vittoria del metodo scientifico praticato in Francia su quello perseguito in Germania, "che suole esser l'ultima nell'adottare gli utili scoprimenti, quando non traggono origine dal Nord".¹¹¹

Già nel marzo del 1796 Volta iniziò ad ammettere che le conclusioni di Götting non sembravano così convincenti come in un primo momento. Quindi fu costretto a ritirare l'appoggio offerto inizialmente alla teoria pneumatica del chimico tedesco.¹¹² A questo proposito, Giovanni Antonio Giobert, uno dei primi sostenitori della chimica francese in Italia assieme a Spallanzani, scrisse allo scienziato di Scandiano ringraziandolo per "il doppio servizio alla scienza" reso con il *Chimico Esame*, "e insegnandoci nuovi fatti, e arrestando i tentativi di alcuni, che pentiti forse di aver troppo tardi conosciuta la nuova Chimica, vorrebbero vendicarsi con adottarne troppo presto un'altra".¹¹³ In realtà, smentendo la previsione di Giobert, Volta non si rassegnò all'accettazione passiva dell'opera lavoisieriana, che continuò a ritenere suscettibile di modifiche, soprattutto sulla base delle proposte di Gren, come si evince dalla lettera a Martinus Van Marum del 26 novembre 1798, nella quale, dichiarando di essere stato "il primo cultore in Italia" della chimica pneumatica, rievocava i tratti salienti delle sue esperienze sulle arie:

Così io mi ero molto avvicinato alla nuova teoria chimica, non solamente prima che essa avesse fautori fuori di Francia, ma anche prima che essa fosse pubblicata nel suo complesso e avesse preso corpo. Non ho pertanto difficoltà ad abbracciarla nella sua totalità e già da parecchi anni la insegno nelle mie pubbliche lezioni e dimostrazioni. Tuttavia, non sono lontano dall'adottare le correzioni e addizioni proposte da qualche chimico tedesco, specialmente Rùther e Gren, i quali pretendono che i combustibili non si ossidano solamente dalla combustione, non acquistano solamente ossigeno per affinità semplice, ma che ne fanno scambio con un altro principio da essi liberato, responsabile della luce, al quale i due scienziati vorrebbero ancora conservare il nome di flogisto, per conciliare in qualche modo l'antica teoria flogistica con la nuova pneumatica. Voi conoscete senza dubbio questa teoria modificata che Gren ha sviluppato molto bene e mi concederete che essa appare molto plausibile.¹¹⁴

La chimica pavese aveva tra l'altro trovato un nuovo portavoce delle critiche alla pneumatica francese, ovvero Luigi Valentino Brugnatelli, allievo di Scopoli, amico di Volta e nemico di Spallanzani.

Brugnatelli aveva iniziato a collaborare con Scopoli nel 1781, partecipando alla realizzazione della *Deliciae florum et faunae insubricae*,¹¹⁵ e laureandosi nel 1784 con una tesi sui succhi gastrici analizzati da un punto di vista chimico, che venne duramente criticata da Spallanzani, primo atto di uno scontro fra i due naturalisti destinato a protrarsi nel tempo. Dopo la morte di Scopoli (che sostituì all'Orto botanico),¹¹⁶ Brugnatelli iniziò quindi la sua straordinaria attività (alla quale deve la sua fama) di divulgazione scientifica, fondando il suo primo periodico, la "Biblioteca fisica d'Europa". Sulla scia di Volta, Brugnatelli non intese rifiutare la nuova chimica, ma cercò di procedere ad una sua riforma, concernente in modo particolare l'ambito della nomenclatura (Scopoli aveva del resto esplicitamente criticato la *Méthode* nel 1787). Anche Brugnatelli, come Volta, si entusiasmò di fronte alla proposta teorica di Götting,¹¹⁷ e non è certo un caso che il suo primo articolo relativo alle modifiche linguistiche da apportare alla chimica lavoisieriana sia dell'ottobre del 1795.¹¹⁸ Anche Brugnatelli tuttavia, pur impiegando più tempo di Volta a rendersi conto che la proposta di Götting non era convincente, fu costretto a cedere di fronte alla incontrovertibile evidenza dei risultati del *Chimico esame* di Spallanzani.

Le riforme del 1796 contribuirono tuttavia a complicare la situazione dal punto di vista istituzionale. Si decise infatti di provvedere ad una ristrutturazione della cattedra di chimica e botanica, che venne trasformata e divisa in Botanica e chimica farmaceutica (affidata a Francesco Nocetti) e Chimica fisica, e Chimica fisica, assegnata proprio a Luigi Valentino Brugnatelli,¹¹⁹ scelta sicuramente non gradita a Spallanzani,¹²⁰ che probabilmente avrebbe preferito Mangili, come traspare da una lettera indirizzata a quest'ultimo da Mascheroni.¹²¹

In questo periodo Volta, ancora convinto, come abbiamo visto, della necessità di portare delle modifiche alla teoria lavoisieriana, accettò con un certo favore le proposte di Brugnatelli, ma dopo il celebre viaggio effettuato dai due scienziati a Parigi nel 1801,¹²² fu costretto ad ammettere l'insuccesso del progetto dell'allievo di Scopoli. Nel 1803, dopo lo scontro con Claude-Louis Berthollet, che ridimensionò irrimediabilmente l'immagine ed il prestigio di Brugnatelli, anche le autorità governative, nella persona di Bovara, si espressero ufficialmente sull'insegnamento del professore di chimica: «Avendo il Professore di chimica generale nella Università di Pavia pubblicato in 4 tomi gli elementi della sua scienza ne fa un omaggio al Governo, chiedendone la superiore approvazione. Prima di presentarli ho voluto chiederne il giudizio della Commissione d'Istruzione Pubblica. Essa nella unita relazione rende giustizia al merito del chiaro autore; soltanto riconosce che un'eccezione potrebbe farsi sulla nomenclatura da lui ideata, sì perché negli esami dei giovani che abbiano studiato altrove la chimica, dovrà essere necessariamente esclusa».

Si chiudeva così un capitolo importante della storia della scienza pavese legata all'antica visione della chimica come disciplina subordinata alle esigenze della storia naturale, che aveva in qualche modo influenzato le ricerche sviluppatesi intorno alle cattedre di Chimica e Botanica e di Fisica sperimentale, cercando di opporsi, o per lo meno di contrastare, l'avvento della rivoluzione lavoisieriana. Per ironia della sorte, tuttavia, proprio nel titolare della cattedra di Storia naturale la nuova chimica aveva trovato a Pavia uno dei suoi più validi ed importanti sostenitori.

L'avvento della nuova chimica consentì invece a Lazzaro Spallanzani di tornare a studiare la questione abbandonata negli anni '70 del XVIII secolo per la mancanza di strumenti interpretativi idonei: il meccanismo della respirazione. Per Spallanzani le indagini sul ruolo dell'aria negli organismi rientravano in un progetto complessivo di analisi dei fenomeni appartenenti ai tre regni della natura, ed avevano uno stretto collegamento con i problemi della generazione e dalla riproduzione.¹²³

All'inizio degli anni '90, Spallanzani sentì di aver in mano la chiave per completare il grande progetto di analisi delle relazioni tra i diversi fenomeni naturali, come è delineato in una lettera scritta da Pavia il 12 aprile 1797 a George Toscan, bibliotecario del Museo di Storia naturale di Parigi: «La circolazione del sangue, la generazione, la digestione, sono stati tre soggetti, che mi hanno per l'addietro non poco occupato, come apparisce dai libri da me pubblicati. La respirazione degli animali, a farvi la confidenza, è un nuovo soggetto, che da qualche tempo ha fissato la mia attenzione, e questo soggetto fa un diversivo al divisato viaggio di Costantinopoli. Prima della moderna chimica poco si sapeva di questa interessantissima funzione animale. Li sicuri schiarimenti che ora abbiamo di essa li dobbiam tutti alla sagacità, e al sapere dell'immortale Lavoisier, e de' suoi illustri seguaci, che hanno fatto una felice rivoluzione in questa scienza. Diretto dai luminosi loro principi sonomi ingegnato di dar qualche passo più avanti di essi. Lavoisier ha esaminato chimicamente i fenomeni della respirazione dell'uomo, e al certo si è questo l'essere animato che più dee interessare la curiosità dell'investigatore della natura. Io formato mi sono un piano più esteso, con l'esame di diversi individui delle note sei classi di animali».¹²⁴

Gli studi di Lavoisier si erano rivelati fondamentali, ma Spallanzani ambiva a realizzare un «piano più esteso» e ad andare «qualche passo più avanti di essi». Lavoisier, che aveva iniziato ad occuparsi di respirazione animale nel 1776, aveva ripreso in mano la questione nel 1787, realizzando una serie di esperimenti, in collaborazione con il giovane assistente Armand Séguin, direttamente sull'uomo, al fine di comprendere le relazioni tra respirazione, digestione, temperatura e alimentazione. Le indagini di Lavoisier, che giungeva all'interpretazione di un fenomeno vitale grazie all'uso della nuova chimica, si rivelarono determinanti per lo sviluppo degli studi sulla respirazione. Questa funzione, infatti, veniva interpretata come una combustione lenta (che avveniva all'interno dei polmoni), in cui si consumava ossigeno e si formava anidride carbonica con sviluppo di calore.

Spallanzani, che proprio in questi anni stava riflettendo sull'importanza della nuova chimica come strumento per porre ordine all'interno dei complessi e caotici linguaggi della storia naturale, non ebbe dubbi sul fatto che la teoria di Lavoisier potesse risultare utile per comprendere una funzione che fino ad allora era sfuggita alle analisi degli scienziati. Spallanzani morì a Scandiano l'11 febbraio del 1799, e non riuscì a pubblicare tutti i risultati accumulati negli ultimi anni della sua carriera, che poi furono raccolti grazie all'iniziativa del nipote Gian Battista,¹²⁵ e del fidato amico Senebier.¹²⁶ Tuttavia un lavoro a stampa, edito direttamente da Spallanzani prima della morte, resta a testimonianza delle ricerche condotte sulla respirazione, anche se non riguarda quella animale, ma quella vegetale. Si tratta della *Lettera al sig. Gian-Antonio Giobert celebre chimico sopra le piante chiuse ne' vasi dentro l'acqua, e l'aria, ed esposte all'immediato lume solare, all'ombra*, scritta a Pavia, il 19 giugno 1798.

Più che per i risultati a cui giunge, questa memoria ha un'importanza straordinaria per le prospettive che apre, in relazione agli sviluppi della ricerca del primo Ottocento. Spallanzani fu infatti uno tra i primi scienziati a comprendere che la nuova chimica non rappresentava un punto di arrivo e di sistemazione definitiva, ma uno straordinario trampolino di lancio per le scienze naturali, fino ad allora ingabbiate nella rete concettuale di coloro che l'abate di Scan-

diano definiva, in modo dispregiativo, i «sistematici».¹²⁷ La nuova chimica, infatti, non era un semplice sistema di classificazione, ma costituiva un formidabile strumento per indagare da un punto di vista quantitativo (ed era questa la grande novità) le relazioni e le trasformazioni dei fenomeni naturali, che risultavano inequivocabilmente legati fra loro.

Nella lettera a Giobert, Spallanzani, dopo aver meditato a lungo sul fenomeno della respirazione animale, cercò di interrogarsi su quale potesse essere la principale fonte di produzione dell'ossigeno che incessantemente veniva consumato in natura. Naturalmente Spallanzani conosceva gli studi di Jan Ingen-Housz e, in particolare, gli *Experiments on Vegetables* del 1779 (che furono tradotti in francese l'anno successivo), in cui veniva presentato il primo sistematico resoconto dell'influenza della luce solare nella produzione dell'ossigeno da parte della materia verde, ovvero del processo di fotosintesi, anche se queste ricerche, è bene ricordarlo, erano state prodotte all'interno di una chimica prelavoisieriana. Così come aveva ben presenti gli studi sull'argomento condotti proprio dall'amico Senebier, a partire da *Action de la lumière solaire dans la végétation*, anch'esso del 1779. Ora, la direzione della sua ricerca andava a toccare una questione non meno importante, ovvero il ruolo delle acque nella decomposizione dell'anidride carbonica: «Voi ben sapete essere sentimento di più Fisici, che non solo le piante, ma sì ancora le acque, che in parte coprono il Globo, concorrano alla purificazione dell'aria atmosferica, scomponendone l'acido carbonico, che incessantemente assorbon da lei. Questo Soggetto egualmente curioso, ed egualmente notevole, che il già proposto, non essendo stato, ch'io sappia, discusso per nessuna prova diretta, mi ha invogliato per la grande somiglianza coll'altro a sperimentalmente esaminarlo, e quindi la mia Memoria sarà accompagnata da una seconda intitolata: *Se le acque del Globo decompongano l'acido carbonico, che ricevono dall'atmosfera*».¹²⁸

Il tema dell'unità dei fenomeni naturali e delle loro relazioni, a dispetto degli enormi progressi della chimica e della fisica in senso strettamente analitico e specialistico, costituirà una delle grandi prospettive di ricerca della scienza del XIX secolo e aprirà la strada, da una parte alla comprensione globale dei cicli degli elementi di base della biochimica (una comprensione che troverà una delle sue grandi espressioni nell'*Essai de statique chimique des êtres organisés*, edito nel 1841 da Jean-Baptiste Dumas), dall'altra alla nascita dell'ecologia come disciplina scientifica.¹²⁹

Fra i grandi protagonisti della ricerca scientifica del primo Ottocento, sarà forse Alexander von Humboldt colui che, più degli altri, raccoglierà l'eredità di Spallanzani, progettando di realizzare un grandioso quadro di descrizione e comprensione dei fenomeni naturali e delle loro relazioni, da concretizzarsi anche attraverso l'uso del viaggio scientifico, di cui il naturalista tedesco fu sicuramente uno dei grandi interpreti, così come Spallanzani lo era stato nel secolo dei Lumi.

9. La nuova chimica fra successi e difficoltà

Naturalmente Volta non fu certo l'unico ad opporsi in Italia alla teoria lavoisieriana intorno alla metà degli anni '90. Ecco, tanto per fare un esempio, cosa riferiva proprio a Spallanzani un giovane ricercatore formatosi alla scuola di Allioni, Giovan Battista Balbis,¹³⁰ il quale, dopo aver soggiornato, all'inizio del 1793, per alcuni mesi a Pavia, aveva intrapreso un viaggio di formazione scientifica e culturale in Italia, che lo condusse anche a Bologna: «D'una cosa fui molto meravigliato in Italia», scriveva Balbis, «ed è la somma avversione che ho ritrovato tanto nei professori di Modena, quanto in que' di Bologna, alla novella dottrina degli antiflogistici. Accordano tutti questi oppositori i fatti rapportati da' Lavoisieriani, ma non vogliono assolutamente che se ne deducano le conseguenze, che quelli hanno tirate da' fatti medesimi.¹³¹ In alcuni casi il disprezzo della nuova teoria andava di pari passo con le rivoluzionarie novità in campo politico: «altri poi disprezzano questa dottrina perché le pare sia sì leggera, e vacillante, come furono le loro produzioni legislative nelle attuali circostanze». Tuttavia, a Roma, Balbis aveva avuto modo di incontrare «nel Collegio Nazzareno il P. Carletti professore di Fisica» il quale «tutto inclinato a seguire il valente sistema di chimica», gli aveva mostrato «alcune macchine molto ingegnose da lui inventate», con le quali dimostrava ai giovani del Collegio «la formazione dell'acqua, ed altre molte sperienze analoghe alla succennata dottrina».¹³²

Intorno alla metà degli anni '90 l'introduzione della teoria lavoisieriana andava ancora incontro a molte resistenze da parte dei chimici. Così scriveva Giovanni Fabbroni a Crell da Firenze nel 1795: «Le lotte letterarie fra flogistici ed i loro avversari non sono neppur fra noi ancora cessate. Per quanto mi riguarda, da lungo tempo io già considero il flogisto come una pura fantasia senza realtà».¹³³

Il 3 marzo 1795 all'Accademia delle Scienze di Torino venne letta una memoria dal titolo *Observations sur quelques expériences dans lesquelles le soufre, ou les métaux paroissent brûler, quoique dans des vaisseaux privés d'air, et l'acide sulfurique se forme sans inflammation du soufre*, presentata a nome di Vichard de Saint Réal e Xavier de Maistre,¹³⁴ nella quale i due autori affermavano di non voler abbracciare «aucune système», dal momento che le esperienze realizzate non erano sufficienti né a stabilire la verità della teoria del flogisto né quella lavoisieriana. Del resto, fin dal 1787, l'Accademia delle Scienze di Torino aveva stabilito la necessità di non prendere alcuna posizione in merito alla verità della nuova chimica. Le motivazioni di tale decisione sarebbero state espresse chiaramente qualche anno dopo da Giacinto Carena, in qualità di segretario dell'istituzione sabauda, commentando il lavoro di Saint Réal e Xavier de Maistre: «Dominava tuttora nelle scuole l'ingegnosa ipotesi di Stahl, il quale pel corso di un mezzo secolo aveva saputo dare alla Chimica un sistema teorico il più esteso e il più collegato, che mai fosse stato per l'addietro immaginato. Come pretendere che tutti si mostrassero a un tratto disposti ad abbandonare, senza opposizione alcuna, la

Da Paracelso a Spallanzani

teoria del Chimico tedesco, tenuta cara perché creduta vera e necessaria, e quando ancor ben non si vedeva dai più, se la nascente teoria del Lavoisier varrebbe ugualmente a supplirla»¹³⁵

Non sorprende dunque neppure la presa di posizione di Marco Carburi ancora nel novembre del 1797:

Voi per tanto sentite perfettamente, dotti cittadini, che vedendo il tutto senza illusione, ciò che si chiama le *moderne teorie* è tutt'altro che atto a far conoscere la scienza chimica ed a formare un completo chimico. Lavoisier non lo era, egli era dopo Priestley, come altri Inglesi e Sveddesi, chimico dei gas, ed in questi sagacissimo. Lo sanno e ne convengono, i noti chimici di Parigi, tra i quali Darcet, parco scrittore, riputato in Europa di tutti i chimici il più stimato in Parigi, non Lavoisiano, e che tanto prima della rivoluzione quanto in oggi, ha tutta la fiducia della nazione nella soprintendenza dei grandi oggetti chimici, che la interessano. La chimica dei gas non è che una piccola parte della chimica, non tutta la chimica; le infinite arti e diramazioni chimiche erano perfezionatissime prima di vent'anni sono; e da quell'epoca in poi non lo furono di nessun grado di più dipendente dalla sola così detta teoria moderna, fondata sulle conseguenze dedotte dai gas. L'opera di Lavoisier non versa che in questo; contiene qualche processo falso e pregiudiziale, se fosse seguito, necessario alla farmacia; non contiene nemmeno le notizie elementari sopra nessun ramo della metallica e di tutte le altre arti chimiche; e sarebbe tanto ridicolo il guardare come chimico quello che solo versa su i gas, o come informato della chimica quello che solo apprese la moderna teoria, quanto sarebbe ridicolo il guardare come chirurgo un semplice oculista.¹³⁶

Saranno necessari ancora una decina d'anni prima di vedere il termine della controversia sulla validità della teoria lavoisieriana. Ad esempio, a Padova, fu soltanto il successore di Carburi alla cattedra di chimica, il ventitreenne Gerolamo Melandri a dare inizio nel 1807 all'insegnamento della nuova chimica.¹³⁷ In quegli anni, comunque, Giuseppe Gazzeri, nel *Rapporto* sul suo corso di chimica presso l'Imperiale e Regio Museo di Fisica e Storia Naturale di Firenze, poteva ormai definire con chiarezza esemplare gli oggetti, i metodi ed i contenuti della nuova chimica.¹³⁸

Grazie all'opera di Lavoisier, la chimica riuscì a compiere un rapido progresso, che portò all'enunciazione di importanti generalizzazioni, quali la legge delle proporzioni reciproche (Jeremias Benjamin Richter, 1791), la legge delle proporzioni definite (Joseph-Louis Proust, 1794) e la legge delle proporzioni multiple (John Dalton, 1808). L'idea di Proust, ovvero che in ogni sostanza composta le quantità in peso dei componenti si trovassero in un rapporto ben definito e costante, non era certo innovativa. Tale idea, infatti, si fondava sulla convinzione settecentesca che le affinità chimiche fossero regolate da leggi stabili e costanti. Adesso, tuttavia, Proust aveva una sicura base quantitativa sulla quale fondare la sua sperimentazione, la nuova teoria degli elementi di Lavoisier. Proust era un chimico analitico non particolarmente interessato a collegare le sue osservazioni ad una filosofia generale della materia. Ben diversamente, invece, si comportò John Dalton. Gli studi del fisico inglese presero l'avvio da una serie di ricerche meteorologiche sulla composizione dell'atmosfera. Tra il 1793 ed il 1802 egli cercò di mettere a punto una teoria che fosse capace di spiegare l'omogeneità dell'aria, giungendo a formulare la legge delle pressioni parziali. Egli ipotizzò che le particelle di un gas, respingendosi fra di loro, avessero la possibilità di diffondersi liberamente fra quelle di altre sostanze volatili - andando così a formare una massa omogenea - ma non interagissero con particelle di tipo diverso. I gas restavano entità indipendenti e mostravano, considerando volumi uguali ed identiche condizioni di temperatura e pressione, densità estremamente differenziate e diversi gradi di solubilità. Secondo Dalton, questi fenomeni potevano essere spiegati soltanto presupponendo che i diversi gas esistenti in natura fossero costituiti da particelle di grandezza diversa.

Dalton, che espresse compiutamente la sua teoria a partire dal primo volume del *A New System of Chemical Philosophy* (1808), era sicuro di poter esprimere misure quantitative che si riferissero agli atomi indivisibili che costituivano la materia. Egli comprese che solo facendo assumere le proprietà caratteristiche dei corpi macroscopici ad una serie di atomi indivisibili, diversi fra loro, sarebbe stato possibile trovare un punto di collegamento tra la ricerca chimica e quella fisica. Nell'ipotesi di Dalton, quando si analizzavano le caratteristiche di un elemento si poneva anche l'attenzione, in modo diretto, su di un atomo inscindibile ed eterogeneo, e non su di una particella indifferenziata, le cui proprietà potevano essere spiegate soltanto ricorrendo ad un insieme di attributi generali della materia. Per Dalton gli atomi non andavano considerati come il risultato complesso di una struttura interna ordinata e complicata. Rifiutando l'idea di una materia composta da infiniti livelli di *minima naturalia* (idea che aveva caratterizzato le teorie corpuscolari settecentesche dopo Newton),¹³⁹ Dalton pensò che la cosa più semplice da fare fosse pensare ogni nuovo elemento lavoisieriano come caratterizzato da uno specifico atomo, da considerarsi indivisibile non solo da un punto di vista chimico, ma anche fisico.

Nonostante la progressiva affermazione della teoria di Lavoisier, ci volle tuttavia del tempo prima che alla figura del filosofo naturale o del medico interessato alla chimica si sostituisse la figura del chimico professionista. In Italia, ad esempio, nei primi decenni dell'Ottocento, numerosi chimici continuarono ad avere una formazione medica,¹⁴⁰ dal momento che la collocazione istituzionale della disciplina non era cambiata rispetto al secolo precedente (escludendo naturalmente la parentesi napoleonica). A Torino, ad esempio, la Facoltà di Scienze, con autonomi corsi di fisica e di chimica, nacque soltanto nel settembre del 1848.¹⁴¹ Secondo Gioacchino Taddei, professore di Farmacologia, nonché Intendente di Farmacia presso l'Imperiale e Regio Arcispedale di Santa Maria Nuova a Firenze, a metà degli anni '20 dell'Ottocento, la nuova nomenclatura non era ancora stata recepita con chiarezza in ambito medico e farmaceutico, all'interno del cui linguaggio si conservavano "espressioni ora vaghe ora assurde", mentre i materiali della

chimica conservavano “per mala sorte i nomi non meno ridicoli che insignificanti con cui furon designati dagli Alchimisti”.¹⁴² Un’importante sviluppo ebbe comunque il settore della chimica agricola. Giobert e Dandolo,¹⁴³ fra i principali artefici della diffusione della rivoluzione chimica in Italia, sostennero l’utilità della teoria di Lavoisier soprattutto per gli straordinari strumenti sperimentali ed applicativi che essa metteva a disposizione del settore agronomico. Nonostante ciò, nella prima metà del secolo, e soprattutto dopo la Restaurazione, alla chimica italiana non fu concesso, soprattutto a causa delle specifiche scelte politiche e governative, di continuare a restare al passo con i più avanzati sviluppi della ricerca europea.

Fu un fisico, Amedeo Avogadro, a comprendere le potenzialità teoriche della chimica lavoisieriana, che utilizzò per conciliare l’atomismo di Dalton con la legge sulle combinazioni gassose di Gay-Lussac, formulando l’ipotesi alla quale deve oggi la sua fama universale: “volumi uguali di gas, a parità di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di particelle”.¹⁴⁴ Anche se non enunciò, come generalmente si tende a credere, la distinzione fra atomi e molecole (almeno nei termini in cui siamo abituati a leggerla nei manuali scientifici),¹⁴⁵ Avogadro ebbe il merito di aprire la strada al fondamentale *Sunto di un corso di filosofia chimica* (1858) di Stanislao Cannizzaro,¹⁴⁶ destinato ad avere un impatto rivoluzionario in chimica (influenzando direttamente sulla realizzazione della classificazione periodica degli elementi), che venne realizzato nel periodo in cui lo scienziato palermitano occupò la cattedra di chimica presso l’Università di Genova.

A Genova l’insegnamento universitario della chimica era stato introdotto alla fine degli anni ’70 del XVIII secolo, in un quadro di strette relazioni, secondo la tradizione, con la medicina e la storia naturale. E proprio grazie al docente di storia naturale, Nicolò Canefri (che appoggiò la rivoluzione lavoisieriana) erano stati raggiunti risultati di un certo rilievo nell’ambito della chimica fisiologica e patologica.¹⁴⁷ Con la Restaurazione, tuttavia, e l’annessione dei territori liguri al Regno di Sardegna, anche l’ateneo genovese subì l’influenza negativa della politica della scienza sabauda, soprattutto sul piano dei mancati finanziamenti a strutture e laboratori.¹⁴⁸ In ogni caso, come ha dimostrato Gabriella Rambaldi, l’esame “degli atti contabili e di governo dell’Università fino alla prima metà dell’800, ha permesso di mettere in luce una maggiore sensibilità rivolta alla Fisica rispetto alla Chimica, relativamente alla dotazione strumentale e al suo relativo impegno di spesa”.¹⁴⁹ Fu così, quindi, che quando Cannizzaro giunse a Genova trovò per laboratorio “una cameraccia oscura e umida e neppure l’occorrente per le più elementari dimostrazioni sperimentali delle lezioni”.¹⁵⁰

10. Un antico sogno: l’ipotesi di Prout e la materia prima

Fra le trasformazioni concettuali che separano nettamente Lavoisier dalla tradizione chimica spiccano quelle relative all’idea di analisi e al concetto di elemento. Fino a Lavoisier, il concetto di elemento come sostanza non ulteriormente scomponibile più che costituire un’acquisizione di laboratorio, si configurava come un assioma stabilito *a priori*. Gli elementi di Aristotele o i principi di Paracelso si ponevano contemporaneamente come punto di partenza e di arrivo di qualsiasi ricerca. Lavoisier, invece, riformulò il concetto di elemento ispirandosi ai criteri metodologici della filosofia dell’Illuminismo, che imponevano l’esperienza ed il metodo analitico come punto di partenza per qualsiasi ricerca nell’ambito delle scienze sperimentali. Secondo il fisico e matematico francese (nonché uno degli editori dell’*Encyclopédie*), Jean-Baptiste Le Rond d’Alembert (1717-1783), i procedimenti d’indagine analitici (ovvero dal complesso all’elementare) erano particolarmente utili nel campo delle scienze sperimentali, ovvero nel caso in cui i principi primi di una scienza potevano essere individuati soltanto partendo dall’analisi delle proprietà macroscopiche delle sostanze. Raccogliendo i dati dell’esperienza in maniera ordinata era possibile, infatti, «disporli nell’ordine più naturale» e «ricondurli ad un certo numero di fatti principali» rispetto ai quali tutti gli altri apparivano «come conseguenze». D’Alembert rifiutava l’idea che i principi di una scienza sperimentale potessero essere individuati in maniera astratta e senza fondamento empirico, proprio come avveniva nel caso della chimica.

Sulla scia di queste suggestioni metodologiche, fra cui decisive risultarono quelle derivate dalla lettura dell’opera filosofica di Etienne Bonnot de Condillac (1715-1780), Lavoisier ritenne che la chimica non dovesse fornire, almeno in una prima fase, strumenti per determinare l’intima struttura della realtà. La ricerca chimica doveva limitarsi ad indicare, utilizzando un procedimento di tipo analitico, quali erano le sostanze semplici determinabili sperimentalmente e in quale modo andavano a combinarsi. Mentre i principi della tradizione avevano un carattere definitivo ed erano alla base dell’intera realtà, materiale e spirituale, gli elementi di Lavoisier possedevano un carattere del tutto provvisorio: «Ciò che si può dire sul numero e sulla natura degli elementi si limita secondo me a discussioni puramente metafisiche: si tratta di problemi indeterminati, che ci si propone di risolvere, che sono suscettibili di una infinità di soluzioni, ma delle quali è probabile che nessuna vada d’accordo con la natura». Lavoisier si rifiutò anche di stabilire un’analogia tra gli elementi e gli atomi: «Mi limiterò dunque a dire che se col nome di elementi intendiamo designare le molecole semplici ed indivisibili che compongono i corpi è probabile che non li conosciamo. Invece se colleghiamo al nome elementi o principi l’idea del termine ultimo al quale perviene l’analisi, tutte le sostanze che non abbiamo ancora potuto scomporre sono per noi elementi; non perché possiamo assicurare che questi corpi che consideriamo semplici non siano essi stessi composti di due o persino di un più grande numero di principi, ma perché questi principi non si separano mai, o piuttosto perché non abbiamo alcun mezzo per separarli. Agiscono nei nostri confronti alla maniera dei corpi semplici e non dobbiamo supporli composti che al momento in cui l’esperienza e l’osser-

vazione ci avranno fornito la prova che sono composti».¹⁵¹

Tali elementi avrebbero potuto cessare di essere tali, oppure aumentare, in base ai progressi delle analisi chimiche. Quest'ultima previsione, che in effetti fu confermata abbastanza rapidamente, mise in evidenza come il sistema chimico di Lavoisier fosse strutturato sulla base di un inedito collegamento fra la parte teorica e quella pratica, del tutto assente nei precedenti sistemi. La rapida scoperta di nuovi elementi continuò a suscitare scetticismo fra molti ricercatori, i quali ritenevano che in questo modo fosse messo in dubbio il principio fondamentale secondo cui la natura agisce sempre nel modo più semplice possibile. Ma la battaglia di Lavoisier era condotta proprio contro quei naturalisti o fisici che, per ragioni diverse e contrapposte, volevano ricondurre l'intero sistema delle combinazioni chimiche a pochi principi, negando contemporaneamente l'esistenza della chimica come disciplina specifica.

Lavoisier non negò l'esistenza di principi ultimi della materia, ma criticò il fatto che questa idea si fosse trasformata in un dogma della ricerca chimica, la quale invece doveva riferirsi esclusivamente ai prodotti finali dell'analisi sperimentale effettuata in laboratorio. Soltanto fondandosi su nuovi elementi, ottenuti attraverso procedimenti analitici, la chimica avrebbe potuto sperare di trasformarsi da sapere empirico in scienza. Contemporaneamente era necessario procedere ad una nuova designazione degli elementi da un punto di vista linguistico, ovvero alla creazione di una nuova nomenclatura, così come aveva fatto Carl von Linné (1707-1778), ovvero Linneo, nell'ambito della botanica, che permettesse l'individuazione semplice e chiara delle sostanze. Nomi quali «*polvere di Algaroth, sale Alembroth, Pompholix, acqua fagedenica, turbith minerale, etiopi, colcothar*», oppure «*olio di tartaro per deliquio, olio di vitriolo, burri di arsenico e di antimonio, fiori di zinco*» andavano assolutamente eliminati.¹⁵²

La creazione di una nomenclatura semplice ed univoca, tuttavia, non ha per Lavoisier un ruolo puramente strumentale. Essa rappresenta anche la ferma volontà di fare della chimica una disciplina non più interpretabile come parte di teorie generali di ispirazione metafisica o trascendente. Nell'ambito delle procedure dell'alchimista, infatti, lo studio delle sostanze materiali costituisce soltanto un pretesto per accedere ad un superiore ordine spirituale. Fu così che Lavoisier espone nel *Traité élémentaire de chimie* (1789), una *Tavola delle sostanze semplici*, le quali, designate secondo un nuovo linguaggio, venivano presentate come il risultato di operazioni di laboratorio puramente analitiche. Lavoisier ordinò trentatré elementi ritenuti semplici in quattro diverse classi: 1) *Sostanze semplici appartenenti ai tre regni e che è possibile considerare come elementi*: luce, calorico, ossigeno, azoto; 2) *Sostanze semplici non metalliche ossidabili e acidificabili*: zolfo, fosforo, carbonio, radicale muriatico, radicale fluorico, radicale boracico; 3) *Sostanze semplici metalliche ossidabili e acidificabili*: antimonio, arsenico, argento, bismuto, cobalto, rame, stagno, ferro, manganese, mercurio, molibdeno, nichel, oro, platino, piombo, tungsteno, zinco; 4) *Sostanze semplici, salificabili, terrose*: calce, magnesia, barite, allumina, silice.

Lavoisier non ebbe difficoltà ad accettare l'idea di Condillac che la nuova chimica dovesse dotarsi di una nuova lingua il più possibile vicina al modello delle scienze matematiche. Fin dall'inizio della sua carriera Lavoisier si era mostrato convinto del fatto che la riforma della chimica dovesse passare necessariamente attraverso l'uso dei metodi e degli strumenti delle scienze matematiche e fisiche. Adesso questa convinzione trovava la sua massima espressione, nel 1789, nell'innovativa formulazione del principio di conservazione della massa: «Si può porre per principio che in ogni operazione si abbia una quantità uguale di materia prima e dopo l'operazione; che la qualità e quantità dei principi è la stessa e che non vi sono se non alcuni cambiamenti e alcune modificazioni. Sopra questo principio è fondata tutta l'arte di fare esperienze in chimica: in tutte siamo obbligati a supporre una vera eguaglianza, o equazione, tra i principi del corpo che si esamina e quelli che si traggono dall'analisi».

Lavoisier aveva ipotizzato che gli elementi semplici da lui stabiliti avrebbero potuto cessare di essere tali, oppure aumentare, in base ai progressi delle analisi chimiche. I progressi della ricerca, in effetti, sembrarono andare verso quest'ultima direzione. Solo tra il 1800 ed il 1812 non meno di 15 elementi si aggiunsero all'elenco di quelli già conosciuti. La continua scoperta di nuovi elementi, tuttavia, suscitò parecchio scetticismo fra molti ricercatori, i quali ritenevano che in questo modo fosse messo in dubbio il principio fondamentale secondo cui la natura agisce sempre nel modo più semplice possibile.

Georg Christoph Lichtenberg, professore di matematica e fisica all'Università di Gottinga, si oppose decisamente al processo di proliferazione degli elementi: «Non posso dire che mi piacciono queste scoperte di nuovi tipi di materia. Tali aggregati di nuove sostanze mi ricordano gli epicicli dell'astronomia». Dunque, se la chimica non avesse avuto alla svelta «il suo Keplero», sarebbe stata presto «soffocata dal grande numero di epicicli». In ogni caso, sarebbe stata «l'inerzia a semplificarla, più che la comprensione», perché doveva esserci «sicuramente un punto di vista da cui ogni cosa appaia più semplice».¹⁵³

Il nuovo sistema lavoisieriano non venne recepito positivamente da quegli studiosi che avevano come obiettivo primario lo studio delle relazioni tra le forze naturali. Priestley, ad esempio, non si convertirà mai alla nuova chimica ed altri celebri personaggi lo faranno a fatica; fra questi, anche Alessandro Volta, come abbiamo visto, influenzato dalla chimica tedesca, alla quale egli era molto legato, e dalla sua amicizia con proprio con Lichtenberg.¹⁵⁴ Il tema dell'unificazione dei fenomeni naturali era ben radicato all'interno della filosofia naturale del XVIII secolo. Per i filosofi naturali del tardo Settecento, la scoperta di nuove arie aveva rappresentato soprattutto la possibilità di avere a

disposizione ulteriori elementi sperimentali utili a verificare la natura ed il comportamento degli altri fluidi imponderabili, da quello elettrico al calorico. Era assai probabile, infatti, che i vari fluidi non costituissero altro che la diversa manifestazione di un'unica e più generale entità imponderabile, ovvero il flogisto, come ad esempio andava sostenendo Priestley. Il filosofo e teologo inglese riteneva che lo studio della natura fosse semplicemente uno strumento per accedere alla comprensione spirituale, oltre che fisica, del mondo. Per questo motivo egli pensava, in antitesi alla scuola francese, che la meccanica fosse una scienza superficiale e che la chiave della comprensione della natura risiedesse soprattutto nelle scienze, come la chimica e l'elettrologia, che potevano studiare le forze più profonde della natura. Presentare la materia come esclusivo risultato dell'azione di poteri di attrazione e repulsione, rifiutando i cardini della fisica tradizionale, quali la solidità e l'impenetrabilità, serviva a giustificare, in metafisica, l'esistenza di una sola sostanza, contrariamente alla tradizionale interpretazione dualistica, di matrice cattolica e cartesiana. Dalla lettura della Bibbia, secondo Priestley, era possibile dedurre che corpo e anima costituivano una sola identità e dunque anche dal punto di vista fisico risultava necessario ammettere la sovrapposizione fra materia e spirito. Il che poteva essere garantito soltanto attraverso la concezione di una natura vivente, dotata di forze immateriali, attive e organizzatrici. Priestley, che delineò la sua concezione nell'opera dal titolo *Disquisition relating to Matter and Spirit* (1777) rappresentò un punto di vista eterodosso dal punto di vista teologico e fu oggetto di numerose critiche provenienti dagli ambienti del mondo religioso. Il timore, infatti, era quello di un collegamento troppo stretto fra le sue tesi e lo sviluppo della filosofia materialistica, che aveva trovato il suo massimo interprete nel barone d'Holbach, autore, nel 1770, del *Système de la nature, ou des lois du monde physique et du monde morale*, nel quale aveva cercato di dare un preciso fondamento scientifico al materialismo, attribuendo alla materia stessa qualità come l'affinità e la forza, o addirittura la generazione spontanea, ovvero la capacità di generare autonomamente la vita, una teoria ancora ampiamente diffusa nell'ambito delle scienze naturali europee dell'età dei Lumi, nonostante la confutazione seicentesca di Francesco Redi e quella, ben più recente, di Lazzaro Spallanzani.

Non deve sorprendere, quindi, che in molti ambienti conservatori inglesi ci sia stata una ricezione positiva della teoria di Dalton (e del legame che essa aveva instaurato con la nuova chimica di Lavoisier). In essa, infatti, alcuni videro una possibile risposta alle idee di Priestley.¹⁵⁵ Quegli stessi ambienti, del resto, avevano influenzato pesantemente la formazione scientifica ed intellettuale dello scienziato di Manchester. Dalton, tuttavia, pensando alla possibile esistenza di tanti tipi di atomi diversi quanti fossero stati gli elementi presenti in natura, aveva palesemente abbandonato l'idea dell'unità della materia, che era stato uno dei cardini della filosofia naturale settecentesca. Di qui la riluttanza da parte di molti scienziati ad accettare il suo sistema come punto di arrivo della ricerca chimica. Fra questi ci fu indubbiamente Humphry Davy.¹⁵⁶

Davy è il classico esempio di studioso dedito al perseguimento degli obiettivi della filosofia naturale settecentesca, approfittando della grande rivoluzione sopraggiunta nell'ambito della storia naturale alla fine del XVIII secolo e, soprattutto, in chimica.¹⁵⁷ Nel 1807, egli isolò il sodio ed il potassio, utilizzando la corrente di una pila formata da 250 elementi, mentre l'anno successivo l'operazione riuscì per il calcio, il bario, lo stronzio ed il magnesio. Qualche anno più tardi riuscì a determinare la natura elementare del cloro. Tuttavia, nonostante queste importanti scoperte, che contribuirono ad aumentare sensibilmente il numero degli elementi da inserire nella tavola di Lavoisier, l'immagine della chimica di Davy si pose sempre in netto contrasto con quella dominante in Francia, restando legata alla filosofia naturale settecentesca e, per certi versi, alle concezioni di Priestley, da una parte e a quelle di un poeta-filosofo come Coleridge, dall'altra.¹⁵⁸ Non solo. Egli si rifiutò anche di aderire alla teoria daltoniana, preferendo adottare il sistema del connazionale William Hyde Wollaston, il quale, per ovviare alle implicazioni ontologiche contenute nell'ipotesi atomica, mise a punto un procedimento di calcolo per determinare le combinazioni delle sostanze che esprimeva rapporti numerici di carattere puramente empirico, introducendo l'uso del termine 'equivalente' per indicare la quantità in peso di un elemento combinata con un grammo di idrogeno.¹⁵⁹

Negli *Elements of chemical philosophy* (1812) Davy sostenne che i corpi semplici conosciuti dovevano in realtà essere considerati come elementi secondari risultanti dalla addizione in diverse proporzioni di alcune sostanze ancora più semplici. Influenzato dalla teoria della materia del gesuita di origine dalmata Giuseppe Ruggiero Boscovich,¹⁶⁰ uno dei personaggi del XVIII secolo più influenti sulla ricerca scientifica sia della seconda metà del Settecento che dei secoli successivi,¹⁶¹ secondo il quale il livello insensibile dei corpi era costituito da punti geometrici concepiti come centri di forze attrattive e repulsive di tipo newtoniano, Davy ipotizzò la materia formata da particelle sferiche microscopiche identiche, anch'esse centri di forza, soprattutto di tipo elettrico. L'aggregazione di tali particelle determinava, per gradi successivi di complessità, la formazione degli elementi semplici e quindi delle sostanze composte. Gli elementi, praticamente, come aveva sostenuto Boscovich, costituivano il risultato di particolari forme di una materia semplice ed omogenea, a testimonianza della semplicità delle leggi naturali: «E' la natura stessa che ci offre l'analogia, e specialmente ce la offrono le operazioni chimiche; infatti, dal momento che il risultato dell'analisi di sostanze composte conduce a classi di sostanze elementari che sono in un numero molto piccolo, e ancora meno, nella loro natura, differenti l'una dall'altra, ciò fa supporre con un alto grado di probabilità che, più vanti l'analisi viene spinta, più grande deve essere la semplicità e l'omogeneità che così viene raggiunta; e quindi, alla fine dovremmo avere, come risultato della scomposizione finale, il massimo grado di omogeneità e di semplicità».¹⁶²

Naturalmente, secondo Davy, questa idea non aveva niente a che fare «con le idee avanzate dagli alchimisti in relazione alla possibilità di convertire un elemento in un altro». Infatti, mentre quella degli alchimisti era «una ricerca filosofica», le idee dei moderni risultavano fondate interamente su «procedimenti empirici». ¹⁶³ Proprio il continuo aumento degli elementi chimici costituiva, secondo Davy, la dimostrazione che nessun reale principio indistruttibile era ancora stato scoperto. ¹⁶⁴ L'idrogeno, tuttavia, era forse destinato a candidarsi per ricoprire questo ruolo: «We know nothing of the true elements belonging to nature; but as far as we can reason from the relations of the properties of matter, hydrogen is the substance which approaches nearest to what the elements may be supposed to be. (...) After hydrogen, oxygen partakes most of the elementary character; it has perhaps a greater energy of attraction, and next to hydrogen is the body that enters into combinations in the smallest proportion». ¹⁶⁵

Anche il medico e chimico inglese William Prout ¹⁶⁶ si mosse in questa direzione, ma attraverso un percorso per molti versi alternativo rispetto a quello seguito da Davy. Nel 1815 Prout propose, inizialmente in forma anonima, all'attenzione della comunità scientifica un'ipotesi, destinata a diventare celebre in ambito chimico e fisico: i pesi specifici dei gas elementari sono multipli interi di quello dell'idrogeno. ¹⁶⁷ L'anno successivo, approfondendo la sua analisi, Prout sostenne che l'idrogeno fosse la base di tutta la materia e che, in realtà, ogni elemento chimico fosse costituito dall'unione di un numero diverso di atomi di idrogeno. ¹⁶⁸ Come ha scritto Oliver Sacks nella sua autobiografia 'chimica' «per tutto il diciannovesimo secolo l'ipotesi di Prout non si spense mai del tutto: era così bella, e talmente semplice, che secondo molti chimici e fisici doveva contenere una verità essenziale». ¹⁶⁹

Alcuni storici hanno sostenuto che l'origine dell'ipotesi di Prout risiedesse direttamente nell'opera di Davy. ¹⁷⁰ In realtà, altre furono le influenze determinanti nello sviluppo della concezione della materia di Prout e nella costruzione della sua ipotesi. Concezioni che provengono, in primo luogo dalla sua formazione classica e da un attento studio della filosofia e della logica aristotelica. Il legame che unisce la sua ipotesi alle concezioni della materia degli antichi è confessato al termine della memoria del 1816. Se le analisi effettuate erano giuste allora risultava possibile «considerare incarnata nell'idrogeno la materia primordiale degli antichi». ¹⁷¹

William Prout era il maggiore dei tre figli di una coppia di agricoltori benestanti del West Country. Dopo aver studiato nelle locali scuole pubbliche e in alcuni istituti classici del Wiltshire e di Bristol, all'età di ventitre anni (quindi non propriamente giovanissimo) si iscrisse alla facoltà di Medicina dell'Università di Edimburgo, laureandosi con una tesi sulle febbri. Fra il 1808 ed il 1809 seguì le lezioni di chimica di T. C. Hope, ¹⁷² che sicuramente contribuirono a formare la sua opinione sulle teorie scientifiche contemporanee, portandolo a rifiutare l'atomismo daltoniano (che Hope riteneva troppo speculativo), e ad aderire alla teoria della materia di Boscovich, che in quegli anni circolava ampiamente ad Edimburgo, ¹⁷³ grazie anche all'opera di John Robison e di John Playfair, i quali si succedettero sulla cattedra di filosofia naturale dell'Università di Edimburgo dal 1774 al 1804 e dal 1805 al 1819. ¹⁷⁴ Fu così che Prout, come Davy, accettò la nuova chimica lavoisieriana, ma la ritenne limitata ad un aspetto superficiale della conoscenza della realtà. Come avrebbe precisato sin da uno dei suoi primi lavori (rimasto manoscritto), il *De Facultate Sentiendi*, datato 1810, per Prout la metafisica e la scienza restavano direttamente collegate fra loro. ¹⁷⁵ E relativamente alle sue concezioni sulla natura della materia egli aveva un riferimento ben preciso, i *Philosophical Arrangements* di James Harris, parte di un grande progetto (destinato a rimanere incompleto), dedicato all'analisi della logica aristotelica:

«'Matter' according to Mr Harris whose definition of it I shall adopt 'is that elementary constituent in composite substances which appertains in common to them without distinguishing them from one other'». ¹⁷⁶

L'idea di materia prima è già dunque presente in Prout almeno sin dal 1810 e in ogni caso prima della lettura degli *Elements of Chemical Philosophy*. ¹⁷⁷ Semmai, la pubblicazione di Davy ebbe l'effetto di rafforzare la fiducia di Prout in una serie di convinzioni: la complessità degli elementi lavoisieriani, la conseguente errata definizione di atomo da parte di Dalton, l'esistenza della materia prima indifferenziata e l'idea che l'idrogeno potesse rappresentare, assieme all'ossigeno, uno fra gli elementi primari, idea anch'essa già abbozzata nel *De Facultate Sentiendi*. ¹⁷⁸

Non si può tuttavia trascurare la possibile influenza esercitata sulle concezioni di Prout da parte della filosofia del senso comune scozzese. Non è certo se Prout abbia seguito all'Università di Edimburgo le lezioni di Filosofia morale di Dugald Stewart (discepolo di Thomas Reid), ¹⁷⁹ ma sicuramente egli assorbì molte idee provenienti dagli ambienti della filosofia del senso comune, e ne fu influenzato per la scelta dell'argomento trattato nel *De Facultate Sentiendi*. Tra l'altro, proprio Stewart fu l'artefice di un'operazione molto interessante in ambito scozzese dimostrando che la teoria della materia di Boscovich poteva essere compatibile con gli sviluppi della filosofia del senso comune scozzese. ¹⁸⁰ Stewart, inoltre, nonostante un accordo di fondo con le tesi di Reid, era disposto a concedere alle analogie e alle ipotesi, purché ben controllate, una importante funzione creativa in ambito scientifico. In più, contrariamente a Reid, Stewart attribuiva un'importanza fondamentale al principio di semplicità come metodo per determinare la validità di una legge. «La probabilità di un'ipotesi», avrebbe scritto Stewart, «aumenta in proporzione al numero dei fenomeni dei quali rende conto, e alla semplicità della teoria di cui si serve per spiegarli». ¹⁸¹

E' possibile che Prout si sia servito anche di queste suggestioni ricevute durante il suo periodo di studio ad Edimburgo per giungere alla realizzazione dei lavori del 1815-16. Fin dalla sua prima apparizione fu lo stesso Prout a mettere in guardia i lettori del carattere ipotetico delle sue congetture e dalle necessità di una accurata verifica sperimentale: «The author of the following essay submit it to the public with greatest diffidence; for though he has

taken the utmost pains to arrive at the truth, yet he has not that confidence in his abilities as an experimentalist as to induce him to dictate to others far superior that its importance will be seen, and that some one will undertake to examine it, and thus verify or refute its conclusions».¹⁸² Tuttavia, se essa si fosse rivelata esatta, sarebbe stata di grande aiuto al progresso della chimica: «If these should be proved erroneous, still new facts may be brought to light, or old ones better established, by the investigation; but if they should be verified, a new and interesting light will be thrown upon the whole science of chemistry».¹⁸³

L'uso delle analogie e delle ipotesi a scopo conoscitivo ed il principio di semplicità come criterio nella valutazione della scelta di una teoria ricoprirono sempre un'importanza fondamentale per Prout.¹⁸⁴ Nel 1827, nell'articolo inviato alla Royal Society dal titolo *On the ultimate composition of simple alimentary substances, with some preliminary remarks on the analysis of the organized bodies in general*, Prout stabilì la prima classificazione moderna dei principi nutritivi, che egli divise in «zuccherine, oleose e albuminose», ovvero proteine, glucidi e grassi.¹⁸⁵ Anche in questo caso l'idea dell'esistenza di un principio unitario non veniva meno: «che il principio oleoso possa essere convertito in molte, se non tutte, le materie necessarie per l'esistenza dei corpi animali, sembra essere provato dal fatto ben noto che la vita di un animale può essere prolungata dall'appropriazione delle materie oleose o d'altro tipo contenute nel suo stesso corpo».¹⁸⁶

L' 'ipotesi di Prout' suscitò un acceso dibattito fin dal momento della sua prima esposizione, che continuò per tutto l'Ottocento.¹⁸⁷ Uno dei suoi più strenui oppositori fu sicuramente Dmitrij Ivanovič Mendeleev, il padre della tavola periodica degli elementi, il fondamento di tutta la chimica moderna, sia dal punto di vista teorico che didattico.

Originario della Siberia, Mendeleev visse a San Pietroburgo a partire dal 1850.¹⁸⁸ Dopo aver studiato presso l'Istituto pedagogico della città, sostenendo nel 1855 una tesi sull'isomorfismo e sulle relazioni tra le forme dei cristalli e la loro composizione, Mendeleev insegnò in alcune scuole secondarie della Crimea. Quindi perfezionò i suoi studi presso l'Università di San Pietroburgo. Tenuti per un paio d'anni corsi liberi di chimica teorica e di chimica organica, nel 1859, il giovane scienziato russo ottenne una borsa di studio che gli consentì di recarsi prima a Parigi e poi ad Heidelberg, dove fu accolto dal celebre Robert Bunsen. La città tedesca vide nascere un'importante amicizia fra Mendeleev, Sečenov e Borodin (destinato ad essere ben più noto per la sua attività musicale),¹⁸⁹ un'amicizia destinata a resistere nel tempo. Verso la metà di dicembre i tre si recarono a Parigi, dove incontrarono Charles-Adolphe Wurtz,¹⁹⁰ uno degli animatori del fondamentale congresso di Karlsruhe, che si sarebbe svolto l'anno successivo, e al quale i tre giovani amici avrebbero partecipato.

Com'è noto, a Karlsruhe Mendeleev accolse in maniera entusiastica il modo in cui Cannizzaro proponeva di risolvere i problemi dell'applicazione dell'ipotesi di Avogadro, da quello delle densità 'anomale' dei vapori, per via di fenomeni di dissociazione, a quello fondamentale della determinazione dei pesi atomici. Secondo Mendeleev, che mandò al suo insegnante di chimica Aleksandr Abramovič Voskresenskii una nota sul convegno sotto forma di lettera (poi pubblicata sulla gazzetta locale), Cannizzaro era stato l'eroe di Karlsruhe: «Comprendendo la differenza fra atomi e molecole i chimici di tutti i paesi compresero i principi del sistema unitario».¹⁹¹ E in merito alla proposta di Dumas di utilizzare due pesi atomici distinti per il carbonio in chimica organica e inorganica Mendeleev scrisse: «Contro di ciò Cannizzaro parlò animatamente, mostrando che tutti dovrebbero usare il medesimo peso atomico. Non vi fu votazione su questo problema ma la grande maggioranza fu dalla parte di Cannizzaro».¹⁹²

Il pensiero di Mendeleev rifletteva probabilmente quello dell'intera delegazione russa, e in primo luogo di Nikolaj Nikolaevič Zinin, uno dei fondatori della scuola chimica russa, e fra i principali difensori in Europa del sistema unitario. Sicuramente le sue idee erano in linea con quello di Borodin, il quale non mancherà dopo il congresso di manifestare il suo apprezzamento per l'opera del chimico italiano. Ad esempio, nel resoconto del suo periodo di specializzazione all'estero redatto per l'Accademia Medico-chirurgica nel gennaio del 1863, Borodin si riferirà a Cannizzaro come a colui «i cui lavori hanno operato un'enorme riforma in campo chimico, con lo sviluppo della teoria molecolare e con la precisa definizione del concetto del peso della particella chimica».¹⁹³

Rientrato in Russia, dopo aver assunto la cattedra di chimica all'Università di San Pietroburgo, assumendo anche la direzione del laboratorio, Mendeleev, nel febbraio del 1869, abbozzò la prima versione della sua celebre tavola periodica, che ordinava gli elementi chimici secondo i loro rispettivi pesi atomici. In un articolo pubblicato per la rivista della Società chimica russa, il chimico russo enucleò le motivazioni (anche didattiche) del suo progetto: «Accingendomi alla preparazione del manuale di chimica, intitolato *Principi di chimica*, mi sono necessariamente dovuto preoccupare di proporre un qualche sistema degli elementi semplici, al fine di essere guidato, nella distribuzione che ne fornivo, non da stimoli del tutto casuali ed istintivi, bensì da un principio posto in modo sufficientemente preciso». Tale principio veniva individuato da Mendeleev nella grandezza del peso atomico degli elementi. Un simile sistema, «fondato su relazioni numeriche riscontrate con precisione», non poteva non apparire, «se non altro per questo solo aspetto», preferibile nei confronti di quelli che non potevano esibire «una base di questo genere». Proprietà come quelle ottiche, elettriche e magnetiche non avrebbero potuto essere utili al sistema, perché uno stesso corpo poteva «esibire a questo riguardo differenze anche enormi».¹⁹⁴

Soltanto i pesi atomici, dunque, riuscivano a fornire una relazione numerica che fosse in grado di stabilire un razionale sistema delle sostanze elementari. Mendeleev non fu il primo a tentare una classificazione degli elementi, ma

Da Paracelso a Spallanzani

per primo riuscì a sviluppare un sistema che, oltre a tenere conto delle proprietà di quelli già noti, consentisse un facile inserimento di altri eventualmente scoperti. Infatti, la validità e la fortuna della tavola periodica di Mendeleev furono proprio garantite dal fatto che essa riuscì a prevedere l'esistenza di tre nuovi elementi, poi successivamente scoperti per via sperimentale, il gallio (1874), lo scandio (1879) e il germanio (1885), che andarono a collocarsi esattamente negli spazi della tavola lasciati vuoti da Mendeleev.

La teoria di Mendeleev si basava di un punto fermo ed indiscutibile: il riconoscimento dell'esistenza di molteplici elementi come base della realtà materiale e di altrettanti diversi atomi non riducibili ad un unico modello. Il chimico russo rifiutò sempre – e in maniera categorica – l'ipotesi di una materia prima sostenuta da Prout e la possibilità di ricondurre tutti gli elementi al prototipo dell'idrogeno. Mendeleev ebbe sempre come punti di riferimento Lavoisier e Dalton in ambito chimico e l'Illuminismo sotto il profilo filosofico (con una particolare predilezione per Kant). Per questo egli potrà orgogliosamente sostenere, nella sua *Faraday Lecture* dal titolo *The periodic law of the chemical elements*, tenuta alla presenza dei membri della Chemical Society nel teatro della Royal Institution a Londra, il 4 giugno 1889, che «l'idea di Bacon e Descartes di sottoporre il meccanismo della scienza simultaneamente all'esperimento e al ragionamento» era stata «interamente realizzata nel caso della chimica».¹⁹⁵

Il riferimento ai due eroi del *Discours préliminaire* dell'*Encyclopédie* non era certo casuale. Mendeleev, infatti, riteneva di stare portando a compimento quella rivoluzione alla quale, circa un secolo prima, aveva dato vita Lavoisier, definendo la chimica come disciplina autonoma e proponendo al mondo un nuovo concetto di elemento, diverso da quello della tradizione classica. Mendeleev era perfettamente cosciente che il progresso nella definizione delle sostanze semplici si presentava «limitato dai tempi di Lavoisier e di Dalton». Ma la legge periodica degli elementi, avvertiva il chimico russo, aveva «solo vent'anni». Essa, «come il telescopio e il microscopio», poggiando sulle fondamenta della sperimentazione, avrebbe costituito senza ombra di dubbio un formidabile strumento «per allargare il nostro orizzonte mentale».¹⁹⁶

In primo luogo, puntualizzava Mendeleev, la legge periodica, basata sul «terreno solido e fertile della ricerca sperimentale», era stata sviluppata, come aveva suggerito Lavoisier, «indipendentemente da qualsiasi concezione riguardo alla natura degli elementi». Ma, soprattutto, mantenendo «la concezione dell'esistenza di molti elementi, tutti soggetti alla disciplina di una legge generale», essa aveva trovato «una risposta alle cause della molteplicità», offrendo «una via d'uscita dal Nirvana indiano».¹⁹⁷ Così facendo Mendeleev riteneva finalmente di essere riuscito ad dare una risposta, nell'ambito delle teorie della materia, all'eterno problema dell'unità nella molteplicità: «Quando cerchiamo di spiegare l'origine dell'idea di un'unica materia prima, si può facilmente risalire al fatto che, in assenza di induzioni ricavabili dall'esperimento, essa deriva dal tentativo scientifico e filosofico di scoprire qualche tipo di unità nell'immensa varietà di individualità che ci circondano. In epoca classica una tale tendenza poteva essere soddisfatta soltanto ricorrendo a concezioni sul mondo immateriale. Riguardo al mondo materiale, i nostri antenati erano obbligati a ricorrere a qualche ipotesi, ed essi adottarono l'idea dell'unità nel materiale formativo, perché non erano in grado di sviluppare la concezione di nessun'altra possibile unità che potesse connettere le multiformi relazioni della materia. (...) Dopo una lunga ricerca, la scienza naturale ha scoperto le individualità degli elementi chimici, ed è pertanto in grado non solo di analizzare, ma anche di sintetizzare; può comprendere il senso profondo della generalità e dell'unità, come pure dell'individualizzato e del molteplice».¹⁹⁸

In sostanza, la chimica dell'Ottocento era stata afflitta da «una speranza antica ma straordinariamente persistente – quella di scoprire, se non con l'esperimento, almeno per mezzo di uno sforzo mentale, la materia prima – che ebbe origine nelle menti dei filosofi greci». Una speranza che era stata «trasmessa, insieme a molte altre idee del periodo classico, agli eredi della loro civiltà».¹⁹⁹ Tuttavia, «l'idea della materia unica» aveva ormai fatto il suo tempo e andava considerata esclusivamente come un «relietto dei tormenti del pensiero classico».²⁰⁰

Quel relietto, però, avrebbe continuato a galleggiare, giungendo fino a Max Planck: «Poiché il sistema periodico degli elementi sembrava indicare con chiarezza, che alla fin fine esiste solo una specie di materia, e anche se l'ipotesi di Prout, che questa materia primaria fosse l'idrogeno, si era frattanto dimostrata insostenibile, perché i pesi atomici non sono affatto multipli interi del peso dell'atomo di idrogeno, tuttavia rimaneva sempre la possibilità di scegliere ancora più piccola la pietra fondamentale comune a tutti gli elementi chimici, l'atomo primario, e in questo modo salvare l'unità della materia primaria».²⁰¹ E il suo viaggio era destinato a continuare ancora.

Bibliografia

1 Per un quadro complessivo, rigorosamente documentato ed equilibrato sulla storia della chimica italiana fra Cinque e Settecento si rimanda ai numerosi contributi sull'argomento di Ferdinando Abbri (un elenco pressoché completo è consultabile nell'archivio bibliografico dell'Istituto e Museo di Storia della Scienza di Firenze: www.imss.fi.it). Si veda comunque, come primo riferimento, F. Abbri, *La chimica italiana dalle origini ad Avogadro*, in C. Maccagni e P. Freguglia (a cura di), *Storia sociale e culturale d'Italia*, vol. V, t. II: *La storia delle scienze*, Busto Arsizio, Bramante Editrice, 1989, pp. 377-410.

2 V. Biringuccio, *De la pirotechnia*, Bari, Società Tipografica Editrice Barese, 1914 (curato da Aldo Mieli; si veda Aldo Mieli (1879 – 1950). *La storia della chimica come risorsa culturale e pedagogica*, in "CnS", n. 1, 2005, pp. 12-18).

3 A. Neri, *L'arte vetraria*, introduzione e cura di F. Abbri, Firenze, Giunti, 2001.

4 Per un'introduzione alla storia dell'alchimia, cfr. M. Pereira, *Arcana sapienza: l'alchimia dalle origini a Jung*, Roma, Carocci, 2001.

- 5 P. Cortesi, *Introduzione* a Tommaso d'aquino, *L'alchimia ovvero Trattato della pietra filosofale*, Roma, Newton Compton, 1996, p. 9.
- 6 Per un'introduzione a questo tema, cfr. A. Clericuzio, *Elements, principles and corpuscles: a study of atomism and chemistry in the seventeenth century*, Dordrecht, Kluwer, 2000; Id., *La macchina del mondo. Teorie e pratiche scientifiche dal Rinascimento a Newton*, Roma, Carocci, 2005.
- 7 Per un'introduzione all'opera di Newton si veda ora I. Newton, *Scritti sulla luce e i colori*, a cura di F. Giudice, Milano, Rizzoli, 2006.
- 8 B. J. Teeter Dobbs, *Isaac Newton. Scienziato e alchimista. Il doppio volto del genio* (1991), Roma, Edizioni Mediterranee, 2002.
- 9 Cfr. F. Abbri, *La chimica italiana*, cit. p. 386.
- 10 Cfr. sull'argomento, M. Ciardi, *Atlantide. Una controversia scientifica da Colombo a Darwin*, Roma, Carocci, 2002.
- 11 Sulla questione del primo insegnamento di chimica in Italia si rimanda alle ricche e documentate note contenute in V. Giormani, *L'insegnamento della chimica all'Università di Padova dal 1749 al 1808*, "Quaderni per la storia dell'Università di Padova", XVII, 1984, pp. 89-133, in particolare pp. 104-106.
- 12 Nonostante la sua importanza, la figura di Beccari resta ancora in attesa di uno studio serio e documentato, realizzato con criteri storiografici moderni ed aggiornati. Si vedano comunque *I materiali dell'Istituto delle Scienze*, Bologna, Accademia delle Scienze, 1979; A. Breccia Fratadocchi e A. Pasquinelli (a cura di), *1737-1987. Dalla cattedra di J. B. Beccari ai dipartimenti. 250 anni di chimica*, Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna, Classe di Scienze Fisiche, 1987.
- 13 F. Abbri, *Le terre, l'acqua, le arie. La rivoluzione chimica del Settecento*, Bologna, Il Mulino, 1984.
- 14 *Statuti e ordinamenti della Università di Pavia dall'anno 1361 all'anno 1859. Raccolti e ordinati nell'XI centenario dell'Ateneo*, Pavia, Tipografia Cooperativa, 1925, p. 247.
- 15 Simone Stratico, *De' fluidi elastici permanenti. Storia di un manoscritto attribuito ad Alessandro Volta*, a cura di M. Ciardi e F. Giudice, Milano, Hoepli, 2001, pp. 94-95.
- 16 Per un'introduzione alle tematiche trattate in questo articolo mi permetto di rimandare a M. Ciardi, *Breve storia delle teorie della materia*, Roma, Carocci, 2003.
- 17 Sull'argomento, cfr. M. Ciardi, *Traduzioni e storia della scienza: il caso della chimica*, in *I diversi volti del tradurre. Atti del seminario comune ai corsi di traduzione del Corso di laurea in Lingue e culture europee*, a cura di G. Palumbo, Modena, Dipartimento di Scienze del Linguaggio e della Cultura, 2007, pp. 63-71.
- 18 Cit. in M. Dumas, *Lavoisier*, Roma-Milano, 1967, CEI, p. 19.
- 19 Verso il 1778 Lavoisier avrebbe messo a punto le linee fondamentali per un secondo volume; cfr. "Introduction et plan d'un deuxième volume des *Opuscules physiques et chimiques*" in *Oeuvres de Lavoisier publiées par les soins du Ministre de l'Instruction Publique*, Paris, Imprimerie Nationale, 1862-1893, 6 voll., vol. V, pp. 267-270.
- 20 Nel 1764 l'Académie des Sciences aveva indetto un bando di concorso sul "modo più efficace di illuminare durante la notte le vie di una grande città, combinando la luminosità, la facilità del servizio e la sua economia". La memoria di Lavoisier non vinse il premio. Tuttavia le venne assegnata una medaglia d'oro, consegnata dal presidente dell'Académie.
- 21 Lavoisier avrebbe letto nel dicembre del 1788 all'Académie des Sciences una memoria dal titolo *Observations générales sur les couches modernes horizontales qui ont été déposées par la mer et sur les conséquences qu'on peut tirer de leurs dispositions relativement à l'ancienneté du globe terrestre*; è invece del 1792 la memoria *Sur la hauteur des montagnes des environs de Paris*.
- 22 A.-L. Lavoisier, *Opuscoli di fisica e di chimica*, a cura di Marco Ciardi e Marco Taddia, Bologna, Bononia University Press, 2005, p. 6.
- 23 M. Beretta, *A new course in chemistry. Lavoisier's first chemical paper*, Firenze, Olschki, 1994.
- 24 J. Priestley, *Experiments and Observations on different kinds of Air*, cit. in F. Abbri, *La chimica del '700*, Torino, Loescher, 1978, p. 81.
- 25 D. Diderot, *Opere filosofiche*, cura e introduzione di P. Rossi, Milano, Feltrinelli, 1967, pp. 140-141.
- 26 A.-L. Lavoisier, *Analyse du Gypse*, in "Memoires de Mathématique et de Physique, Présentés à l'Académie Royale des Sciences, Par divers Savans et lus dans ses Assemblées, V, 1768, pp. 341-357.
- 27 Per il catalogo della biblioteca di Lavoisier si veda M. Beretta, *Bibliotheca Lavoisieriana. The catalogue of the library of Antoine Laurent Lavoisier*, Firenze, Olschki, 1995.
- 28 Sull'importanza dell'opera di Meyer nell'ambito degli studi di chimica pneumatica, cfr. F. Abbri, "Luft och eld": *Carl Wilhelm Scheele e il pensiero chimico nel tardo Settecento*, in "Archives internationales d'histoire des sciences", XLIV, 1994, pp. 309-337.
- 29 V. Ferrone, *La Nuova Atlantide e i lumi. Scienza e politica nel Piemonte di Vittorio Amedeo III*, Torino, Meynier, 1988; F. Abbri, *'De utilitate chemiae in oeconomia reipublicae'. La rivoluzione chimica nel Piemonte dell'antico regime*, "Studi Storici", XXX, 1989, pp. 401-433.
- 30 F. Abbri, *Le terre, l'acqua, le arie*, cit., p. 84.
- 31 A.-L. Lavoisier, *La 'Nota sigillata' del 1 novembre 1772*, in *Memorie scientifiche*. Introduzione, traduzione e cura di F. Abbri, Roma-Napoli, Theoria, 1986, pp. 37-38.
- 32 L.-B. Guyton de Morveau, *Digressions Académiques, ou Essais sur quelques sujets de Physique, de Chymie et d'Histoire Naturelle*, cit. in F. ABBRI, *La chimica del '700*, cit., p. 134.
- 33 A.-L. Lavoisier, *Il 'Memorandum' del 20 febbraio 1773*, in *Memorie scientifiche*, cit., p.40.
- 34 E' da notare che nell'analisi degli *Opuscules* presentata in *Histoire de l'Académie Royale des Scences*, 1774 (1778), pp. 71-78 (cfr. *Oeuvres de Lavoisier publiées par les soins du Ministre de l'Instruction Publique*, Paris, Imprimerie Nationale, 1862-1893, 6 voll., vol. II, pp. 89-96), Priestley non è menzionato. Secondo alcuni storici, come ad esempio Meldrum, sia il *Rapport* inserito al termine degli *Opuscules* che l'*Analyse* furono redatte dallo stesso Lavoisier. Altri, tuttavia, negano decisamente questa eventualità.
- 35 Su questo si vedano A. N. Meldrum, *The Eighteenth Century Revolution in Science – The First Phase*, London-Calcutta, Longmans Green & Co, 1930, p. 18.

Da Paracelso a Spallanzani

- 36 Nel 1801 apparvero una ristampa ed una nuova edizione degli *Opuscules*. Sulla storia editoriale dell'opera si veda D. I. Duveen, H. S. Klickstein, *A Bibliography of the Works of Antoine Laurent Lavoisier*, London, W.M. Dawson & Sons, LTD. and E. Weil, 1954, pp. 94-119.
- 37 F. Abbri, *La chimica del Settecento*, cit., pp. 177-178.
- 38 Cfr. F. Abbri, *La chimica italiana*, cit., pp. 392-393.
- 39 Fu Costanzo Benedetto Bonvicino il primo titolare della cattedra di Chimica farmaceutica all'Università di Torino nel 1800; l'anno seguente venne attivato anche l'insegnamento di Chimica generale, affidato a Giovanni Antonio Giobert, uno dei primi sostenitori della nuova chimica lavoisieriana. Su queste vicende si veda P. Bianchi, *L'Università di Torino e il governo provvisorio repubblicano (9 dicembre 1798 – 26 maggio 1799)*, "Annali della fondazione Einaudi", XXVI, 1992, pp. 241-266; *L'Università di Torino dopo la chiusura, nella crisi dell'antico regime (1792-1798). Lo sfaldamento e la sopravvivenza dell'organizzazione didattica*, ivi, XXVII, 1993, pp. 353-394.
- 40 S. Contardi, *La casa di Salomone a Firenze. L'Imperiale e Reale Museo di fisica e storia naturale (1775-1801)*, Firenze, Olschki, 2002.
- 41 Cfr. P. Casini, U. Baldini, *Borsieri de Kanilfeld, Giambattista*, in *Dizionario Biografico degli Italiani*, XIII, 1971, p. 130.
- 42 *Memorie e documenti per la storia dell'Università di Pavia e degli uomini più illustri che v'insegnarono*, Pavia, 1877-1878, I, p. 201 e p. 213.
- 43 *Memorie e documenti*, cit., II, p. 25.
- 44 "La principale attenzione però del Professore deve essere d'esaminare quanto riguarda il Regno Animale, dall'Uomo, fino ai più piccoli Insetti, lasciando un più particolare dettaglio del Regno Minerale, e Vegetabile al Chimico, e Botanico"; *Statuti e ordinamenti*, cit., p. 234.
- 45 A. Ferraresi, *Spallanzani docente di storia naturale all'Università di Pavia. Gli esordi*, in *Il cerchio della vita. Materiali di ricerca del Centro Studi Lazzaro Spallanzani di Scandiano sulla storia del Settecento*, a cura di W. Bernardi e P. Manzini, Firenze, Olschki, 1999, pp. 263-299; Ead., *La storia naturale insegnata: problemi di contenuti, metodi, testi per Spallanzani*, in *La sfida della modernità. Atti del Convegno Internazionale di Studi nel bicentenario della morte di Lazzaro Spallanzani*, a cura di W. Bernardi e M. Stefani, Firenze, Olschki, 2000, pp. 111-154.
- 46 Su questo punto si rimanda all'articolo di M. Spallanzani, *Libri e natura in Spallanzani*, in *La sfida della modernità*, cit., pp. 63-94, e A. Ferraresi, *La storia naturale insegnata*, cit., pp. 133-150, dove è attentamente esaminato il dibattito intorno al manuale universitario che Spallanzani avrebbe dovuto adottare per le sue lezioni di storia naturale.
- 47 Cfr. A. Visconti, *Il ruolo dell'assolutismo asburgico per l'avvio dello studio della natura in Lombardia*, in *Avvocati, Medici, Ingegneri. Alle origini delle professioni moderne*, a cura di M. L. Betri e A. Pastore, Bologna, Clueb, 1997, pp. 349-365.
- 48 Cfr. A. Ferraresi, *Spallanzani docente di storia naturale*, cit., p. 289. Su Carminati si veda la voce di P. Mazzarello in "...parlano un suon che attenta Europa ascolta". *Poeti, scienziati, cittadini nell'Ateneo pavese tra Riforme e Rivoluzione*, Pavia, Università di Pavia-Biblioteca Universitaria-Società Pavese di Storia Patria, 2000, pp. 273-279.
- 49 A. Visconti, *Il ruolo dell'assolutismo asburgico*, cit., p. 357.
- 50 A. Ferraresi, *La storia naturale insegnata*, cit., p. 125.
- 51 Cfr. V. Giormani, *L'insegnamento della chimica all'Università di Padova*, cit., pp. 128-129.
- 52 *Statuti e ordinamenti*, p. 233; cfr. A. Ferraresi, *La fisica sperimentale fra università e ginnasi nella Lombardia austriaca*, in "Studi settecenteschi", XVIII, 1998, p. 286.
- 53 F. Abbri, *Tradizioni chimiche e meccanismi di difesa: G. A. Scopoli e la "chimie nouvelle"*, in "Archivio di storia della cultura", IV, 1991, pp. 75-92.
- 54 Dopo aver studiato medicina ad Innsbruck, Scopoli aveva esercitato la professione nell'ospedale di Trento e quindi a Venezia, dove aveva iniziato ad interessarsi di botanica. Trasferitosi nei territori dell'Impero austriaco era stato nominato medico della città mineraria di Idria in Carniola e quindi professore di chimica, mineralogia e metallurgia all'Accademia Mineraria di Schemnitz, dal 1769 al 1776. A questi anni risalgono le sue più importanti opere di botanica e di mineralogia. Proprio nel 1777, anno della chiamata a Pavia, uscì a Venezia, su iniziativa di Giovanni Arduino, la traduzione italiana della sua opera mineralogica, con il titolo *Principj di Mineralogia*. Su Scopoli si veda anche la voce di C. Violani, in "...parlano un suon", cit., pp. 179-188.
- 55 Nell'ambito dei metodi di classificazione, i modelli di riferimento di Scopoli erano invece quelli svedesi, sia per la mineralogia (Wallerius e Bergman) che per la storia naturale (Linneo).
- 56 Per uno sguardo complessivo sul tema cfr. K. Hufbauer, *The Formation of the German chemical community (1720-1795)*, Berkeley-Los Angeles-London, University of California Press, 1982.
- 57 P.-J. Macquer, *Dizionario di chimica del Signor Pietro Giuseppe Macquer tradotto dal francese e corredato di note, e di nuovi articoli da Giovanni Antonio Scopoli*, Pavia, Stamperia del R. I. Monastero di S. Salvatore per Giuseppe Bianchi, 1783-84.
- 58 *Lettere del signor Don Alessandro Volta ... sull'aria infiammabile nativa delle paludi*, Milano, Nella Stamperia di Giuseppe Marelli, 1777.
- 59 Cfr. M. Ciardi, *Chimica e mineralogia in Lazzaro Spallanzani. Considerazioni preliminari*, in *Atti del VI Convegno di Storia e Fondamenti della Chimica*, a cura di Paolo Amat di San Filippo, Roma, Accademia Nazionale delle Scienze, 1995, pp. 315-326.
- 60 Si veda ad esempio il caso di Simone Stratico, professore di fisica sperimentale all'Università di Pavia; cfr. S. Stratico, *De' fluidi elastici permanenti*, cit.
- 61 Ferdinando Abbri ha spiegato come le ricerche chimiche di Volta siano caratterizzate, a grandi linee, da tre specifiche fasi: 1) dal 1776 al 1782, fortemente legata all'opera di Priestley; 2) tra il 1783 ed il 1784, influenzata anche dalle ricerche di Richard Kirwan; 3) caratterizzata dal difficile confronto con la teoria antiflogistica di Lavoisier; cfr. F. Abbri, *Volta's Chemical Theories: The First Two Phases*, in *Nuova Voltiana. Studies on Volta and his Times*, vol. 2, edited by Fabio Bevilacqua and L. Fregonese, Milano, Hoepli, 2000, pp. 1-14.

- 62 Sui rapporti e la convergenza di interessi fra Volta e Lichtenberg si vedano A. Verrecchia, *G. C. Lichtenberg. L'eretico dello spirito tedesco*, Firenze, 1969, pp. 153-169; C. CASES, *Ritratto di Lichtenberg attraverso il suo incontro con Volta*, in *Momenti di cultura tedesca*, Cremona, Libreria del Convegno, 1973, pp. 33-59; L. Marino, *I maestri della Germania. Göttingen 1770-1820*, Torino, Einaudi, 1975, pp. 18, 67 e 78; J. Teichmann, *L'influenza di Alessandro Volta in Germania, specialmente su Georg Christoph Lichtenberg, Johann Wilhelm Ritter e Georg Simon Ohm*, in "Quaderni del Giornale di Fisica", III, 1976, pp. 43-60. Per gli studi meteorologici di Volta cfr. M. Ciardi, *Falling stars, Instruments and Myths: Volta and the Birth of Modern Meteorology*, in *Nuova Voltiana. Studies on Volta and his Times*, vol. 3, edited by F. Bevilacqua and L. Fregonese, Milano, Hoepli, 2001, pp. 41-51.
- 63 Sui viaggi di Spallanzani si veda M. Ciardi, *Esplorazioni e viaggi scientifici nel Settecento*, Milano, BUR (in corso di stampa).
- 64 Su questo viaggio cfr. anche M. Ciardi, *Spallanzani, Lechevalier e le rovine di Troia: un capitolo delle relazioni tra storia della scienza e storia dell'archeologia*, in *La sfida della modernità*, pp. 241-262, e P. Mazzarello, *Costantinopoli 1786: la congiura e la beffa. L'intrigo Spallanzani*, Torino, Bollati Boringhieri, 2004.
- 65 Cfr. A. Ferraresi, *La storia naturale insegnata*, cit., p. 128.
- 66 F. Giudice, *Carlo Barletti*, in "... parlano un suon", pp. 172-178. Su Barletti si veda anche il contributo, sempre di F. Giudice, *La 'chimie nouvelle' a Pavia: il caso di Carlo Barletti*, in M. Ciardi - F. Giudice (a cura di), *Atti del X Convegno di Storia e Fondamenti della Chimica (Pavia, Aula Volta, 22-25 ottobre)*, Roma, Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, 2003, pp. 145-154.
- 67 F. Abbri, *Tradizioni chimiche*, cit., pp. 90-91.
- 68 H. Guerlac, *Chemistry as a Branch of Physics: Laplace's Collaboration with Lavoisier*, "Historical Studies in the Physical Sciences," VII, 1976, pp. 234-240; ABBRI, *Le terre*, cit., pp. 296-298.
- 69 *Memorie e documenti*, cit., I, p. 29.
- 70 Archivio di Stato di Milano, Studi, p.a., c. 385: *Relazione Giovanni Bovara sull'Università di Pavia*, 9 maggio 1789.
- 71 Cfr. Archivio di Stato di Milano, Studi, p.a., c. 434 (*prospetto delle lezioni all'Università di Pavia per l'anno 1791-92*).
- 72 Il manuale, infatti, trattava in modo specifico settori di ricerca particolarmente cari a Volta, come segnalava Bovara, sempre nel 1789: "Alcune materie vi sono trattate all'ultima quasi minuzia, come la chimica fisica, le arie, l'elettricità, alcune accennate con troppa rapidità, altre omesse, come l'idraulica e le macchine fisiche ad essa attinenti per gli usi dell'astronomia, nelle misure del tempo, nel regolamento de' calendari etc." Cit. in F. Bevilacqua, A. Ferraresi, *Per una storia dello sviluppo della matematica e della fisica a Parigi e a Pavia nell'età della Rivoluzione*, in "Annali di Storia Pavese, XX, 1991, p. 221.
- 73 Cfr. P. Vasconi, *Sistema delle scienze naturali e unità della conoscenza nell'ultimo Kant*, Firenze, Olschki, 1999, pp. 22-26.
- 74 Evitiamo di soffermarci in questa occasione sulla nota vicenda dell'accusa di furto di materiale dal Museo di Storia Naturale dell'Università di Pavia rivolta a Spallanzani, di ritorno da Costantinopoli, dal conservatore del Museo, Serafino Volta e sostenuta, tra gli altri, anche da Scopoli.
- 75 M. Ciardi, *Dialoghi tra filosofi naturali. Spallanzani, l'Accademia delle Scienze di Torino e la scienza sabauda*, in W. Bernardi e P. Manzini (a cura di), *Il cerchio della vita. Materiali di ricerca del Centro Studi Lazzaro Spallanzani di Scandiano sulla storia della scienza nel Settecento*, Firenze, Olschki, 1999, pp. 203-235. Cfr. L. Spallanzani, *I giornali delle Sperienze e delle Osservazioni. Il Grande Giornale (Opuscoli, 1776)*, a cura di C. Castellani, Firenze, Giunti, 1994. Si vedano anche le osservazioni contenute nell'articolo di Paola Manzini in F. Capuano e P. Manzini (a cura di), *La "Mal-Aria" di Lazzaro. Spallanzani e la respirabilità dell'aria nel Settecento*, Firenze, Olschki, 1996.
- 76 Cfr. L. Spallanzani, *I giornali delle Sperienze e delle Osservazioni. Il Grande Giornale*, cit., pp. XI-XV.
- 77 Sui difficili rapporti fra Beccaria e la Società privata torinese, fondata da Cigna, Lagrange e Saluzzo nel 1757 (dalla quale sorgerà la Reale Accademia delle Scienze nel 1783), sia per motivi personali, sia per divergenze di carattere metodologico (una questione, comunque, ancora tutta da approfondire), cfr. V. Ferrone, *La nuova Atlantide*, cit., pp. 161-174.
- 78 F. Abbri, "De utilitate chemiae", cit., p. 412. Alle ricerche di Cigna sulla respirazione è dedicata anche l'analisi di D. Long Hall, *The iatromechanical background of Lagrange's theory of animal heat*, "Journal of the History of Biology", IV, 1971, pp. 245-248.
- 79 Nonostante ciò, i lavori di Cigna rappresentarono una tappa importante nella storia della scoperta dei meccanismi della respirazione. Il fatto che negli *Opuscules* del 1774 Lavoisier non si fosse occupato del lavoro di Cigna pubblicato nei "Mélanges" e tradotto in francese sul "Journal" di Rozier nel maggio 1772, è stato chiarito da H. Guerlac, *Lavoisier. The Crucial Year*, Ithaca-New York, 1966, pp. 165-169; cfr. anche F. Abbri, *Le terre*, cit., p. 143. Saluzzo segnalò questa mancanza a Lavoisier con una lettera del 29 marzo 1774. Lo scienziato francese non mancherà quindi di ricordare le ricerche di Cigna nelle *Expériences sur la respiration des animaux* (1777).
- 80 L. Spallanzani, *I giornali delle Sperienze e delle Osservazioni. Il Grande Giornale*, cit., p. 396: "Non si lasci di leggere, e di far uso coll'Esperienze della Dissertazione del 2. Tomo dei Miscellanea di Torino, nella quale si parla ex professo della cagione delle piante, e degli animali nell'aria chiusa".
- 81 *Ivi*, p. 397.
- 82 *Ibid.*
- 83 G. Cigna, *De electricitate. De respiratione*, "Mélanges pour les années 1770-1773", V, s. d., pp. 97-108 e 109-161.
- 84 L. Spallanzani, *Edizione nazionale delle Opere di Lazzaro Spallanzani. Parte prima. Carteggi*, a cura di P. di Pietro, Modena, Mucchi Editore, 1984-1990, 12 voll., III, p. 419.
- 85 L. Spallanzani, *Osservazioni e sperienze intorno agli animali e ai vegetabili chiusi nell'aria*, in *Le opere di Lazzaro Spallanzani, pubblicate sotto gli alti auspici della Reale Accademia d'Italia*, Milano, Hoepli, 1932-1936, 5 voll. In 6 tt., III, p. 403.
- 86 *Ivi*, p. 411.
- 87 *Ivi*, p. 415.
- 88 Spallanzani era arrivato a questa conclusione almeno fin dall'estate del 1773. Così si legge nel *Grande Giornale*, in data 22 agosto: "Io ho fatto una esperienza molto decisiva toccante il provare, che gli effluvi vegnenti dall'animale chiuso nell'aria non possono esser cagione della sua morte. Già questo l'aveva provato sufficientemente e dagli insetti terrestri, che per la loro piccolezza non possono mandar tanti effluvi quanti son necessari per morire, massime se sono in poca copia tali insetti; come si è provato ne' vermi de' mosconi, ne' girini piccoli, ne' vermi delle zanzare ecc." L'esperimento riguardava "quelle biscioline rosse, e nodose del

Da Paracelso a Spallanzani

fosso, le quali fanno nel pantano un astuccio” e “una spezie di lumachetta grossa quanta è l’anima d’una cilegia, che sta sempre nel fondo dell’acqua, o sul pantano o su l’erba”.

89 *Ivi*, p. 416.

90 *Ivi*, p. 417.

91 *Ibid.*

92 *Ivi*, p. 419.

93 L. Spallanzani, *Edizione nazionale delle Opere di Lazzaro Spallanzani. Parte prima. Carteggi*, III, cit., p. 419.

94 Cfr. M. Ciardi, *Chimica e mineralogia in Lazzaro Spallanzani*, cit., p. 323.

95 L. Spallanzani, *Edizione Nazionale delle Opere. Parte prima: Carteggi*, a cura di P. Di Pietro, Modena, Mucchi Editore, 1984-1990, 12 voll., vol. V, p. 291.

96 L. Spallanzani, *Opere pubblicate sotto gli alti auspici della Reale Accademia d'Italia*, Milano, Hoepli, 1932-36, 5 voll. in 6 t., vol. V, t. II, p. 127.

97 Cfr. F. Giudice, *La 'chimie nouvelle' a Pavia*, cit.

98 Su questo dibattito cfr. P. Vasconi, *Diffusione della chimica antiflogistica in Germania*, in *Atti del VI Convegno di Storia e Fondamenti della Chimica*, pp. 307-313; Ead., *Sistema delle scienze naturali*, pp. 15-35. Sulla diffusione della chimica lavoisieriana in Europa si vedano F. Abbri, *La diffusione della "chimie nouvelle" in Europa*, in *Storia delle scienze*, diretta da Paolo Galluzzi. Vol. 3: *Natura e vita. Dall'antichità all'Illuminismo*, a cura di F. Abbri e Renato G. Mazzolini, Torino, Einaudi, 1993, pp. 526-549; *Lavoisier in European Context. Negotiating a New Language for Chemistry*, edited by F. Abbri and Bernadette Bensaude-Vincent, Cambridge Mass., Science History Publications, 1995.

99 A. Ferraresi, *La fisica sperimentale*, cit., p. 287.

100 Brusati adottò infatti nello stesso anno la seconda edizione del manuale di Gren per la chimica.

101 Cfr. F. A. C. Gren, *Systematisches Handbuch der gesammten Chemie, zweyte, ganz umgearbeitete Auflage*, 4 voll., Halle, 1794-96, im Verlage der Waisenhaus Buchhandlung.

102 P. Vasconi, *Sistema delle scienze naturali*, cit., p. 26.

103 Cit. in Vasconi, *Diffusione della chimica antiflogistica in Germania*, cit., p. 312.

104 “Conosco qualche altro Corso di Fisica parimenti moderno, più dotto e più profondo, e insieme più conciso: tali sono quello di Erxleben riprodotto con note e addizioni da Lichtenberg, quello di Gren accresciuto molto e rifiuto quasi interamente nella 2a edizione del 1793. Anche quello di Achard modellato sul primo di Gren, e arricchito di articoli presi dall’eccellente Dizionario Fisico di Gehler sarebbe buono, sebbene inferiore per molte parti al nuovo di esso Gren. Così è: tutti tre questi Corsi elementari di Fisica sono pregevolissimi, e sarebbero anche adattati per le nostre Scuole, come lo sono di quelle di Gottinga, di Halle, di Magdeburgo, e di Berlino, ma sono scritti in Tedesco; A. Volta, *Risposte a varie domande fatte al professore di fisica particolare verso la fine dell'anno scolastico 1795*, in *Epistolario di Alessandro Volta. Edizione Nazionale sotto gli auspici dell'Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere e della Società Italiana di Fisica*, 5 voll., Bologna, Zanichelli, 1949-1955, vol. III, p. 518

105 G. S. Poli, *Elementi di fisica sperimentale. Arricchiti d'illustrazioni dell'Abate Antonio Fabris e di Vincenzo Dandolo e corredate di due Dizionarij di Nomenclatura vecchia e nuova, nuova e vecchia*, Venezia, 1796, 5 voll. Il quinto volume di questo manuale corrisponde a V. Dandolo, *Fondamenti della Scienza Chimico-Fisica*, Venezia, 1795.

106 A. Volta, *Risposte a varie domande*, cit., p. 517.

107 Sulla teoria di Götting si veda F. Abbri, *Spallanzani e la diffusione delle teorie chimiche di Lavoisier in Italia*, in *Lazzaro Spallanzani e la biologia del Settecento*, a cura di G. Montalenti e P. Rossi, Firenze, Olschki, 1982, pp. 121-135; Id. *Spallanzani e la "chimica nuova"*, in *La "mal-aria" di Lazzaro. Spallanzani e la respirabilità dell'aria nel Settecento*, a cura di F. Capuano e P. Manzini, Firenze, Olschki, 1996, pp. 3-15.

108 *Lettera di Volta ad Amoretti*, Pavia, 27 marzo 1795, in *Aggiunte alle Opere e all'Epistolario di Alessandro Volta*, Bologna, Zanichelli, 1966, pp. 65-69. Cfr. C. Amoretti, *Transunto delle Riflessioni sulla Chimica antiflogistica fondate sugli esperimenti del Sig. G. F. A. Götting Professore a Jena*, in “Opuscoli scelti sulle scienze e sulle arti”, XVIII, 1795, pp. 168-181.

109 L. Spallanzani, *Chimico Esame degli esperimenti del Sig. Götting professore a Jena, sopra la luce del fosforo di Kunkel osservata nell'aria comune, ed in diversi fluidi aeriformi permanenti, nella qual occasione si esaminano altri fosfori posti dentro ai medesimi fluidi, e si cerca se la luce guasti il gaz ossigeno, siccome pretende questo Chimico*, Modena, Società Tipografica, 1796. Ora anche in L. Spallanzani, *Edizione nazionale delle Opere. Parte quarta: Opere direttamente editate dall'autore, Vol. VII (1793-1798)*. Introduzione e cura di M. Ciardi, Modena, Mucchi, 2005.

110 F. Abbri, *Spallanzani e la diffusione delle teorie chimiche*, cit., p. 124.

111 L. Spallanzani, *Edizione Nazionale delle Opere*, cit., I, p. 83.

112 *Le Opere di Alessandro Volta. Edizione nazionale sotto gli auspici della Reale Accademia dei Lincei e del Reale Istituto Lombardo di Scienze e Lettere*, Milano, Hoepli, 7 voll., vol. 7, pp. 259 e 266.

113 L. Spallanzani, *Edizione Nazionale delle Opere*, V, p. 86. Sulle convergenze fra Spallanzani e la comunità scientifica torinese, anche per quanto riguarda la causa dell'elettricità animale, cfr. M. Ciardi, *Dialoghi tra filosofi naturali. Spallanzani, l'Accademia delle Scienze di Torino e la scienza sabauda*, in *Il cerchio della vita*, cit., pp. 203-235.

114 A. Volta, *Opere scelte*, a cura di M. Gliozzi, Torino, UTET, 1967, p. 280.

115 Cfr. C. Violani, *Giovanni Antonio Scopoli (1723-1788) dalla "Diaeta Litteratorum" alle "Deliciae"*, in G. A. Scopoli, *Dissertatio de diaeta litterarum*, a cura di G. Rindi e C. Violani, Pavia, 1991, pp. 75-136.

116 Brugnatelli probabilmente aveva sperato di sostituire immediatamente Scopoli anche sulla cattedra di Chimica e Botanica, come si evince da una lettera indirizzata a Volta il 17 agosto 1788: “Del successore di Scopoli si sa nulla di certo. Si nominano tanti sogetti che fa credere che l'elezione cadrà su nissuno dei medesimi. Sostengono presentemente che possa essere in vista favorevole del Governo il Sig. Brusati quel Brusati che presentemente trovasi in Vienna, ma anche questa nuova non è confermata da veruna persona di autorità in questo genere”; *Memorie e documenti*, cit., III, p. 63.

117 Cfr. F. Abbri, *Spallanzani e la "chimica nuova"*, cit., pp. 10-12.

118 L. V. Brugnatelli, *Prospetto di riforma alla nuova nomenclatura chimica proposta dai Sigg. Morveau, Lavoisier, Berthollet e*

Fourcroy, in “Annali di chimica”, VIII, 1795, pp. 149-173.

119 Cfr. A. Ferraresi, *I luoghi della scienza: l'Università di Pavia tra Sette e Ottocento*, in *Storia di Pavia*, vol. 5: *L'età moderna e contemporanea*, Pavia, Società Pavese di Storia Patria, 2000, p. 350

120 Com'è noto lo scontro fra Spallanzani e Brugnatelli raggiunse il punto più alto quando il chimico belga van Mons nel tradurre un articolo di Brugnatelli sulla nomenclatura sostituì il nome del vero autore con quello di Spallanzani; cfr. *Extrait d'une lettre au citoyen Van Mons sur la nomenclature chimique*, in “Annales de chimie”, XXV (1798), pp. 216-218. Cfr. M. Ciardi, *Gli ultimi anni di una straordinaria carriera*, in L. Spallanzani, *Edizione nazionale delle Opere*, cit.

121 *Memorie e documenti*, cit., III, p. 184.

122 L. V. Brugnatelli, *Diario del viaggio in Svizzera e in Francia con Alessandro Volta nel 1801*, a cura di Alberto Gigli Berzolari, Milano, Istituto Editoriale Universitario Cislalpino, 1997 (“Fonti e studi per la storia dell'Università di Pavia”, 28).

123 M. Ciardi, *Gli ultimi anni di una straordinaria carriera*, cit., pp. 5-90.

124 L. Spallanzani, *Edizione Nazionale delle Opere*, cit., *Carteggi*, X, pp. 149-150.

125 *Memorie su la Respirazione. Opera postuma dell'Abate Lazzaro Spallanzani*, 1 vol. in 2 tt., Milano, presso Agnello Nobile libraio-stampatore Su la corsa del Duomo all'angolo dell'Agnello, 1803. Si tratta delle prime tre memorie sulla respirazione animale.

126 *Mémoires sur la respiration par Lazare Spallanzani, traduits en Français, d'après son manuscrit inédit, par Jean Senebier*, Genève, chez J. J. Paschoud libraire, 1803. Questa edizione costituisce la traduzione francese dell'edizione italiana (anche se apparve qualche mese prima). La maggior parte del materiale inedito di Spallanzani venne quindi pubblicato in *Rapports de l'Air avec les êtres organisés ou Traités de l'action du poumon et de la peau des animaux sur l'air; comme de celle des plantes sur ce fluide. Tirés des Journaux d'observations et d'expériences de Lazare Spallanzani, avec quelques Mémoires de l'Éditeur sur ces matières. Par Jean Senebier ...*, Genève, chez J. J. Paschoud, Imprimeur-Libraire, 1807, 3 voll.

127 Cfr. su questo tema il libro di P. Mazzarello, *Costantinopoli 1786*, cit. Si veda anche P. Di Pietro, *Lazzaro Spallanzani, Carlo Linneo e i naturalisti nomenclatori*, in «Atti della Accademia Nazionale dei Lincei (Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)», s. IX, V, fasc. 1, 1994, pp. 95-101.

128 L. Spallanzani, *Edizione Nazionale delle Opere. Parte quarta: Opere direttamente editate dall'autore*, Vol. VII (1793-1798), cit. p. 250. Il *Traité sur les rapports des plantes avec l'air atmosphérique*, pubblicato all'interno dell'edizione Senebier del 1807, risulta composto da tre memorie: I) *Sur cette question: les eaux du globe décomposent-elles l'acide carbonique qu'elles reçoivent de l'atmosphère?* II) *Résultats généraux sur la qualité de l'air que les plantes renfermées dans l'air commun et dans l'eau peuvent fournir;* III) *Sur les Plantes exposées au soleil et à l'ombre, dans l'air et sous l'eau*. La prima memoria del *Traité* è dunque la traduzione francese di quella a cui si riferisce Spallanzani in questa citazione. Per la versione originale si veda Mss. Regg. B 150: L. SPALLANZANI, *Memorie sulla respirazione delle piante*, cc. 10r-22v: «Se le acque del Globo decompongono l'acido carbonico, che riceve dall'atmosfera. Memoria»; cfr. *Catalogo dei Manoscritti di Lazzaro Spallanzani*, a cura di P. Manzini, Reggio Emilia, Cassa di Risparmio di Reggio Emilia, 1981, p. 111.

129 J.-P. Deléage, *Storia dell'ecologia. Una scienza dell'uomo e della natura* (1991), Napoli, CUEN, 1994; cfr. M. Ciardi, *La scienza moderna e l'unità della natura: dall'alchimia all'ecologia*, in «Aperture», 21, 2006, pp. 52-67.

130 Giovan Battista Balbis fu l'erede di Allioni in campo botanico. Aveva studiato medicina e filosofia al Collegio delle Provincie di Torino. Dopo il viaggio italiano fu nominato medico delle armate francesi e, quindi, medico in capo dell'Armata d'Italia.

131 L. Spallanzani, *Edizione Nazionale delle Opere. Parte prima: Carteggi*, cit., I, p. 131.

132 *Ibid.*

133 Cit. in I. Guareschi, *Storia della chimica. La chimica in Italia dal 1750 al 1800*, in *Supplemento alla Enciclopedia di chimica scientifica e industriale. 1908-1909*, Torino, UTET, 1909, p. 373

134 Sull'attività scientifica di Xavier de Maistre, più noto per essere l'autore della celebre opera letteraria *Voyage autour de ma chambre* (1795), cfr. M. Ciardi, *Men of letters and science. The case of Xavier de Maistre (1763-1852)*, “Nuncius”, XII, 1997, pp. 447-469. Sull'immagine della scienza e della chimica del fratello maggiore di Xavier, Joseph de Maistre, uno dei teorici della Restaurazione, M. Ciardi, *Rivoluzione e restaurazione chimica: “Les soirées de Saint-Petersbourg” di Joseph de Maistre*, in F. Abbri e M. Ciardi (a cura di), *Atti dell'VIII Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica (Arezzo, 28-30 ottobre 1999)*, Roma, Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, 1999, pp. 125-133.

135 G. Carena, *Notizie biografiche dell'accademico Giacomo Vichard de Saint Réal*, “Memorie della Reale Accademia delle Scienze di Torino”; XXXVII, 1834, p. XLII.

136 V. Giormani, *L'insegnamento della chimica*, cit., pp. 129-130.

137 F. Abbri, *L'edizione veneta del “Lärbok i kemien di J. J. Berzelius*, in A. Bassani (a cura di), *La chimica e le tecnologie chimiche nel Veneto dell'Ottocento*, Venezia, Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, 2001, p. 77.

138 G. Gazerri, *Rapporto*, “Annali del Museo Imperiale di Fisica e Storia Naturale di Firenze per il MDCCCVIII”, I, Firenze, 1808, Cfr. F. Abbri, *La chimica in Toscana da Fontana a Gazerri*, in G. Barsanti, V. Becagli, R. Pasta (a cura di), *La politica della scienza. Toscana e Stati italiani nel tardo Settecento*, Firenze, Olschki, 1996, p. 267.

139 A. Thackray, *Atomi e forze. Studio sulla teoria della materia in Newton* (1970), Bologna, Il Mulino, 1981.

140 L. Cerruti, “*Concordia Discors*”. *I chimici italiani dell'Ottocento fra politica e scienza*, in A. BASSANI (a cura di), *La chimica*, cit., pp. 11-72.

141 M. Ciardi, *La fine dei privilegi. Scienze fisiche, tecnologia e istituzioni scientifiche sabaude nel Risorgimento*, Firenze, Olschki, 1999.

142 G. Taddei, *Farmacopea generale sulle basi della chimica farmacologica o elementi di farmacologia chimica*, Firenze, Luigi Pezzati, 1826-1828, 4 voll., vol. I, pp. 236-237; cfr. M. Ciardi, *Riforme scientifiche e Risorgimento. Chimici e nomenclatura nell'Italia preunitaria*, in F. Calascibetta (a cura di), *Atti del VII Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica (L'Aquila, 8-11 ottobre 1997)*, Roma, Accademia Nazionale delle Scienze, 1997, pp. 197-207.

143 F. Abbri, *Lavoisier e Dandolo. Le edizioni italiane del “Traité élémentaire de chimie”*, “Annali dell'Istituto di Filosofia dell'Università di Firenze”, VI, 1984, pp. 163-182; V. Giormani, *Vincenzo Dandolo, uno speciale illuminato nella Venezia dell'ultimo*

Da Paracelso a Spallanzani

'700, "Ateneo Veneto", CLXXVI, 1988, pp. 59-139.

144 M. Ciardi, *L'atomo fantasma. Genesi storica dell'ipotesi di Avogadro*, Firenze, Olschki, 1995: Id., *Amedeo Avogadro. Una politica per la scienza*, Roma, Carocci, 2006.

145 Sull'argomento si veda ora anche L. Cerruti, *Avogadro, Berzelius e la chimica nella prima metà del XIX secolo*, in M. Ciardi (a cura di), *Il fisico sublime. Amedeo Avogadro e la cultura scientifica del primo Ottocento*, Bologna, Il Mulino, 2007, p. 123 («a prima vista potrebbe sembrare che la relazione semantica fra 'molecole costituenti' e 'molecole elementari' sia identica a quella intercorre nel linguaggio scientifico attuale fra 'molecola' e 'atomo'; così non è (...), tuttavia il lettore moderno è irresistibilmente tratto a leggere in questa nota la prima corretta descrizione della costituzione della molecola dell'acqua»).

146 S. Cannizzaro, *Sunto di un corso di filosofia chimica*, a cura di L. Cerruti, Palermo, Sellerio, 1991.

147 D. Arecco, *Scienze naturali e istituzioni in Liguria tra Sette e Ottocento*, "Nuncius", XVII, 2002, pp. 547-565.

148 Cfr. M. Ciardi, *Ordine e progresso: il ruolo sociale delle scienze fisiche nel Regno di Sardegna durante la Restaurazione*, in F. Abbri e M. Segala, *Il ruolo sociale della scienza (1789-1830)*, Firenze, Olschki, 2000, pp. 87-99.

149 G. Rambaldi, "Stromenti e macchine" di fisica in un documento del 1785. Un esempio di oculato investimento per finanziarne l'acquisto, "Nuncius", XII, 1997, p. 124. Sulla fisica a Genova fra '700 e '800, ma con utili riferimenti anche alla chimica, si veda C. Farinella, *I "luoghi" della fisica a Genova fra Settecento e Ottocento*, in *Atti del Convegno: Dalla filosofia naturale alla fisica. Discipline e didattiche in Italia all'epoca di Volta* (Pavia, 13-14/05/1998), "Studi settecenteschi", XVIII, 1998, pp. 249-278.

150 S. Cannizzaro, *Appunti autobiografici*, in *Stanislao Cannizzaro. Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita*, a cura di D. Marotta, Roma, Tipografia Leonardo da Vinci, 1926, p. 8. Sulla precaria situazione dei laboratori chimici italiani intorno alla metà dell'Ottocento, cfr. R. Simili, *I laboratori sperimentali. Cure e ricette*, in Id., *Ricerca e istituzioni scientifiche in Italia* (a cura di), Roma-Bari, Laterza, 1998, pp. 135-181.

151 A.-L. Lavoisier, *Memorie scientifiche*, cit., p. 192.

152 F. Abbri, *La chimica del Settecento*, cit., p. 216.

153 Cit. in I. B. Cohen, *La rivoluzione nella scienza* (1985), Milano, Longanesi, 1988, pp. 478-479.

154 M. Ciardi, *La chimica pavese e la rivoluzione lavoisieriana*, cit.,

155 A. Thackray, *Atomi e forze*, cit., pp. 272-275.

156 Per un inquadramento dell'opera di Davy nel contesto della chimica dei primi decenni dell'Ottocento si veda F. Abbri, *La nascita di una scienza: luoghi e modelli della chimica nel primo Ottocento*, in M. Ciardi (a cura di), *Il fisico sublime*, cit., pp. 95-116.

157 Per una biografia di Davy si veda D. Knight, *Humphry Davy. Science and power* (1992), Oxford-Cambridge, Blackwell, 1994.

158 C. Lawrence, *The power and the glory: Humphry Davy and Romanticism*, in A. Cunningham, N. Jardine (eds.), *Romanticism and the Sciences*, Cambridge, Cambridge University Press, 1990, pp. 213-227; F. Abbri, *Romanticism versus Enlightenment: Sir Humphry Davy's idea of chemical philosophy*, in S. Poggi, M. Bossi (eds.), *Romanticism in Science*, Kluwer, 1994, pp. 31-45; T. H. Levere, *Poetry Realized in Nature: Samuel Taylor Coleridge and Early Nineteenth-Century Science*, Cambridge, 1981; Id., *Coleridge and the sciences*, in A. Cunningham, N. Jardine (eds.), *Romanticism and the Sciences*, cit. pp. 295-306.

159 W. H. Wollaston, *A Synoptic Scale of Chemical Equivalents*, «Philosophical Transactions», CIV, 1814, pp. 1-22.

160 G. R. Boscovich, *Theoria philosophiae naturalis redacta ad unicam legem virum in naturam existentium*, Vienna, In officina Libraria Kaliwodiana, 1758; poi Venezia, Ex typographia Remondiniana, 1763.

161 Per un'introduzione alla enciclopedica opera di Boscovich, cfr. P. Casini, *Ottica, astronomia, relatività: Boscovich a Roma, 1738-1748*, in Id. *Newton e la coscienza europea*, Bologna, Il Mulino, 1983, pp. 143-171; P. Bursill-Hall (a cura di), *R. J. Boscovich: vita e attività scientifica – his life and scientific work*, Roma, Istituto dell'Enciclopedia Italiana, 1993; M. D. Grmek, J. Pappas, R. Taton, *Un savant du XVIIIe siècle: R. J. Boscovich*, in «Revue d'histoire des sciences», XLIX, 1996, pp. 379-458.

162 G. R. Boscovich, *Theoria philosophiae naturalis*, cit., p. 18.

163 H. Davy, *Elements of chemical philosophy*, in Id., *The collected works of sir Humphry Davy, edited by his brother John Davy*, London, Smith, Elder and co. Cornhill, 1839-1840, 9 voll., vol. IV, pp. 364-365.

164 La situazione ricorda in qualche modo quella in cui si sarebbero trovati i fisici all'inizio degli anni '50 del Novecento, quando il numero degli 'adroni', arrivò a superare il centinaio, fatto in netto contrasto con la supposta natura elementare di tali particelle. La risoluzione di tale problema avrebbe condotto Murray Gell-Mann alla scoperta dei *quark*. Cfr. fra i molti testi disponibili sull'argomento, G. T. Hooft, *Il mondo subatomico. Alla ricerca delle particelle fondamentali*. Prefazione di C. Bernardini, Editori Riuniti, Roma, 2000.

165 *Ivi*, pp. 358-359.

166 Prout effettuò importanti scoperte nell'ambito della fisiologia chimica e della chimica organica, fra le quali spicca la sorprendente scoperta, nel 1823, che il succo gastrico contiene acido cloridrico, e non acido lattico, come pensava Berzelius (sull'argomento cfr. A. M. Kasich, *William Prout and the discovery of hydrochloric acid in the gastric juice*, in *Transactions of the nineteenth Annual meeting of the American association of the history of medicine held at Atlantic City*, N.J., May 26 and 27, 1946, pp. 340-358), e partecipò ai celebri *Bridgewater Treatises* (W. Prout, *Chemistry, Meteorology and the Function of Digestion Considered with Reference to Natural Theology*, London, Pickering, 1834. Cfr. W. H. Brock, *Prout's chemical Bridgewater treatise*, in «Journal of Chemical Education», XL, 1963, pp. 652-655; Id., *The selection of the authors of the Bridgewater treatises*, in «Notes and records of the Royal Society of London», XXI, 1966, pp. 162-179).

167 [W. Prout], *On the relation between the specific gravities of bodies in their gaseous state and the weights of their atoms*, in «Annals of Philosophy», VI, 1815, pp. 321-330.

168 [W. Prout], *Correction of a mistake in the essay on the relation between the specific gravities of bodies in their gaseous state and the weights of their atoms*, in «Annals of Philosophy», VII, 1816, pp. 111-113.

169 O. Sacks, *Zio Tungsteno. Ricordi di un'infanzia chimica* (2001), Milano, Adelphi, 2002, p. 327.

170 Cfr. D. F. Larder, *Prout's hypothesis: a reconsideration*, in «Centaurus», XV, 1970, pp. 44-50. Nella biografia di David Knight le relazioni fra Davy e Prout sono praticamente ignorate e, nel corso dell'intero volume, ci si limita semplicemente a segnalare che «le speculazioni di Davy sugli elementi furono riprese da William Prout»; D. Knight, *Humphry Davy*, cit., p. 78.

- 171 [W. Prout], *Correction of a mistake in the essay on the relation between the specific gravities of bodies in their gaseous state and the weights of their atoms*, cit. P. 113.
- 172 Cfr. D. F. Larder, *Prout's hypothesis: a reconsideration*, cit. p. 46.
- 173 R. Olson, *The reception of Boscovich's ideas in Scotland*, in «Isis», LX, 1969, pp. 91-103.
- 174 J. B. Morrell, *Professors Robinson and Playfair and the Theophobia-Gallica: natural philosophy, religion and politics in Edinburgh, 1789-1815*, in «Notes and Records of the Royal Society of London», XXVI, 1971, pp. 43-63. Molti dei contributi di Morell dedicati alla scienza britannica sono ora riuniti in J. B. Morrell, *Science, Culture and Politics in Britain, 1750-1870*, Aldershot, Variorum, 1997.
- 175 W. Prout, *De Facultate Sentiendi*, in W. H. Brock, *Studies in the history of Prout's hypotheses. Part I.*, cit. p. 59.
- 176 *Ivi*, pp. 59 e 62.
- 177 Sull'attività scientifica di Prout fra il 1810 ed il 1815 si veda W. H. Brock, *Studies in the history of Prout's hypotheses. Part II: Prout's Lectures of 1814*, in «Annals of Science», XXV, 1969, pp. 127-137.
- 178 *Ivi*, p. 76. L'attribuzione di un ruolo primario fra gli elementi all'idrogeno e all'ossigeno fu favorita dallo sviluppo delle ricerche elettrochimiche all'inizio dell'Ottocento. Amedeo Avogadro attribuì caratteristiche speciali all'idrogeno già a partire dal 1803; cfr. M. Ciardi, *L'atomo fantasma*, cit., pp. 82-88.
- 179 W. H. Brock, *Studies in the history of Prout's hypotheses. Part I.*, cit. p. 50.
- 180 Cfr. R. Olson, *Stewart, Brown e il riconoscimento dell'analogia e dell'ipotesi come metodi scientifici*, in Id., *Filosofia scozzese e fisica inglese, 1750-1880. Alle origini dello stile scientifico vittoriano* (1975), Bologna, Il Mulino, 1983, pp. 98-128; M. Ferriani, *Dugald Stewart e la filosofia della mente umana*, in A. Santucci (a cura di), *Scienza e filosofia scozzese nell'età di Hume*, Bologna, Il Mulino, 1976, pp. 236-237. Scrive Olson (p. 103): «A prima vista, potrebbe sembrare che gli scritti di Boscovich potessero avere poco interesse per i filosofi del senso comune, dal momento che Boscovich riconosceva il proprio grande debito intellettuale nei confronti di Leibniz, la cui filosofia razionalistica non aveva quasi niente in comune con l'empirismo scozzese. Per di più, c'è da tenere presente che gli scritti di Boscovich furono resi noti ai filosofi morali scozzesi grazie agli scritti di un altro loro nemico dichiarato, Joseph Priestley. Stewart, tuttavia, una volta invitato a rivolgervi l'attenzione, trovò che le concezioni di Boscovich rafforzavano le dottrine del senso comune».
- 181 R. Olson, *Stewart*, cit., p. 124 (il corsivo è di Stewart); cfr. M. Ferriani, *Dugald Stewart*, cit., p. 237.
- 182 [W. Prout], *On the relation between the specific gravities of bodies in their gaseous state and the weights of their atoms*, cit., p. 321.
- 183 *Ibid.*
- 184 E' da sottolineare come gli stessi criteri metodologici siano stati alla base delle ricerche di Avogadro, anch'egli influenzato dalla filosofia naturale di Boscovich. Sulla formazione scientifica e intellettuale di Avogadro, cfr. M. Ciardi, *L'atomo fantasma. Genesi storica dell'ipotesi di Avogadro*, cit. Sull'influenza di Boscovich in Avogadro, cfr. anche Id. *Forces et molécules: Amedeo Avogadro, l'électricité et l'hypothèse de 1811*, in «Revue d'histoire des sciences», LIV, 2001, pp. 85-97. Le convergenze fra Avogadro e Prout andrebbero indagate in maniera più approfondita. Secondo Avogadro, Prout fu l'unico in ambito britannico ad adottare la sua celebre ipotesi, formulata nel 1811, «volumi uguali di gas, alle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di particelle»: «L'idea fondamentale da me proposta, e da Ampère adottata sulla costituzione dei gas, come formati da un numero uguale di molecole integranti sotto lo stesso volume a temperatura e pressione uguale, e sulla divisibilità di questi atomi o riunioni di molecole nella formazione dei gas composti, è stata più o meno esplicitamente adottata in generale anche da molti chimici e fisici principalmente francesi. Per altra parte essa non fu abbracciata da Dalton, né generalmente dai fisici inglesi. Prout però l'ha ammessa»; A. Avogadro, *Relazione Della densità dei fluidi aeriformi colla loro costituzione* (1838), in Id. *Saggi e memorie sulla teoria atomica (1811-1838)*, a cura di M. Ciardi, Firenze, Giunti, 1995, p. 119.
- 185 Per un'analisi complessiva dell'attività scientifica di Prout, W. H. Brock, *The life and work of William Prout*, in «Medical history», IX, 1965, pp. 101-126; Id., *From Protyle to Proton: William Prout and the nature of matter*, Bristol-Boston, Hilger, 1985, pp. 1-142. È da ricordare (come spesso avviene nella storia della scienza), che il termine 'proteina' venne proposto una decina d'anni dopo la classificazione di Prout dal chimico olandese Gerrit Johannes Mulder.
- 186 L. Cerruti, *Temi di ricerca della chimica classica*, Milano, Eurobase, 1990, p. 60.
- 187 Uno studio complessivo sulla storia dell'ipotesi di Prout è quello di W. H. Brock, *From Protyle to Proton: William Prout and the nature of matter*, cit., pp. 143-225. Si veda comunque anche F. Calascibetta, *L'evoluzione delle idee di D. Mendeleev rispetto all'ipotesi di Prout, 1869-1889*, in G. Michelon (a cura di), *Atti del IV Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica (Venezia, 7-9 novembre 1991)*, Roma, Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, 1991, pp. 301-312.
- 188 B. S. Almgren, D. I. Mendeleev and Siberia, in *Mendeleev: Beyond the Periodic Table*, in «Ambix», XLV, 1998, pp. 50-66. Per un profilo biografico si veda N. Brooks, *La classificazione degli elementi*, in *Storia della scienza*, diretta da S. Petruccioli, Roma, Istituto della Enciclopedia Italiana, 10 voll., 2001-2003, vol. VII: L'Ottocento, pp. 611-620.
- 189 M. Ciardi, *San Pietroburgo, Karlsruhe, Pisa: Aleksandr Porfirievich Borodin e la chimica italiana nell'età del Risorgimento*, in M. Ciardi, F. Giudice (a cura di), *Atti del X Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica (Pavia, 22-25 ottobre 2003)*, cit., pp. 305-322. A questo contributo rimando per ulteriori indicazioni bibliografiche su Mendeleev e la chimica russa nel XIX secolo.
- 190 A. J. Rocke, *Nationalizing science: Adolphe Wurtz and the battle for French chemistry*, Cambridge Mass., The MIT Press, 2001.
- 191 Cit. in L. Cerruti, *Il luogo del 'Sunto'*, cit., p. 244.
- 192 *Ibid.*
- 193 S. A. Dianin, *Aleksandr Porfirievich Borodin. Biografia. Tutti gli scritti musicali, le lettere e i saggi scientifici del compositore*, a cura di V. Voskobochnikov, Napoli, Edizioni Scientifiche Italiane, 1994, p. 364.
- 194 D. I. Mendeleev, *Correlazione delle proprietà con il peso atomico degli elementi*, in Id., *Il sistema periodico*, a cura di S. Tagliagambe, Roma, Teknos, 1994, p. 13.
- 195 D. I. Mendeleev, *La legge periodica degli elementi chimici*, in Id., *Il sistema periodico*, cit. p. 101.

Da Paracelso a Spallanzani

196 *Ivi*, p. 116.

197 *Ivi*, p. 114.

198 *Ivi*, p. 113.

199 *Ivi*, p. 111.

200 *Ivi*, p. 112.

201 M. Planck, *La posizione della nuova fisica di fronte alla visione meccanicistica della natura* (1910), in Id., *Scienza, filosofia e religione*, a cura di F. Selvaggi, Milano, Fratelli Fabbri Editore, 1965, p. 150.

Molecole, atomi e struttura della materia: da Dalton alla meccanica quantistica¹

Leonello Paoloni

Dipartimento di Chimica Fisica
Università di Palermo

Molecole e atomi: l'ipotesi atomica da Dalton a Cannizzaro. - I contesti della scoperta della struttura molecolare. La rappresentazione della struttura molecolare. - I contesti della scoperta della struttura molecolare. Attività ottica e struttura: la stereochimica. - I contesti della scoperta della struttura molecolare. La cristallografia morfologica come accesso alla struttura molecolare. - I contesti della scoperta della struttura molecolare. Un caso esemplare: la rappresentazione del benzene 1865-1932. - La scoperta dei raggi X e la struttura della materia: 1895-1932. - Il sistema periodico: 1869-1914. - La Chimica dopo la meccanica quantistica.

Molecole e atomi: l'ipotesi atomica da Dalton a Cannizzaro

1- Introduzione

Riconoscere il modo in cui si sono storicamente posti i problemi la cui soluzione ha condotto all'attuale formulazione della dottrina chimica, è condizione necessaria per comprenderne il valore cognitivo. Questo è particolarmente vero nel caso della distinzione tra atomi e molecole. L'introduzione didattica attuale di questo tema ne banalizza il significato (in alcuni libri di testo si dice che le molecole esistono perché, con l'ausilio della moderna microscopia elettronica, è possibile vederle), cancellando il travaglio intellettuale vissuto da due generazioni di chimici nell'arco di oltre sessant'anni.

Questo articolo esaminerà il modo in cui Stanislao Cannizzaro (1826-1910) giunse al risultato nel 'Corso di filosofia chimica' che svolse nell'università di Genova a partire dall'anno scolastico 1857-58. La ricostruzione storica di tale percorso intellettuale, esposta sommariamente nel *Sunto* del corso, fu ampiamente sviluppata in una analisi che egli pubblicò tredici anni dopo nel primo volume della *Gazzetta Chimica Italiana* (1871) sotto il titolo «Notizie storiche e considerazioni sull'applicazione della teoria atomica alla chimica e sui sistemi di formule esprimenti la costituzione dei composti».

Cannizzaro prende le mosse dalle ricerche di Jöns Jakob Berzelius (1779-1848), spiegando come esse si inserivano nel quadro delineato dai risultati acquisiti nello studio quantitativo delle sostanze saline fatto dal suo compatriota Tobern Bergman (1735-1784) e dai tedeschi Carl Friedrich Wenzel (1740-1793), e Jeremias Benjamin Richter (1762-1807). Punto di partenza del lavoro di Berzelius fu lo studio analitico delle trasformazioni dei sali per determinare i rapporti quantitativi della combinazione tra acido e base. Solo dopo aver acquisito e confermato con proprie ricerche i risultati di Richter egli conobbe le proposte teoriche che John Dalton (1766-1844) aveva letto a partire dal 1802 alla *Literary and Philosophical Society of Manchester*, e che cominciarono ad essere pubblicate nel 1804-1805.

La loro prima divulgazione avvenne tuttavia per opera di un collega ed amico di Dalton, il chimico Thomas Thomson (1873-1852), che ne era stato informato durante una conversazione e attraverso un breve appunto, il 26 ottobre 1804. Infatti Dalton si occupava propriamente di meteorologia, ed era uno studioso della composizione dell'atmosfera e delle trasformazioni che si accompagnano ai processi di condensazione del vapore d'acqua che in essa avvengono. La teoria atomica da lui proposta emerge perciò dal lavoro di uno studioso che padroneggia i procedimenti di misura dei gas (volumi, pesi, densità) ed i metodi chimici necessari per produrli e riconoscerli.

2 - L'ipotesi atomica di Dalton

Prima di addentrarci nella ricostruzione storica fatta da Cannizzaro è opportuno fare un sommario esame dei risultati di Dalton che precedono la pubblicazione del suo *New System of Chemical Philosophy* nel 1808, [notiamo incidentalmente che questo è lo stesso anno in cui Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) legge a Parigi la sua memoria sulle combinazioni delle sostanze gassose, che esamineremo più avanti].

¹- Nota della redazione. Il testo che segue è, con poche modifiche relative al quadro di presentazione, quello relativo a otto lezioni tenute dall'autore in occasione della prima scuola estiva "Fondamenti metodologici ed epistemologici, storia e didattica della Chimica" (Pisa 24/6 - 5/7 1996). Il volume degli atti della scuola era esaurito da molto tempo, per cui è stata considerata opportuna la riproposta in questo numero speciale di CnS. Ringraziamo sentitamente l'autore per averci permesso la riproduzione.

Molecole e atomi: l'ipotesi atomica da Dalton a Cannizzaro

La memoria «Experimental enquiry into the proportion of the several gases or elastic fluids, constituting the atmosphere», letta il 12 novembre 1802 e pubblicata nel 1805, conduce a due tabelle che vale la pena di riportare per la loro significatività:

1. Tabella dei pesi [pressioni parziali] dei diversi gas componenti l'atmosfera

Gas azotico	Pollici di mercurio	23.26	mm	591
Gas ossigeno	“	6.18	“	157
Vapore acqueo	“	.44	“	11.5
Acido carbonico gas	“	<u>.02</u>	“	<u>0.5</u>
Totale	“	30.00	“	759.7

2. Tabella dei pesi proporzionali dei diversi gas in un dato volume di aria atmosferica, misurata alla superficie terrestre

Gas azotico	%	75.55
Gas ossigeno	“	23.32
Vapore acqueo	“	1.03*
Acido carbonico gas	“	<u>.10</u>
Totale	“	100.00

*La proporzione va intesa come variabile da luogo a luogo: gli altri sono costanti o quasi

La memoria «On the absorption of gases by water and other liquids», letta il 21 ottobre 1803 e pubblicata anch'essa nel 1805, è intesa a verificare i risultati degli esperimenti riferiti da William Charles Henry (ca 1774-1836) nelle *Philosophical Transactions of the Royal Society* (1803). Dopo aver riferito i risultati Dalton espone la propria teoria «sull'assorbimento dei gas da parte dell'acqua, ecc.» in una successione di punti dei quali riportiamo alcuni, di maggiore interesse per il nostro tema:

«1. Tutti i gas che entrano nell'acqua e negli altri liquidi per effetto della pressione, e che dopo la rimozione di tale pressione vengono di nuovo completamente liberati, sono mescolati *meccanicamente* con il liquido, e non combinati con esso *chimicamente*.»

«2. I gas così mescolati all'acqua, ecc., mantengono identica la loro elasticità o potere repulsivo tra le loro proprie particelle, sia nell'acqua che fuori di essa, avendo l'acqua presente nessun'altra influenza su di esse rispetto a quella che vi ha il vuoto.»

Dopo l'esposizione degli altri punti in cui articola la teoria, nell'ultimo Dalton pone il problema interpretativo in questi termini:

«8. La maggiore difficoltà che l'ipotesi meccanica deve affrontare proviene dal fatto che i diversi gas obbediscono a diverse leggi. Perché l'acqua non accetta una identica quantità [*bulk*] di ogni gas? Io ho debitamente considerato questa domanda, e per quanto non sia ancora riuscito ad esserne completamente soddisfatto, mi sono persuaso che la circostanza **dipende dal peso delle particelle ultime** dei diversi gas: quelli le cui particelle sono le più leggere e isolate, sono le meno assorbibili, le altre lo sono di più per come crescono in peso e complessità*.»

Ed annota:

*«Esperimenti successivi rendono questa ipotesi meno probabile.»

Il testo originale continua poi così:

«Una indagine sui pesi relativi delle particelle ultime dei corpi è, per quanto io sappia, del tutto nuova: ultimamente ho continuato questa indagine con notevole successo. Il fondamento di essa non può essere discusso in questa memoria; ma darò qui i risultati come sembrano stabiliti dai miei esperimenti:

Tabella dei pesi relativi delle particelle ultime dei corpi gassosi e diversi

Idrogeno	1
Azoto	4.2
Carbonio	4.3
Ammoniaca	5.2
Ossigeno	5.5
Acqua	6.5
Gas nitroso	9.3
Ossido di carbonio gas	9.8
Ossido nitroso	13.7
Zolfo	14.4
Acido carbonico	15.3
Acido solforoso	19.9
Acido solforico	25.4
.....»	

Questi numeri ovviamente furono modificati dalle ricerche successive di Dalton, e la concezione in essi espressa diventò più precisa. Ciò avvenne nel già citato suo libro del 1808, *A New System of Chemical Philosophy*, dal quale riferiamo i punti essenziali:

«La quantità di calore che appartiene alle particelle ultime di tutti i fluidi elastici deve essere la stessa sotto le medesime condizioni di temperatura e pressione»

«Con i termini dimensione [*size*] o volume di una particella ultima, qui intendo lo spazio che essa occupa nello stato di fluido elastico puro; in questo senso *bulk* della particella significa il *bulk* del suo nucleo impenetrabile insieme con quello dell'atmosfera di calore che la circonda.»

«Ogni specie di fluido elastico puro è fatta di particelle globulari, tutte delle stessa dimensione; ma non ci sono due specie di gas che siano eguali nella dimensione delle particelle, a parità delle condizioni di temperatura e pressione.»

«Un grande scopo di questo lavoro è mostrare l'importanza ed il vantaggio di stabilire il **peso relativo delle particelle ultime** dei corpi sia semplici che composti, il numero di **particelle semplici elementari** che costituiscono una **particella composta**, ed il numero di **particelle meno composte** che entrano nella formazione di una **particella più composta.**»

Un commento mi sembra qui necessario per evidenziare la difficoltà incontrata da Dalton nel precisare i livelli del passaggio dalla semplicità alla complessità combinatoria. Ricordando le osservazioni di Condillac citate da Lavoisier, possiamo facilmente vedere che al linguaggio impreciso fa riscontro una carente conoscenza delle modalità di combinazione che regolano la transizione dalle **particelle ultime** alle **particelle più composte**. Vedremo più avanti che la medesima difficoltà caratterizzò il linguaggio che usarono Avogadro e Ampère per enunciare l'ipotesi interpretativa della composizione delle particelle costituenti una sostanza gassosa.

Riprendiamo il discorso di Dalton, il cui testo continua nel modo seguente:

«Se vi sono due corpi [*bodies*] A e B che sono capaci di combinarsi, l'ordine in cui la combinazione può aver luogo, a partire dalla più semplice, è il seguente:

Molecole e atomi: l'ipotesi atomica da Dalton a Cannizzaro

- 1 atomo di A + 1 atomo di B = 1 atomo di C, binario
- 1 atomo di A + 2 atomi di B = 1 atomo di D, ternario
- 2 atomi di A + 1 atomo di B = 1 atomo di E, ternario
- 1 atomo di A + 3 atomi di B = 1 atomo di F, quaternario
- 3 atomi di A + 1 atomo di B = 1 atomo di G, quaternario
- ecc. ecc.

In tutte le nostre ricerche concernenti la sintesi chimica possono essere adottate come guida le seguenti regole generali:

1. Quando da due corpi è possibile ottenere soltanto una combinazione, si deve presumere che essa sia *binaria*, salvo evidenza di una ragione contraria.
2. Quando vengano ottenute due combinazioni, si deve presumere che esse siano una *binaria* ed una *ternaria*.
3. Quando vengano ottenute tre combinazioni, possiamo aspettarci che una sia *binaria* e le altre due *ternarie*.
..... »

Seguendo questo tipo di ragionamento Dalton riconobbe 20 «*chemical elements or ultimate particles*», che nelle successive edizioni dell'opera salirono fino a 36. Per ciascuno di essi propose dei simboli (figura 1) nei quali alcuni elementi sono caratterizzati dalla lettera iniziale del nome (inglese) racchiusa in un cerchio: **I** per Iron, **Z** per Zinc, **C** per Copper, **L** per Lead, **S** per Silver, ecc., ed indicò il loro peso relativamente all'idrogeno fatto eguale ad 1. A titolo esemplificativo vengono riferiti i seguenti:

idrogeno	1	soda	28
azoto	5	potassa	42
carbonio	5	ferro	38
ossigeno	7	rame	56
fosforo	9	argento	100
zolfo	13	mercurio	167

Sulla loro combinazione per dare differenti composti valgano, a titolo di esempio, i seguenti:

- «Un atomo di acqua o vapore, composto da un atomo di ossigeno ed uno di idrogeno tenuti in contatto fisico da una forte affinità, e supposti essere circondati da una comune atmosfera di calore; peso relativo = 8
- «Un atomo di ammoniaca, composto da un atomo di azoto ed uno di idrogeno; peso relativo = 6
- «Un atomo di acido nitrico, composto da un atomo di azoto e due atomi di ossigeno, peso relativo=19
- «Un atomo di ossido di carbonio, un atomo di carbonio e uno di ossigeno, peso relativo =12
- «Un atomo di acido carbonico, un atomo di carbonio e due di ossigeno; peso relativo = 19
- «Un atomo di alcool, tre di carbonio ed uno di idrogeno, peso relativo = 16
- «Un atomo di nitrato di ammoniaca, un atomo di acido nitrico + uno di ammoniaca + uno di acqua,
peso relativo = 33
- «Un atomo di zucchero, 1 atomo di alcool + 1 di acido carbonico, peso relativo = 35»

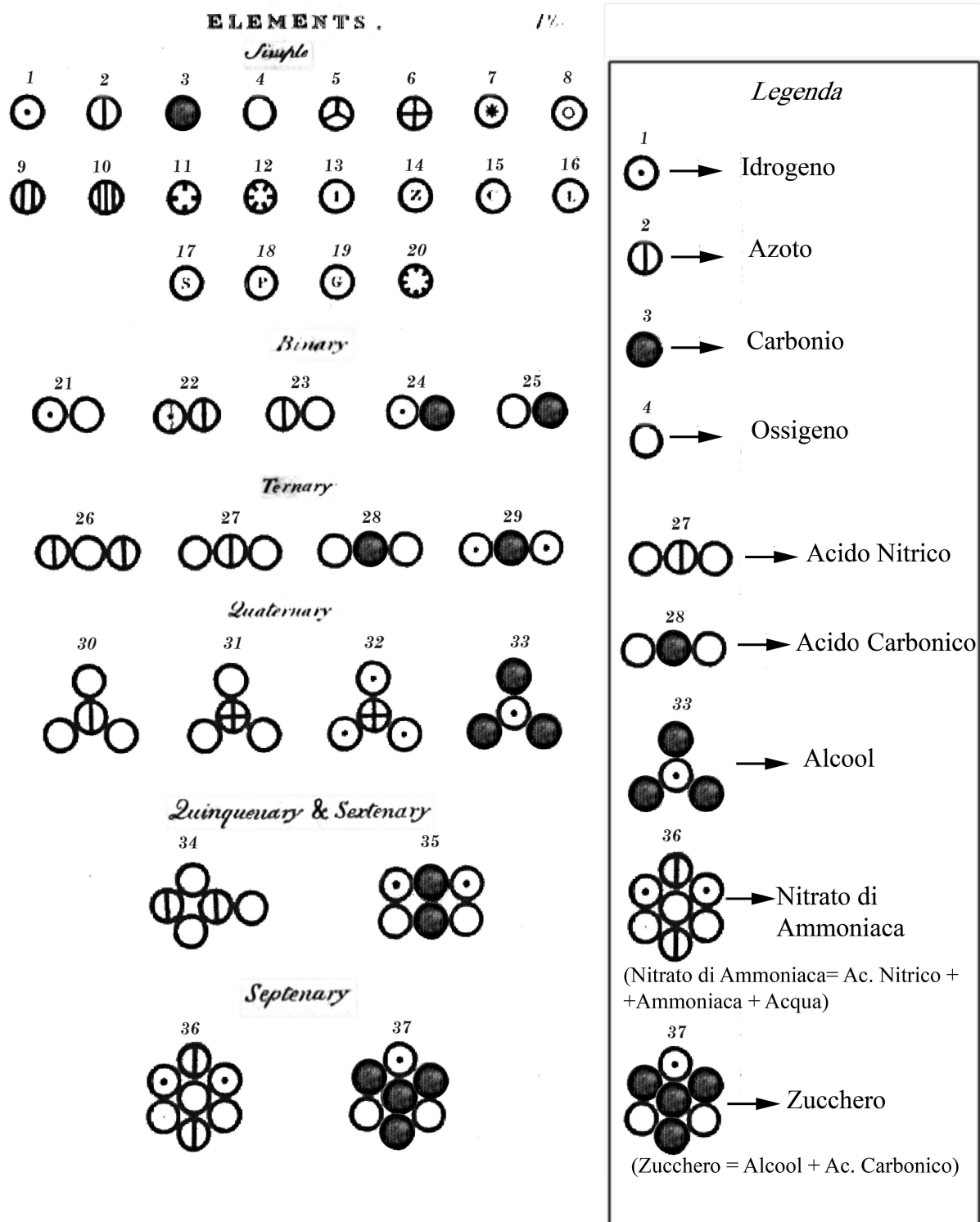


Fig. 1 - I simboli degli elementi e dei loro composti nella presentazione di J. Dalton.
 Dal trattato *A New System of Chemical Philosophy*, Manchester 1808, p.219.
 [Alembic Club Reprints, No.2, p. 32]

Molecole e atomi: l'ipotesi atomica da Dalton a Cannizzaro

Anche questi composti trovano una rappresentazione simbolica, figura 1, attraverso quella degli atomi semplici. Il progressivo aumento del livello di complessità provoca le difficoltà di linguaggio. Nitrato di ammoniaca e zucchero sono **atomi settenari**; ambedue si formano per combinazione di tre atomi binari o ternari: acido nitrico, ammoniaca, acido carbonico, acqua ed alcool sono atomi **meno complessi** degli atomi del nitrato di ammoniaca o dello zucchero. L'origine della difficoltà sta nel fatto che un determinato composto è **conosciuto** in base al processo di combinazione dagli 'atomi' delle sostanze dalle quali si forma (nitrato di ammoniaca), oppure in base al processo di decomposizione (dello zucchero) in sostanze i cui 'atomi' sono meno complessi: tale processo deve necessariamente essere incorporato nella **rappresentazione** chimica della sostanza composta.

Per comprendere tutto lo sviluppo successivo del pensiero chimico dobbiamo tenere sempre presente questo legame tra **conoscenza** e **rappresentazione** degli oggetti, legame peculiare tra la dottrina e la realtà dei corpi che i chimici indagano.

3. Le «Notizie storiche» di Cannizzaro su Berzelius, Wollaston e Gay-Lussac

Possiamo ora passare ad esaminare direttamente lo scritto storico di Cannizzaro che racconta come egli lesse il lavoro di Berzelius.

[I passi citati, qui di seguito e nei paragrafi successivi, sono tratti dal primo volume (1871) della *Gazzetta Chimica Italiana*; la pagina è indicata al termine di ciascuna citazione]

«Berzelius, negli anni in cui si precisava l'indirizzo dei suoi studj e si ordinavano le sue idee, assisteva e prendea parte diretta alla conferma del sistema di Lavoisier, il quale perciò si radicò fortemente nella sua intelligenza e divenne la trama a cui tutte le altre cognizioni si vennero intessendo. ... Per molti anni fece grandi sforzi per dimostrare l'esistenza dell'ossigeno nell'ammoniaca e nell'acido muriatico; e quando fu costretto a rendersi all'evidenza dei fatti, prese ogni precauzione perché la composizione dell'acido cloridrico e dei cloruri non venisse a guastare l'armonia dell'edificio inalzato da Lavoisier. Fece perciò degli idracidi e dei sali aloidi una famiglia a parte. ... Parve a lui cosa assurda che si cercassero analogie tra composti binari di 1° ordine con quelli ternari di 2° ordine. ...

Come ossidi combinansi con ossidi formando i sali, così, egli disse, i solfati coi solfati formano sali doppi, composti di 3° ordine. ... Estese poi la costituzione dualistica degli ossi-sali ai solfo-sali; i quali invero fornirono molti dati in appoggio alla teoria dualistica addizionale [cioè formazione per addizioni successive di due componenti], ancor meglio dei composti corrispondenti dell'ossigeno. Questo sistema dualistico addizionale fu nella sua mente poi rassodato dalla teoria elettrochimica» (p.4)

Nelle pagine successive Cannizzaro documenta queste sue valutazioni con ampie citazioni dagli scritti di Berzelius, e riconosce un altro contributo importante, quello di William Hyde Wollaston (1766-1828), che nel 1814 pubblica una sua *Scala sinottica degli equivalenti chimici*.

«Volendo dare la più semplice spiegazione alla legge di Berzelius, cioè che nei sali l'ossigeno delle basi è l'unità della quale l'ossigeno degli acidi è multiplo intero, considerò gli atomi di quelle basi di cui tenne conto come contenenti un sol atomo di ossigeno e gli atomi degli acidi più interi atomi di ossigeno; la quantità di radicale combustibile (metallo o non) esistente in un atomo di base o di acido riguardò come un solo atomo elementare, salvo il caso dell'ossido mercurioso e forse del rameoso nei quali fu costretto ad ammettere 2 atomi di metallo per 1 di ossigeno. ... (p.23)

Il peso dell'atomo composto di un sale si faceva uguale alla somma dei pesi degli atomi dell'acido e della base e perciò degli elementi contenuti nell'uno e nell'altro. ... Trasformando un sale in un altro e determinando sperimentalmente il rapporto fra i pesi del primo e del secondo, si aveva il rapporto fra i pesi dei loro atomi, per cui dato il valore numerico dell'uno si deduceva quello dell'altro (riferito s'intende alla stessa unità).

Quest'ultima via fu quella che di preferenza seguì il Wollaston nel calcolare la tavole dei pesi atomici ch'egli disse equivalenti.» (p.24)

Questa è l'origine del termine **equivalente** che ancor oggi noi usiamo. Cannizzaro esemplifica il procedimento adottato da Wollaston in un caso semplice che può essere utile riepilogare.

«*Convenuto* di chiamar 10 il peso atomico dell'atomo di ossigeno; *ammesso* che l'atomo dell'acido carbonico contiene due atomi di ossigeno, avuto dall'esperienza che il peso dell'ossigeno sta a quello del carbonio come 20:7,54 ; il peso dell'atomo composto di questo acido è $20+7,54 = 27,54$.

Ammesso poi che il carbonato di calce contiene un atomo di acido ed uno di calce e trovato coll'esperienza che 47,54 di acido carbonico son combinati a 35,46 di calce, quest'ultima cifra esprime il peso atomico di questa base.

Ammesso poi che la calce contiene un atomo di ossigeno ed uno di calcio, si ebbe il peso atomico di quest'ultimo metallo: $35,46 - 10 = 25,46$.

Il peso dell'atomo composto del carbonato di calce doveva essere la somma dei pesi atomici degli atomi componenti cioè:

$$35,46 + 27,54 = 63,00 = 10 + 20 + 25,46 + 7,54$$

.... trovato coll'esperienza che 63 (peso di un atomo) di carbonato di calce sciolto nell'acido muriatico dettero 69,56 di muriato di calce (*cloruro di calcio*), assegnò tale cifra per peso atomico di quest'ultimo sale; sottraendo poi da tale cifra il peso atomico del calcio 25,46, la differenza 44,1 doveva rappresentare il peso dell'atomo di cloro... Così il Wollaston collocò nella sua tavola dei pesi atomici il muriato di calce e poi gli altri muriati "senza entrare - son sue parole - in alcuna discussione sulla loro natura semplice o composta sulla quale sin ora non vi è alcun argomento che sia concludente".» (p.25)

Dopo una dettagliata analisi delle conseguenze di questo procedimento e dell'uso che ne aveva fatto Berzelius, Cannizzaro così commenta:

« Non avendo egli potuto scoprire un unico punto di partenza fisso per determinare il numero di atomi nei composti, dovette riunire una folla di considerazioni indirette ed adottare quella conclusione che con tutte alla volta si accordasse, e tra queste dovette comprendere spesso alcune congetture sui limiti del numero di atomi che si combinano e sul nesso di tal numero colle proprietà dei composti» (pp.222-223)

A questo stato di cose che derivava direttamente, come concetti e come linguaggio, dalla formulazione di Dalton, si sovrapponeva una difficoltà inerente al raffronto tra deduzioni riferibili alle misure ponderali (studio dei solidi) e quelle riferibili alle misure volumetriche (studio delle combinazioni allo stato gassoso). Osserva Cannizzaro:

«Giungeva a Berzelius quasi contemporaneamente la notizia della teoria atomistica di Dalton e quella della legge dei volumi scoperta da Gay-Lussac nella memoria *sulla combinazione delle sostanze gassose le une con le altre* ...:"Ho fatto vedere in questa memoria che le combinazioni della sostanze gassose, le une con le altre, si fanno sempre nei rapporti più semplici e tali che rappresentando il volume dell'uno per l'unità, l'altro è 1 o 2 o al più 3. Questi rapporti di volume non si osservano con le sostanze liquide... Le contrazioni apparenti di volume che provano i gas combinandosi hanno anche rapporti semplici col volume dell'uno di loro e questa proprietà è ancora particolare delle sostanze gassose."»

Cannizzaro passa ad esporre le difficoltà che questo pose a Dalton, il quale non trovò di meglio che mettere in dubbio la fondatezza sperimentale del risultato di Gay-Lussac, e ricorda come venne rimproverato per questo suo atteggiamento dallo stesso Berzelius che nel 1814 gli scrisse in proposito una lettera in cui dice: «Io penso che vi sono parti della vostra teoria atomica le quali richiedono qualche piccola modificazione...»

Il punto di vista di Berzelius sull'argomento era di fondere la teoria corpuscolare (di Dalton) colla teoria dei volumi (di Gay-Lussac):

«Le due teorie non formano che una e non differiscono che in quanto alla forma di aggregazione degli elementi e per le parole atomi e volumi.» (p.300)

A questo punto della sua ricostruzione storica Cannizzaro pone con grande lucidità i termini della questione, anche per consentire al lettore oramai lontano dalla vicenda di orientarsi nel groviglio delle opinioni espresse sull'argomento. Ecco le sue parole:

«In faccia al fatto del volume del composto doppio del volume di uno o di ciascuno dei componenti, non poteano più ammettersi nello stesso tempo le due cose seguenti:

1° che gli atomi fisici (molecole) si riuniscano sempre interi per formare l'atomo del composto;

2° che gli atomi tanto dei corpi semplici che dei composti allo stato aeriforme in eguali condizioni occupano eguali volumi.

Era pur giocoforza appigliarsi ad uno dei seguenti partiti:

1° o rinunciare del tutto all'idea dell'egual numero di molecole in eguali volumi;

2° o rinunciare all'idea delle molecole dei componenti che si justapongono intere per formare quelle dei composti, cioè dell'identità degli atomi fisici e chimici, ed ammettere invece che alcuni atomi fisici si dividono nel combinarsi ad altri;

Molecole e atomi: l'ipotesi atomica da Dalton a Cannizzaro

3° o ammettere che l'ipotesi di egual numero di atomi-molecole in eguali volumi gassosi era soltanto applicabile ai corpi semplici e non ai composti.

Dalton...fu costretto ad appigliarsi al primo partito.

Avogadro ed Ampère si appigliarono invece al secondo.

Il Berzelius ... si appigliò al terzo partito.» (pp.300-301)

Cannizzaro così preannuncia come fu enunciata la scelta corretta:

«Fu soltanto dopo essere stata scossa la fede nel dualismo addizionale e dopo che si poté metter d'accordo la teoria atomico chimica con quella della divisibilità delle molecole dei corpi semplici, che l'idea di Avogadro e di Ampère poté introdursi nella chimica, e darvi buoni frutti.» (p.301)

4. La proposta di Avogadro e quella di Ampère

Amedeo Avogadro (1776-1856) pubblicò un «Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon les quelles elles entrent dans les combinaisons.» sul volume 73 (1811) del *Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire naturelle et des Arts* (par J.C. de La Métherie). Dopo aver ricordato l'enunciato della legge di Gay-Lussac, Avogadro scriveva:

«... les rapports des quantités de substances dans les combinaisons ne paraissent pouvoir dépendre que du nombre relatif des molécules qui se combinent et de celui des **molécules composées** qui en résultent. Il faut donc admettre qu'il y a aussi des rapports très simples entre les volumes des substances gazeuses et les nombres des **molécules simples** ou **composées** qui les forme. L'hypothèse qui se présente la première à cet égard, et qui paraît même la seule admissible est de supposer que le nombre des **molécules intégrantes** dans les gaz quelconques est toujours le même a volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes...»

[il testo è citato in originale perché la traduzione non consentirebbe di evidenziare la difficoltà linguistica, parole in neretto, incontrata da Avogadro per qualificare i diversi livelli di complessità combinatoria]

Esaminate le ipotesi fatte da Dalton, Avogadro passa a considerare le conseguenze dell'ipotesi sopradetta, 'numero delle molecole proporzionale al volume':

«Partendo da questa ipotesi, si vede che si dispone di un mezzo per determinare assai facilmente le masse relative delle molecole dei corpi che è possibile ottenere allo stato gassoso, ed il numero relativo di queste molecole nelle combinazioni; poiché i rapporti tra le masse delle molecole sono allora gli stessi che tra le rispettive densità dei diversi gas, a eguale temperatura e pressione, ed il numero relativo delle molecole in una combinazione è dato immediatamente dal rapporto dei volumi di gas che la formano.

Per esempio, i numeri 1,10359 e 0,07321 esprimono la densità dell'ossigeno e dell'idrogeno quando sia presa come unità quella dell'aria, ed il rapporto tra i due numeri ... esprimerà il rapporto delle masse dello loro molecole. Così la massa della molecola di ossigeno sarà circa 15 volte quella della molecola di idrogeno... D'altro lato, poiché si sa che il rapporto dei volumi dell'idrogeno e dell'ossigeno nella formazione dell'acqua è 2 a 1, ne segue che l'acqua risulta dalla dall'unione di ciascuna molecola di ossigeno con due molecole di idrogeno. ...»

Naturalmente Avogadro doveva risolvere la difficoltà che avevano incontrato Dalton e Berzelius, e per farlo propose l'ipotesi aggiuntiva:

«... si deve supporre che le **molecole costituenti** di qualunque gas semplice ... non sono formate da una sola **molecola elementare**, ma risultano da un certo numero di queste molecole riunite in una sola per attrazione, e che quando le molecole di un'altra sostanza debbono congiungersi ad esse per formare delle **molecole composte**, la **molecola integrante** che dovrebbe risultarne si divida in due o più parti o **molecole integranti** composte da metà, da un quarto, ecc., del numero di **molecole elementari** di cui era formata la **molecola costituente** della prima sostanza, combinata con la metà, il quarto ecc., del numero di **molecole costituenti** dell'altra sostanza, che dovrebbe combinarsi con la **molecola totale**, ovvero, il che è la stessa cosa, con un numero a questo eguale di **mezze molecole**, **quarti di molecole**, ecc., di questa seconda sostanza; in modo che il numero delle **molecole integranti** del composto diventa doppio, quadruplo, ecc., tale come è necessario per soddisfare al volume del gas che ne risulta.»

Avogadro quindi aggiunse questa ulteriore spiegazione:

«Così la **molecola integrante** dell'acqua, per esempio sarà composta da una **mezza molecola** di ossigeno con

una molecola di idrogeno, oppure, il che è la stessa cosa, due **mezze-molecole** di idrogeno.»

Una trascrizione nel linguaggio di oggi può essere fatta con la seguente “traduzione”:

molecole integranti = molecole delle sostanze composte
molecole costituenti = molecole delle sostanze semplici
molecole elementari = ulteriore livello di scomposizione molecolare

Avogadro si diffonde ad illustrare l'applicazione della proposta a diversi casi di reazioni gassose: ossido di azoto [N₂O], gas nitroso [NO], acidi solforoso e solforico [SO₂ e SO₃], acido muriatico [HCl] e gas ossimuriatico [cloro]. I valori numerici che adotta sono quelli dei risultati sperimentali disponibili dalle memorie di Dalton, Gay-Lussac ed altri, e trova «molti punti d'accordo ... con i risultati di Dalton, pur essendo partito da un principio generale...». E conclude in questi termini:

«Questo accordo deporrebbe a favore della nostra ipotesi, che in fondo altro non è che il sistema di Dalton, munito di un nuovo strumento di precisione mediante il legame che abbiamo stabilito con il fatto generale rilevato da Gay-Lussac»

La memoria di André-Marie Ampère (1775-1836) ha per obiettivo di stabilire una relazione tra la composizione di una sostanza ed il suo abito cristallino (tema che ritorna in molte delle vie tentate per risolvere il problema della forma e composizione delle molecole, durante tutto il secolo XIX e sul quale avremo occasione di tornare). La forma della memoria è una lettera a Claude Louis Berthollet (1748-1822), direttore degli *Annales de Chimie et de Physique*, pubblicata nel volume 90 (1814) con il titolo seguente:

«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 les dispositions respectives des molécules dont leurs parties integrantes sont composées.»

La spiegazione delle proprietà dei corpi e dei vari fenomeni cui essi danno luogo, dalla loro solidità alla trasparenza alla luce, va cercata

«... nella maniera in cui le molecole si collocano le une rispetto alle altre per formare quella che io chiamo “una particella” [une **particule**]. In base a questa nozione, si deve considerare una **particella** come l'assemblaggio di un numero determinato di **molecole** in una situazione definita che racchiude tra loro uno spazio incomparabilmente più grande del volume delle molecole.»

Per riempire lo spazio con forme geometriche congruenti e tra loro identiche, il poliedro più semplice è il tetraedro. Il numero minimo di **molecole**, supposte sferiche, da aggregare è perciò di 4. Fatte queste premesse, possiamo leggere l'enunciato di Ampère:

«... a pressioni e temperature eguali, le particelle di tutti i gas, sia semplici che composti, sono collocate alla medesima distanza le una dalle altre, e in questa ipotesi il numero delle particelle è proporzionale al volume del gas.»

In questo punto del testo Ampère pone a pie' di pagina una nota dove è detto testualmente:

«Depuis la rédaction de mon Mémoire, j'ai appris que M. Avogadro [*sic*] avait fait cette dernière idée la base d'un travail sur les proportions des éléments dans les combinaisons chimiques.»
 [È lecito dubitare che Ampère, dopo aver letto la memoria di Avogadro, si sia reso conto che poteva usare la medesima ipotesi come base per gli scopi assai più generali della propria ricerca]

L'applicazione dell'ipotesi alle combinazioni in fase gassosa è fatta in modo molto sbrigativo, senza l'ingombro dei dettagli numerici che appesantivano la memoria di Avogadro. L'esempio dell'acqua è ridotto a poche parole:

«... contenendo il vapore d'acqua, secondo le belle esperienze di Gay-Lussac, un volume uguale di idrogeno e la metà del suo volume di ossigeno, una delle sue **particelle** sarà composta da una **particella intera** di idrogeno e dalla **metà di una particella** d'ossigeno; ...»

Le ricerche delle ragioni per cui queste spiegazioni furono ampiamente discusse e criticate, e furono spesso rifiutate per oltre mezzo secolo è stata oggetto di studi storici che tralasciamo in questa sede e per i quali rimandiamo alla bibliografia.

5. I calori specifici e l'isomorfismo

Vi sono ancora due capitoli importanti di questa vicenda che occorre ricordare: quello dei calori atomici e quello dell'isomorfismo.

Pierre Louis Dulong (1785-1838) e Alexis Thérèse Petit (1791-1820) pubblicarono nel 1819 sugli *Annales de Chimie et de Physique* una lunga memoria con i risultati di accurate misure di calore specifico condotte sui «corpi semplici allo stato solido».

Dai loro dati, citati ampiamente da Cannizzaro, ho stralciato alcuni esempi:

	calorici specifici (acqua = 1)	pesi degli atomi (ossigeno = 1)	prodotto dei pesi pei calorici specifici
Bismuto	0,0288	13,30	0,3830
Piombo	0,0293	12,95	0,3794
Stagno	0,0514	7,35	0,3779
Argento	0,0557	6,75	0,3759
Tellurio	0,0912	4,03	0,3675
Rame	0,0949	3,957	0,3755
Ferro	0,1100	3,392	0,3731
Solfo	0,1880	2,011	0,3780

Cannizzaro riferisce come Dulong e Petit commentarono il risultato:

«La sola ispezione di tali numeri dà luogo ad un ravvicinamento troppo notevole per la sua semplicità per non riconoscervi immediatamente l'esistenza di una legge fisica suscettibile di essere generalizzata ed estesa a tutte le sostanze elementari. Il numero e la diversità delle sostanze sulle quali abbiamo operato non permettendo di considerare fortuita la relazione sopra indicata, ci autorizzano a concludere la seguente legge:

Gli atomi di tutti i corpi semplici hanno esattamente la stessa capacità per il calore.» (pp.394-395)

A fronte a questo risultato Cannizzaro fa il seguente commento:

«Il Berzelius nel render conto della memoria di Petit e Dulong fece qua e là qualche osservazione sui pesi atomici attribuiti all'uno o all'altro metallo, ma non mostrò in generale una grande resistenza a mutare le basi di questa parte del suo sistema ch' egli più di ogni altro credeva poco solide, ed adottare pei metalli pesi atomici che corrispondessero alla legge dei calorici specifici, *purché fossero confermati da altri dati chimici*. E questi dati furono poco dopo forniti dall'isomorfismo come si vedrà da ciò che siegue.» (p.397)

«Nulla ha tanto contribuito a confermare la teoria atomica ed a compire il sistema di Berzelius quanto i lavori di Mitscherlich *sulla relazione tra la forma cristallina e le proporzioni chimiche ...* » (p.567)

Le prospettive aperte dallo studio dello stato cristallino della materia apparivano molto promettenti anche a Cannizzaro. In una nota posta a commento del testo di Wollaston (1808) sopra citato, dopo aver ricordato che «Berzelius richiamava l'attenzione dei chimici sullo studio dei fatti che condussero alla scoperta dell'isomorfismo e dei rapporti tra i volumi atomici», Cannizzaro aggiunge (1871) la propria aspettativa: «che condurranno forse tra non guari ad una teoria che connette la costituzione atomica alla forma cristallina di ogni composto» (p.221)

L'ipotesi formulata da Eilhard Mitscherlich (1794-1863) ed argomentata in una serie di tre comunicazioni accademiche, pubblicate in varie sedi tra il 1819 e il 1821, è così espressa da Cannizzaro:

«Il Mitscherlich era convinto... che dovesse ammettersi che sostanze diverse potessero prendere la stessa forma cristallina, essere *isomorfe*, avere cioè la medesima forma primitiva, quand'anche questa fosse diversa dal cubo, e che ciò avvenisse quando fossero formate dallo stesso numero di atomi similmente disposti. ... Egli si accinse a dimostrare ciò da un lato raccogliendo e riesaminando i fatti noti e dall'altro facendo nuove esperienze dirette al fine di verificare questa idea.» (p.568)

Partendo dalle ricerche di Berzelius, le quali «hanno dimostrato che gli acidi del fosforo e dell'arsenico sono di una composizione analoga, e che nelle loro combinazione colle basi seguono una medesima legge» dopo aver

esaminato le loro forme cristalline, ed aver esteso le osservazioni ad una varietà di sostanze cristallizzate aventi tra loro simile relazioni chimiche, Mitscherlich concludeva: «*non solamente la forma primitiva ma anche tutte le varietà si somigliano talmente nella grandezza e numero delle facce e nel valore dei loro angoli che è del tutto impossibile scoprirvi una differenza neppure nei caratteri che pajono essere accidentali.*» (p.571)

Cannizzaro esamina assai diffusamente il modo in cui questo complesso di risultati fu incorporato da Berzelius nella propria teorizzazione, e conclude:

«Il sistema dei pesi atomici degli elementi e delle formule dei composti adottati da Berzelius dopo il 1828, posando tuttavia sulla base da lui creduta incrollabile del dualismo additivo elettrochimico, mirava a conciliare tutte le analogie chimiche coi dati forniti dall'isomorfismo e dai calorici specifici.» (p.582)

Una rassegna storica sui risultati fin qui considerati, analoga a quella di Cannizzaro, era stata fatta trentacinque anni prima da Jean Baptiste Dumas (1800-1884) in una serie di undici *Leçons de philosophie chimique* tenute tra il 16 aprile ed il 25 giugno 1836 al *Collège de France*. Considerato che egli è ricordato per il più accurato metodo di misura della densità di vapore, uno dei cardini del procedimento proposto da Cannizzaro per la determinazione dei pesi atomici, mi sembra utile, e per certi versi necessario, mettere in evidenza la valutazione che Dumas fece in tale occasione sia del modo di utilizzare la densità di vapore, sia della teoria atomica nel suo complesso.

Nella settima lezione, concluso l'esame delle interpretazioni date ai risultati di Gay-Lussac e alla legge di Dulong e Petit, Dumas commenta:

«Ammettendo che la chimica abbia qualche mezzo per definire i pesi atomici, si può dire che prendendo volumi eguali di gas, si ha talvolta lo stesso numero di atomi chimici, talvolta il doppio o il triplo di tale numero, mai di meno. Di conseguenza non si può evitare di convenire che la considerazione dei gas non ci fa conoscere nulla di assoluto su tale argomento. ... Sarebbe meglio cercare basi certe per sostenere teorie più solide... Sarà più utile e razionale impegnarsi a determinare le densità di vapore ancora ignote con i metodi che abbiamo, quando sono applicabili, oppure di immaginare nuovi metodi per quei casi in cui essi sono inapplicabili; poiché, benché in apparenza meno utili, esse tuttavia ci fanno conoscere leggi di condensazione di grande interesse.»

Ed alla conclusione della stessa lezione, dopo aver discusso le interpretazioni dei risultati di Mitscherlich, dichiara:

«Le mia convinzione è che gli equivalenti dei chimici, quelli di Wenzel, di Mitscherlich, quelli che noi chiamiamo *atomi*, altro non sono che dei gruppi molecolari. Se io ne avessi la padronanza, cancellerei la parola *atomo* dalla scienza, persuaso che essa va oltre l'esperienza; e mai in chimica noi dobbiamo andare oltre l'esperienza.»

6. La soluzione di Cannizzaro

Lezioni meno scettiche erano state svolte nel 1863 da Adolphe Charles Wurtz (1817-1884). Cannizzaro, facendovi riferimento, le qualifica «un artificio *diplomatico* al fine di calmare la *diffidenza* e l'*opposizione* dei vecchi chimici e condurli alla loro insaputa alle idee di Gerhardt celando loro il nome dell'illustre ed infelice chimico.» [Charles-Frédéric Gerhardt (1816-1856)]. E poi continua concludendo così:

«Io mi opposi allora dimostrando che la ristorazione del sistema dei pesi atomici di Berzelius sarebbe stato un grande equivoco introdotto nella scienza, se contemporaneamente non si proclamava la definitiva decadenza del suo dualismo additivo e dell'idea degli atomi elementari doppi (doppi per il volume, i calorici specifici e l'isomorfismo, ma unici per le considerazioni chimiche); cioè se non si abbracciavano le idee fondamentali del Gerhardt, sviluppate modificate e compite nel modo che io avea esposto nel *Sunto di filosofia chimica* .» (p.682)

Passiamo al modo in cui Cannizzaro espose la soluzione del problema di **identificare l'atomo come oggetto della chimica**:

«Incomincio nella quinta lezione ad applicare l'ipotesi di Avogadro e di Ampère per determinare i pesi delle molecole, prima anche che se ne conoscesse la composizione.

Stando alla ipotesi sopra citata, i pesi delle molecole sono proporzionali alle densità dei corpi nello stato aeriforme. Volendo che le densità esprimano i pesi delle molecole, giova riferirle tutte alla densità di un gas semplice presa per unità, piuttosto che al peso di un miscuglio di due gas, come è l'aria.

Siccome io preferisco prendere per unità comune ai pesi delle loro molecole e delle loro frazioni il peso non di una intera ma di mezza molecola d'idrogeno; così riferisco le densità dei vari corpi aeriformi a quella dell'idrogeno fatta = 2

Molecole e atomi: l'ipotesi atomica da Dalton a Cannizzaro

.... Una volta che si è reso familiare ai giovani il valore dei numeri come sono disposti nel quadro precedente, è facile condurli a scoprire la legge che risulta dalla loro comparazione. Comparate, dico loro, le varie quantità dello stesso elemento contenute sia nella molecola del corpo libero, sia in quelle di tutti i diversi suoi composti, e non vi potrà sfuggire la seguente legge: *le varie quantità dello stesso elemento contenute in diverse molecole son tutte multiple intere di una medesima quantità, la quale, entrando sempre intera, deve a ragione chiamarsi atomo.*

... Per trovare dunque il peso atomico di ciascun elemento, bisogna prima conoscere i pesi di tutte, o della maggior parte delle molecole ove è contenuto, e la composizione loro.

Se ad alcuno paresse troppo ipotetico il metodo di trovare i pesi delle molecole, compari allora la composizione di volumi eguali dei corpi allo stato aeriforme in eguali condizioni; non gli potrà sfuggire la seguente legge: *le varie quantità dello stesso elemento contenute in volumi eguali sia del corpo libero sia dei suoi composti son tutte multiple intere di una medesima quantità; cioè ciascun elemento ha un valore numerico speciale per mezzo del quale e di coefficienti interi si può esprimere la composizione in peso di volumi eguali dei vari corpi ove esso è contenuto.*» [Dal *Sunto di un corso di filosofia chimica*, Edizioni Sellerio, Palermo 1991, pp.23-28]

Qualificare questo come una definizione operativa è di per se evidente. Ritengo che essa possa essere considerata un caso esemplare delle definizioni operative nel contesto più generale della storia del pensiero scientifico.

Ecco due esempi dell'uso di questa definizione. Un peso molecolare di

Ossigeno gassoso	contiene	32	di ossigeno	= 2 x 16
Ozono	”	48	”	= 3 x 16
Acqua	”	16	”	= 1 x 16
Etere	”	16	”	= 1 x 16
Acido Acetico	”	32	”	= 2 x 16

Le quantità di ossigeno esistenti nelle varie molecole son tutte multiple intere di quella contenuta nella molecola dell'acqua, cioè di 16.

Un peso molecolare di

Cloro gassoso	contiene	71	di cloro	= 2 x 35,5
Acido Cloridrico	”	35,5	”	= 1 x 35,5
Sublimato Corrosivo	”	71	”	= 2 x 35,5
Cloruro di Arsenico	”	106,5	”	= 3 x 35,5
Cloruro di Stagno	”	142	”	= 4 x 35,5

Le varie quantità di cloro esistenti in diverse molecole son tutte multiple intere di quella contenuta nella molecola di acido cloridrico, cioè di 35,5

Bibliografia

Per la parte generale:

M. GIUA - *Storia della chimica. Dall'alchimia alle dottrine moderne*. Chiantore, Torino 1946. - II edizione, UTET, Torino 1962, come vol.II della «Storia della scienza».

J.I. SOLOV'EV - *L'evoluzione del pensiero chimico dal '600 ai giorni nostri*. EST Mondadori, Milano 1976.

A. DI MEO (a cura di) - *Storia della chimica in Italia*. Edizioni Theoria, Roma 1989.

M. CIARDI, *Breve storia delle teorie della materia*, Carocci, Roma, 2003.

Per il tema attuale:

S. CANNIZZARO - «Notizie storiche e considerazioni sull'applicazione della teoria atomica alla chimica...» *Gazzetta Chimica Italiana*, 1(1871) pp;1-33; 213-230; 293-314; 389-397; 567-586; 629-683.

S.CANNIZZARO - *Sunto di un corso di filosofia chimica* - note e commento di L. Cerruti. Sellerio editore, Palermo 1991.

S. CANNIZZARO, *La teoria atomica e molecolare*, a cura di A. Di Meo, Edizioni Teknos, Roma 1994.

L. CERRUTI - «Stanislao Cannizzaro didatta e riformatore». *La chimica e l'Industria*, 64(1982) 667-73; 742-47; 65(1983) 645-50; 712-17.

L. CERRUTI - «Stanislao Cannizzaro e la storia della chimica: l'opera storica», in *Aspetti della storia della scienza nella tradizione italiana*, Brescia 1985, pp. 27-47.

M. CIARDI - *L'atomo fantasma. Genesi storica dell'ipotesi di Avogadro*. L.S. Olshki Firenze, 1995.

M. CIARDI, *Amedeo Avogadro. Una politica per la scienza*, Carocci, Roma, 2006.

M. CIARDI (a cura di), *Il fisico sublime. Amedeo Avogadro e la cultura scientifica del primo Ottocento*, Il Mulino, Bologna, 2007.

Notizie biografiche su Stanislao Cannizzaro, ed su alcuni dei suoi scritti sopra citati sono stati pubblicati anche nei *Quaderni N. 2, 3, 4, 5* del Seminario di Storia della Scienze, Facoltà di Scienze dell'Università di Palermo, a cura di L. Paoloni.

I contesti della scoperta della struttura molecolare.

La rappresentazione della struttura molecolare

1. La rappresentazione geometrica della struttura, da Ampère a Bravais

Il senso del termine *rappresentazione* corrisponde ad una **immagine per pensare** la realtà molecolare. Storicamente la sua prima formulazione è quella proposta da André-Marie Ampère [in una memoria pubblicata, un anno prima della morte, sugli *Annales de Chimie et de Physique*, vol. 59(1835), p. 432-444] quale ipotesi esplicativa delle osservazioni sulla propagazione della luce e del calore, propagazione considerata come conseguenza dei movimenti vibratorii «... di un fluido che occupa tutto lo spazio ed al quale è stato dato il nome di etere». Eccone il testo:

«Io chiamo *molecola* un insieme di atomi tenuti a distanza dalle forze attrattive e repulsive proprie di ciascun atomo. ... Ciò che chiamo *atomi* sono i punti materiali da cui promanano tali forze attrattive e repulsive. Da questa definizione delle molecole segue che la molecola è essenzialmente solida, indipendentemente dalla circostanza che il corpo al quale essa appartiene sia solido, liquido o gassoso; che le molecole hanno necessariamente la forma di un poliedro, del quale i loro atomi, o almeno un certo numero di tali atomi, occupano i vertici; e che sono queste forme poliedriche che vengono designate dai cristallografi come forme primitive.»

Questa definizione non aveva propriamente una base sperimentale di tipo chimico. Lo stato di confusione che caratterizzava quel periodo è stato documentato nella lezione precedente paragonando le interpretazioni che Dumas e Berzelius davano delle medesime osservazioni sperimentali.

Nel settembre 1835, cioè nello stesso anno, Auguste Comte (1798-1857), nella lezione XXXV del suo *Cours de Philosophie Positive* [testo dalla 4e Édition, 1877, vol. III, pp.5-54, citazione da p.31], rilevata «...la carenza di razionalità, di rigore e di connessione che le persone intelligenti rilevano in gran parte dei lavori chimici...», suggeriva come rimedio «...un'educazione matematica dei chimici sufficiente a penetrarli della mentalità geometrica [*esprit géométrique*] affinché la loro intelligenza sia convenientemente preparata allo studio razionale della natura».

Nella conclusione di questo articolo vedremo che la teoria strutturale venne riconosciuta come manifestazione di tale mentalità nel 1878, cioè nello stesso periodo in cui si pubblicava (1877) la quarta edizione delle qui citate lezioni di Comte.

Commento : *La costruzione linguistica della chimica ha seguito storicamente vie diverse: convenzioni, regole e procedimenti logici per elaborare le formule si sono evoluti selezionando quelli che si sono dimostrati fecondi nel produrre “conoscenza”, cioè per “scoprire” le molecole sconosciute di sostanze naturali, e per “inventare” le molecole di sostanze non esistenti in natura. In ogni periodo l'organizzazione didattica ha identificato il filone concettualmente dominante o vincente. La ricerca storica fa riemergere anche gli altri filoni ed eventualmente ne mette in evidenza aspetti che conservano un valore euristico e formativo anche per chi opera nel filone dominante del periodo in cui si trova a vivere.*

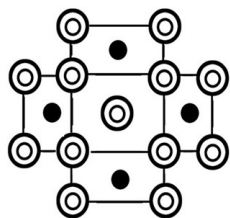
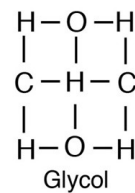
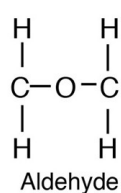
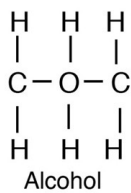
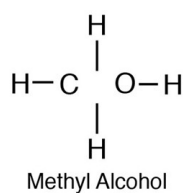
Uno sviluppo notevole delle idee di Ampère è dovuto a Marc-Antoine Gaudin (1804-1880). Docente e funzionario tecnico del “Corps des Ponts et Chaussées et des Mines”, egli prese le mosse dalle lezioni che Ampère aveva tenute nel 1827. Le immagini che Gaudin costruì (figura 1) nei lavori pubblicati e nei testi rimasti inediti (tra il 1828 e il 1873) sono state oggetto di analisi storica da parte di J.A. Miller [*Van't Hoff – Le Bel Centennial*, O.B. Ramsay Editor, American Chemical Society, 1975, pp.1-17] che ne ha messo in evidenza l'originalità, sottolineando che esse furono costruite senza curarsi molto delle proprietà chimiche delle sostanze.

L'opera, che qualifica Gaudin come un precursore, “*Recherches sur le groupement des atomes dans les molécules et sur les causes plus intimes des formes cristallines*”, è del 1847. I punti cardine del suo pensiero sono così riassunti dal Miller:

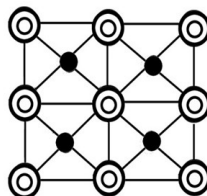
- Le molecole sono formate da atomi così come le sostanze sono formate dagli equivalenti delle sostanze.
- La forma della molecola - e indirettamente il numero e la specie degli atomi che la costituiscono - appartiene alla forma cristallina.
- Due atomi di specie differente si connettono linearmente e si aggregano formando cristalli romboedrici
- Quando più molecole si aggregano in strutture complesse, quali sono appunto i cristalli, gli assi rispettivi conservano i loro rapporti di simmetria.

Queste sue tesi rimasero sostanzialmente identiche nei decenni successivi, e furono esposte di nuovo, in forma sistematica, nell'opera “*L'Architecture du monde des atomes*” pubblicata nel 1873. Gaudin fu emarginato dal mondo accademico francese e la sua opera è stata rivalutata solamente dalla storiografia moderna.

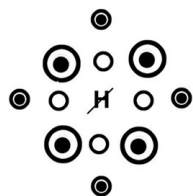
La rappresentazione della struttura molecolare



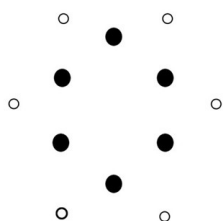
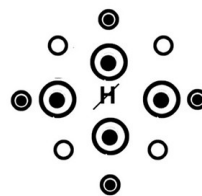
fruit sugar



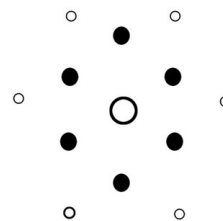
cane sugar



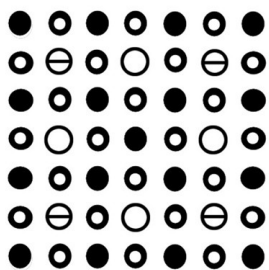
Tartaric acid optical isomers



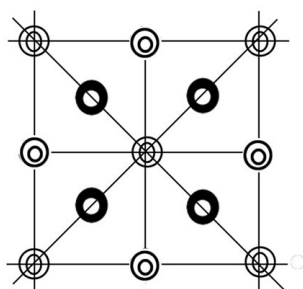
Benzene



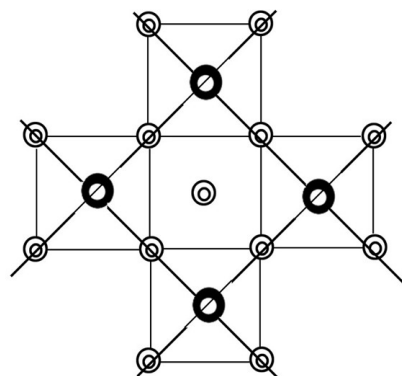
Phenol



○ represent H; ● oxygen; ⊕, N.
Strychnine



epidote



garnet

Fig.1. Le formule proposte da M.A. Gaudin (tratte dalla memoria di J.A. Miller del 1975)

L'immagine ipotizzata da Ampère, la molecola come poliedro, contiene in se gli elementi del linguaggio geometrico. Il filone di pensiero che considerava la molecola un poliedro ha ovviamente una propria storia, prima e dopo la formulazione di Ampère. Già Wollaston nel 1812 aveva riprodotto la forma dei cristalli come superfici di involuppo di aggregati di atomi-molecole sferici, senza che ciò desse alla chimica un contributo di valore cognitivo. Neppure la via presa da Gaudin fu molto produttiva, mentre quella seguita dal matematico Auguste Bravais (1811-1863) fu assai più influente sulla soluzione di alcuni dei problemi posti dalla costituzione atomica delle molecole. I suoi lavori in questo campo sono:

1. Note sur les polyèdres symétriques de la géométrie.
2. Mémoire sur les polyèdres de forme symétrique.
3. Mémoire sur les systèmes formés par points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace.
4. Études cristallographiques:
 - Partie I. Du cristal considéré comme un simple assemblage de points
 - Partie II. Du cristal considéré comme un assemblage de molécules polyatomiques.
 - Partie III. Des macles [*geminati*] et des hémitropies.

I primi due furono pubblicati sul *Journal de mathématiques pures et appliquées* nel 1849, gli altri come *Cahiers* del *Journal de l'École Polytechnique*, dove Bravais era professore di fisica, tra il 1849 e il 1851. La stesura di questi ultimi era tuttavia completa già dal 6 agosto 1849 quando egli presentò i manoscritti all'*Académie des Sciences* per la pubblicazione. Il parere favorevole, relatore Augustin Cauchy (1789-1857), fu emesso dopo 18 mesi, il 24 febbraio 1851! Non c'è dubbio che la lettura delle lunghe memorie (ne risultarono circa 180 pagine a stampa) richiedesse tempo. Ma è da ritenere che il loro apprezzamento sia venuto dopo che nel 1848-49 i lavori di Louis Pasteur (1822-1895), dei quali diremo tra poco, ebbero evidenziato la stretta relazione esistente tra la forma dei cristalli e la costituzione chimica delle molecole. Bravais fu poi accolto nell'*Académie* (Membre de l'Institut), ma l'importanza delle sue memorie venne riconosciuta soltanto dopo la sua morte, quando esse furono ripubblicate, raccolte in volume, a cura dell'Accademia stessa, nel 1866.

Ciò emerge dalla presentazione di tale volume fatta da Léonce Élie de Beaumont (1798-1874), segretario perpetuo dell'*Académie*, il quale scrive:

«Gli *Études cristallographiques* di M. Auguste Bravais non hanno potuto avere fino ad oggi che un numero di lettori assai ristretto poiché essi sono disseminati in raccolte differenti. Alcuni amici della scienza hanno pensato che sarebbe utile riunirli e metterli più comodamente alla portata dei Mineralogisti e dei Fisici. Il presente volume, che li raccoglie nel loro ordine naturale, è modellato su un volume simile che M. de Senarmont aveva messo insieme facendone rilegare i fogli per il proprio uso personale. L'indice è copiato su quello che il sapiente Professore di Mineralogia della École des Mines aveva scritto di suo pugno in testa a tale esemplare unico acquisito, quando la sua biblioteca fu venduta, da M. de Chancourtois. Qui sono stati aggiunti solamente le due relazioni fatte all'Accademia da M. Cauchy sui lavori cristallografici di M. Bravais, ed un frammento dell'elogio funebre di lui, letto nella seduta pubblica dell'Accademia il 6 febbraio 1865. Firmato E.D.B.»

Questi dettagli biografici mettono in evidenza che il valore di certi risultati non sempre è riconosciuto nel momento in cui essi vengono acquisiti. Ciò infatti è accaduto anche per alcuni lavori che oggi noi consideriamo importanti per la scoperta della struttura molecolare nel suo significato attuale.

Gli oggetti di cui Bravais si occupa sono enti geometrici: **aggregati discreti di punti** distribuiti nello spazio euclideo. I **punti** sono i **baricentri delle molecole**. La terminologia da lui definita (fig. 2) rimane esemplare:

Rangée: sequenza di punti equidistanti distribuiti su una retta

Réseau: insieme di punti distribuiti su un piano, allineati in due serie non parallele di *rangées*.

Assemblage: insieme di punti nello spazio, distribuiti su tre serie non parallele di *reseaux*.

Nella memoria “Sul cristallo considerato come *assemblage* di molecole poliatomiche” vengono introdotti i caratteri geometrici delle molecole reali:

«Nelle ricerche precedenti ci siamo occupati esclusivamente dei **baricentri** delle molecole delle sostanze, la cui disposizione costituisce la **struttura cristallina** [*structure cristalline*] propriamente detta. Ora affrontiamo una questione più delicata, quella della **struttura molecolare** [*structure moléculaire*], termine con cui noi intendiamo la disposizione geometrica degli elementi che costituiscono la molecola intorno al suo baricentro.»

Si noti la precisione linguistica, affatto moderna, e la molecola pensata come normale modo di esistere degli atomi aggregati. Il discorso continua così:

La rappresentazione della struttura molecolare

«I segni esteriori capaci di manifestare all'esterno la struttura molecolare, se essa è composta, o almeno della sua forma, se essa è semplice, non possono che essere il risultato delle forze attrattive o repulsive esercitate dalla molecola secondo direzioni diverse. Se queste forze si irradiassero sfericamente a partire dal centro... la molecola agirebbe come se fosse sferica, o meglio ancora, come un semplice punto, un polo di forza; la sua propria struttura non si tradurrebbe in alcun fenomeno percepibile ai sensi, e non potrebbe che dedursi da considerazioni teoriche, per esempio le leggi atomistiche della chimica.

Ma le cose non stanno così; le forze emanate dalla molecola non sono le stesse in tutte le direzioni... e gli effetti di tali disuguaglianze permettono, se studiati convenientemente, di penetrare nella sua intima organizzazione.»

Commento: Il passo avanti rispetto alla formulazione di Ampère citata in apertura è enorme: l'anisotropia geometrica è il presupposto razionale della possibilità di esistenza di forme cristalline non totalsimmetriche alle quali ricondurre una varietà di osservazioni: l'anisotropia della dilatazione termica; la diversa velocità di accrescimento delle varie facce; lo sfaldamento; la geminazione.

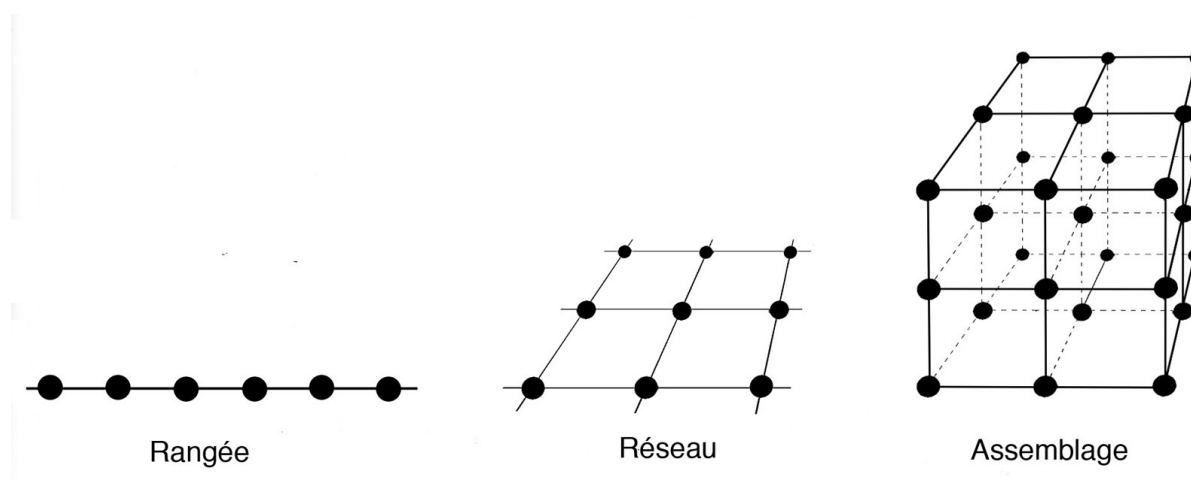


Fig.2. Illustrazione delle distribuzioni regolari di punti corrispondenti alle definizioni date nelle memorie di A. Bravais del 1848

Il discorso di Bravais continua così:

«Cercheremo di dimostrare che la molecola possiede diversi centri o poli di forza. Questi poli sono probabilmente gli atomi costituenti la molecola; ma quest'ultimo punto di vista, puramente chimico, è fino ad un certo punto estraneo alla cristallografia, ed io mi limiterò a stabilire l'esistenza della *polarità molecolare*, indipendentemente dalle altre conseguenze che se ne potrebbero dedurre. ...

Le molecole dei corpi cristallizzati saranno per noi, da qui in avanti, dei poliedri i cui vertici, distribuiti in un modo qualunque intorno al baricentro, sono i centri, o poli delle forze emanate dalla molecola. Questa ipotesi possiede tutta la generalità possibile...

Tutte le molecole di una medesima sostanza debbono essere identiche e sovrapponibili. Nella cristallizzazione, le linee omologhe di queste molecole divengono parallele, cosicché l'orientazione molecolare è la medesima da un estremo all'altro del cristallo. La **polarità molecolare** e la **variabilità delle forze con la direzione** sono le conseguenze della **figura poliedrica** della molecola e della legge secondo cui le **forze emanate** da ciascun vertice **variano con la distanza.**» (pp.194-197) [enfasi aggiunta]

Commento: Bravais stabilisce quindi la natura poliedrica delle molecole come conseguenza delle proprietà morfologiche dei cristalli in base all'analisi condotta secondo i teoremi della **geometria delle distribuzioni discrete di punti**, in aderenza alle caratteristiche anisotrope delle forme non-totalsimmetriche. Questa è una costruzione originale, una **geometria del discontinuo ordinato**, che si distingue da quella del continuo della tradizione euclidea. È la geometria che corrisponde alla realtà atomica della materia cristallizzata.

Avendo Bravais adottata per le molecole la rappresentazione del poliedro come figura geometrica avente determinati caratteri fisici, il problema che egli tenta risolvere viene da lui così enunciato: «Determinare il sistema cristallino nel quale debbono cristallizzare le molecole di simmetria data»

2. L'anisotropia geometrica e le osservazioni del giovane Pasteur

Questo approccio ha una sua fecondità poiché fornisce una base per interpretare le osservazioni dalle quali aveva preso le mosse la enunciazione dell'isomorfismo: la corrispondenza tra il numero e la disposizione degli atomi molecolari nei cristalli isomorfi, fondata sui caratteri di simmetria del poliedro molecolare. Dal presupposto di tale corrispondenza mosse Pasteur dopo la scoperta (1848) della correlazione tra la specularità delle forme cristalline ed il verso del potere rotatorio delle sostanze otticamente attive (vedi figura 3):

«Quando gli atomi elementari dei prodotti organici sono raggruppati in modo dissimmetrico, la forma cristallina della sostanza rende manifesta questa dissimmetria molecolare nella emiedria non-sovrapponibile.

La causa dell'emiedria è perciò conosciuta.

L'esistenza di questa stessa dissimmetria molecolare si rivela inoltre tramite la proprietà del potere rotatorio.

La causa della polarizzazione rotatoria è egualmente determinata.

Commento: *A questo punto del discorso Pasteur fa riferimento al quarzo, citando Augustin Fresnel (1788-1827) che nel 1825 aveva fatto la seguente osservazione: «Il cristallo di rocca presenta fenomeni ottici che non sono conciliabili con il completo parallelismo delle linee molecolari, e che sembrerebbero indicare una deviazione progressiva e regolare di queste linee nel passaggio da una sezione [tranche] del mezzo a quella successiva». Egli nel 1848 non poteva conoscere i lavori di Bravais, ma certamente li conosceva quando scrisse questo testo nel 1860-61 (vedi più avanti). Tuttavia preferì fare riferimento a Fresnel anziché allo scopritore dell'anisotropia geometrica degli insiemi ordinati di punti.*

... Quando la dissimmetria molecolare non-sovrapponibile è realizzata in modi opposti come negli acidi tartarici destro e sinistro ed in tutti i loro derivati, le proprietà chimiche delle due sostanze, la diretta e l'inversa, sono rigorosamente identiche.» (pp.25-26)

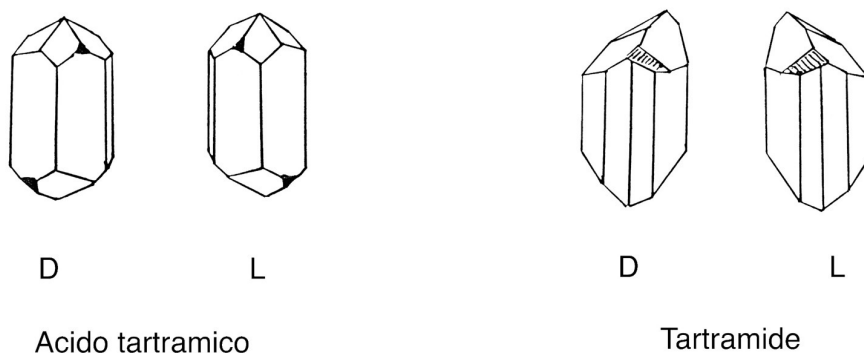


Fig.3. Immagini dei cristalli emiedrici di acido tartarico e della sua mono-amide (tratte dai lavori di L. Pasteur del 1853)

Questa versione delle conclusioni dei lavori del 1848 è tratta dalla sua lezione del 1860, «Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels» [pubblicata in *Leçons de Chimie professées en 1860*, Hachette, Paris, 1861, pp.7-48]. Da questa opera citiamo anche la seguente analisi:

«Gli oggetti materiali di qualsiasi natura sono distribuiti in due classi. Posti davanti ad uno specchio, vi sono:

- I. quelli che hanno immagini sovrapponibili;
- II. quelli che hanno immagini non-sovrapponibili.

.... Per ogni sostanza composta l'individuo è la sua molecola chimica, gruppo di atomi la cui organizzazione è fissata in modo definito... Sarebbe allora veramente straordinario se nell'intero dominio delle sostanze chimiche naturali e artificiali non ci fossero individui con immagini sovrapponibili, e altri con immagini non-sovrapponibili... Tutti i composti chimici, senza eccezioni, si distribuiscono perciò in tali due classi. (pp.27-28)

Commento: *Sia van t'Hoff che Le Bel conobbero questa lezione di Pasteur che essi citano, ma in contesti e con significati differenti. La tesi di Pasteur ha una evidente connessione con la struttura-poliedro molecolare come definita da Bravais. Tuttavia solo la formulazione teorica di Le Bel si collocherà nello stesso quadro concettuale.*

3. La rappresentazione chimica della struttura molecolare

A – La rappresentazione della costituzione

Le concezioni di Pasteur sono proposte in un contesto nel quale stanno maturando le formulazioni che tra il 1858 e il 1865 cambieranno in modo radicale il quadro della chimica organica. In questo settore della chimica si poneva infatti con maggiore urgenza il problema degli **isomeri**, termine coniato nel 1832 da Berzelius per indicare sostanze chimicamente differenti che avevano la medesima composizione elementare (espressa in termini di pesi atomici-equivalenti: nel linguaggio moderno, la stessa composizione atomica della molecola). Il quadro generale del cambiamento che avvenne in quegli anni è sufficientemente descritto nei testi segnalati come bibliografia generale, ed anche nella introduzione storica di alcuni trattati moderni.

Nella lezione precedente abbiamo visto che Cannizzaro ricorda Charles-Frédrich Gerhardt (1816-1856) come un precursore. I nomi più spesso associati a questa vicenda sono quelli di Charles Adolphe Wurtz (1817-1884), August Wilhelm von Hofmann (1818-1892), Adolf W. Hermann Kolbe (1818-1884), Josef Loschmidt (1821-1895), Alexander William Williamson (1824-1904), Edward Frankland (1825-1899), Alexander Mickhail Butlerov (1828-1886), Friedrich August Kekulé (1829-1896), Archibald Scott Couper (1831-1892), Alexander Crum Brown (1838-1922).

Le loro opinioni furono talora contrastanti, ma tutti hanno avuto in comune l'idea di associare a ciascuna sostanza uno **schema grafico** costruito per rappresentare la correlazione tra: – composizione atomica della sua molecola; – processi attraverso i quali la sostanza stessa viene preparata; – trasformazioni che essa può subire.

La proposta di Kekulé emerse tra tutte perché di fatto egli fu l'unico che svolse una trattazione sistematica dell'intera materia. I criteri da lui adottati nella stesura del trattato *Lehrbuch der organischen Chemie* [pubblicato tra il 1858 e il 1866, presso l'editore F. Enke, ad Erlangen, a dispense poi raccolte e riedite in due volumi] per rappresentare le proprietà chimiche di una sostanza tramite la sua **costituzione** molecolare (termine allora più usato rispetto a quello oggi preferito, **struttura**) erano spiegati brevemente in una nota alle pag.159-160 del volume I. Una discussione del loro significato tuttavia venne data assai più tardi, in una lunga nota a piè di pagina nell'articolo in cui egli propose, nel 1867, la formula di costituzione del mesitilene.

La molecola è un insieme ordinato di atomi. In questo insieme ha particolare significato la **relazione di adiacenza** [*Aneinanderlagerung*] tra atomi, perché gli atomi adiacenti sono considerati **legati** in base alla grandezza della loro affinità-valenza.

Alcuni esempi sono riprodotti dalle pp.524-525 del trattato (figura 4). Negli esempi gli atomi di carbonio e quelli di ossigeno sono scritti con una barra che attraversa il simbolo per indicare che si tratta della scelta che assegna ad essi il peso atomico rispettivamente 12 e 16, al fine di distinguerli dai simboli ordinari ai quali, secondo la notazione tradizionale di Berzelius, veniva attribuito il peso atomico 6 e 8 (si ricordi in proposito l'osservazione critica di Cannizzaro sugli “atomi doppi”).

Kekulé spiega dunque (nel 1867) di aver adottato (nel 1858) una immagine dell'**atomo nella molecola** come superficie chiusa disegnata con il criterio che un atomo multivalente [*mehrwertig*] sia rappresentato come aggregazione grafica di atomi univalenti [*einwertig*]. Alcuni esempi sono mostrati nella figura 5 costruita mettendo insieme le rappresentazioni che sono distribuite tra le pag. 160-165 del primo volume del suo trattato. La relazione di adiacenza è indicata dai contatti stabiliti tra due atomi in base al «numero delle unità chimiche [*die Anzahl der chemischen Einheiten*]», cioè saturando un numero definito di unità di affinità-valenza.

L'aspetto più singolare di questa spiegazione è che essa viene data proprio nel momento in cui Kekulé si accinge ad abbandonarla, per proporre una diversa, che evidentemente gli appare più adatta a risolvere il problema della costituzione dei composti aromatici, come è appunto il caso del mesitilene. Seguiamo questa spiegazione attraverso le sue stesse parole:

«Crum Brown, Frankland, Hofmann ed altri hanno usato in disegni ed in modelli una rappresentazione di tipo differente. Gli atomi sono rappresentati come cerchi o sfere, e le affinità come linee o barre che escono da essi. È facile vedere che questo procedimento, anche se solo come disegno, non è così completo come quello da me usato. Non è infatti possibile evidenziare i diversi rapporti di combinazione a meno che le linee che corrispondono alle unità di affinità [*Verwandschaftseinheiten*] siano stirate o piegate arbitrariamente secondo la necessità. Questo modo di procedere, quando sia applicato ad un modello, ha ancora un altro svantaggio: si muove solo apparentemente nello spazio, ma di fatto tutto avviene in un piano.

Un tale modello perciò non offre niente di più di quanto offra un disegno. Questi difetti possono essere eliminati, sia nei disegni che nei modelli, ... scegliendo la lunghezza delle linee che esprimono le affinità in modo che i loro punti terminali siano equidistanti tra loro, come è mostrato nella figura 6A, in modo da avere $ab = cd = ef$.

Diventa così possibile legare gli atomi l'un l'altro con una o due unità di affinità (figura 6B). Questo modo di rappresentazione, sufficiente per la maggior parte dei casi che si incontrano, non consente tuttavia di rappresentare il legame effettuato mediante tre affinità che appartengano ad un altro atomo di carbonio o di azoto. Anche questo difetto può venir evitato, almeno in un modello, quando le quattro affinità del carbonio,

invece di giacere su un piano, siano disposte in modo da fuoriuscire dalla sfera atomica nella direzione dei piani tetraedrici. In questo modo la lunghezza dei fili metallici [Drähte] corrispondenti alle unità di affinità viene scelta in modo tale che i loro punti terminali siano sempre equidistanti.... Tale modello ci permette di rappresentare i legami stabiliti mediante 1, 2, o 3 unità di affinità, e ritengo che faccia tutto ciò che ci si deve aspettare da un modello.»

[Da A.Kekulé: «Ueber die Constitution des Mesitylens». *Zeitschrift für Chemie*, N.F., 3(1867) pp. 214-218, citazione da p.217]

Riepilogo dei più semplici composti dei radicali acidi monovalenti e dei composti di ciascuno di questi radicali acidi con radicali alcolici monovalenti

Uebersicht der einfachsten Verbindungen der <u>einatomigen</u> Säureradicalen und derjenigen dieser Säureradicalen mit den <u>einatomigen</u> Alkoholradicalen:				
Typus: Wasserstoff.				
	Hydrür.	Radical.	Chlorid.	Keton.
Allgemein.	$\left. \begin{array}{c} \Theta_n H_{2n-1} \Theta \\ H \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \Theta_n H_{2n-1} \Theta \\ \Theta_n H_{2n-1} \Theta \end{array} \right\}$	$\Theta_n H_{2n-1} \Theta . Cl$	$\left. \begin{array}{c} \Theta_n H_{2n-1} \Theta \\ \Theta_m H_{2m+1} \end{array} \right\}$
Beispiel.	$\left. \begin{array}{c} \Theta_2 H_3 \Theta \\ H \end{array} \right\}$ Aldehyd.	unbekannt.	$\Theta_2 H_3 \Theta . Cl$ Acetylchlorid.	$\left. \begin{array}{c} \Theta_2 H_3 \Theta \\ \Theta H_3 \end{array} \right\}$ Aceton.
Typus: Wasser.				
	Säure.	Salz.	Aether.	Anhydrid.
Allgemein.	$\left. \begin{array}{c} \Theta_n H_{2n-1} \Theta \\ H \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \Theta_n H_{2n-1} \Theta \\ M \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \Theta_n H_{2n-1} \Theta \\ \Theta_m H_{2m+1} \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \Theta_n H_{2n-1} \Theta \\ \Theta_m H_{2m-1} \Theta \end{array} \right\} \Theta$
Beispiel.	$\left. \begin{array}{c} \Theta_2 H_3 \Theta \\ H \end{array} \right\} \Theta$ Essigsäure.	$\left. \begin{array}{c} \Theta_2 H_3 \Theta \\ K \end{array} \right\} \Theta$ Essigsäure-Kali.	$\left. \begin{array}{c} \Theta_2 H_3 \Theta \\ \Theta_2 H_5 \end{array} \right\} \Theta$ Essigsäure-Aethyläther.	$\left. \begin{array}{c} \Theta_2 H_3 \Theta \\ \Theta_2 H_3 \Theta \end{array} \right\} \Theta$ Essigsäure-Anhydrid.
Typus: Ammoniak.				
	Amid.	Diamid.	Triamid.	
Allgemein.	$\left. \begin{array}{c} \Theta_n H_{2n-1} \Theta \\ H \\ H \end{array} \right\} N$	$\left. \begin{array}{c} \Theta_n H_{2n-1} \Theta \\ \Theta_n H_{2n-1} \Theta \\ H \end{array} \right\} N$	$\left. \begin{array}{c} \Theta_n H_{2n-1} \Theta \\ \Theta_n H_{2n-1} \Theta \\ \Theta_n H_{2n-1} \Theta \end{array} \right\} N$	$\left. \begin{array}{c} \Theta_n H_{2n-1} \Theta \\ \Theta_n H_{2n-1} \Theta \\ \Theta_m H_{2m+1} \end{array} \right\} N$
Beispiel.	$\left. \begin{array}{c} \Theta_2 H_3 \Theta \\ H \\ H \end{array} \right\} N$ Acetamid.	$\left. \begin{array}{c} \Theta_2 H_3 \Theta \\ \Theta_2 H_3 \Theta \\ H \end{array} \right\} N$ Diacetamid.	unbekannt.	$\left. \begin{array}{c} \Theta_2 H_3 \Theta \\ \Theta_2 H_3 \Theta \\ \Theta_2 H_5 \end{array} \right\} N$ Aethyldiacetamid.

Fig. 4. Classificazione delle combinazioni tra "radicali monovalenti", definita da A. Kekulé nel trattato del 1861 (pp. 524, 525)

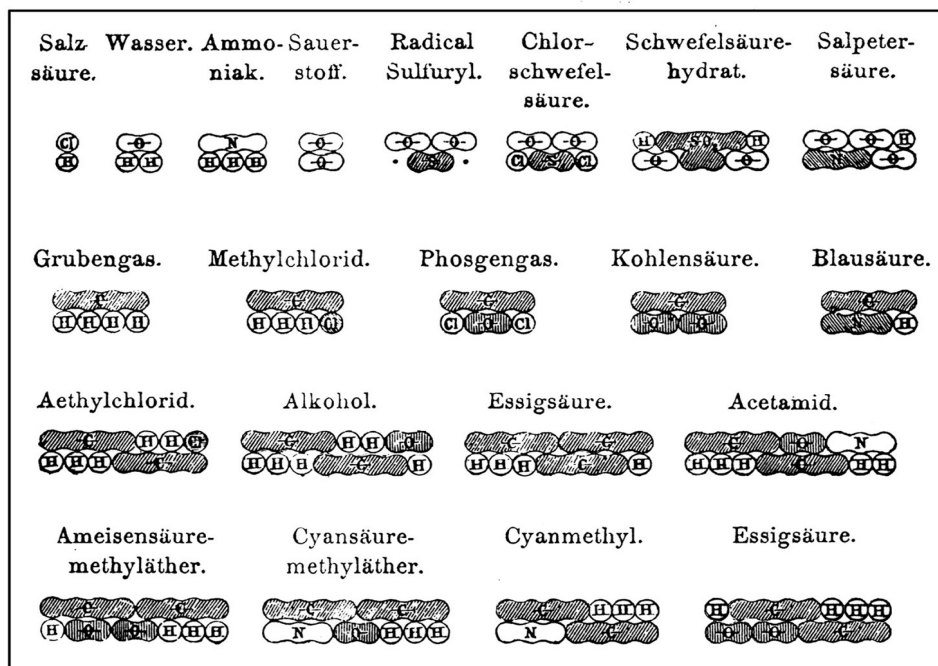


Fig. 5. Rappresentazioni molecolari adottate da A: Kekulé nel trattato del 1861 (pp. 160, 162, 164, 165)

Commento : L'enfasi sulla relazione di adiacenza fu una prima notevole innovazione rispetto ad altri sostenitori della concezione strutturale della molecola. Questa idea non era condivisa da Butlerov, il quale, pur affermando che «...le proprietà chimiche di una sostanza sono determinate dalla connessione [Zusammenhang] chimica degli elementi [non dice atomi !]...» poi annota: «... non sappiamo neppure se nella corrispondente molecola due atomi che si influenzano mutuamente in senso chimico siano di fatto adiacenti». L'altra innovazione di Kekulé fu l'uso che ne fece nella rappresentazione, prima con le formule a salsiccia e poi con il legame esplicitato dalla linea - di congiunzione. Quest'ultima ha un esempio nel caso del mesitilene, figura 6 C.

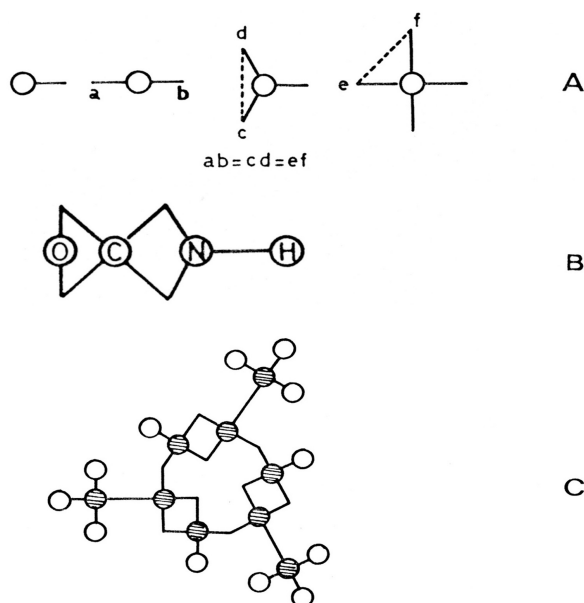


Fig.6. Rappresentazioni molecolari adottate da Kekulé nel 1867, associate alla proposta del modello tetraedrico dell'atomo di carbonio: (A) «la lunghezza delle linee che esprimono l'affinità è scelta in modo che i rispettivi punti terminali siano equidistanti»; (B) applicazione al caso HNC; (C) applicazione al mesitilene. (Zeitschrift für Chemie, vol.3 (1867), pp. 214-218)

Benché apparentemente in polemica con Crum Brown, Hofmann, ecc, la proposta del modello tetraedrico dell'atomo di carbonio (che era stata delineata da Butlerov nel 1865) mette in evidenza che Kekulé elaborando la sua teoria **pensava** gli atomi e le molecole come oggetti reali nello spazio fisico tridimensionale. Dalla citazione fatta, cioè dalle prescrizioni date per la costruzione materiale dei modelli, emergeva infatti con tutta evidenza la concretezza degli edifici molecolari nella mente di Kekulé. Tuttavia egli evitò di pubblicarli, nella redazione del suo trattato e dei suoi articoli, durante gli oltre otto anni precedenti. Di fatto adottò **rappresentazioni** che si limitavano ad innovare soltanto nel loro collegamento alle proprietà chimiche, cioè ai processi di sintesi e di demolizione della molecola, attraverso la relazione di adiacenza ed il legame stabilito per reciproca saturazione di una, due o tre unità di valenza tra il carbonio tetravalente e altri atomi. Una spiegazione di questo atteggiamento può essere la sua intenzione di evitare la facile critica di introdurre la spazialità degli atomi nella molecola, una ipotesi non fondata e non necessaria, circostanza che avrebbe reso più difficile l'accettazione delle sue idee innovative sulla **costituzione** delle sostanze organiche.

B – La rappresentazione dei processi

Le immagini che abbiamo vedute sono state finora esaminate sotto il profilo della loro adeguatezza a rappresentare la costituzione, o struttura, delle molecole. Per comprenderne appieno il significato innovativo dobbiamo esaminarle ora dal punto di vista della loro adeguatezza a rappresentare i processi. Prenderemo come esempio il caso dell'acido acetico [*Essigsäure*], usando la formula di costituzione indicata da Kekulé nella figura 4 sotto il tipo dell'acqua [*Typus: Wasser*], usando la rappresentazione della figura 5 in cui gli atomi multivalenti sono disegnati come superfici chiuse, costruite per aggregazione di unità atomiche monovalenti. Le reazioni conosciute dell'acido acetico sono eseguite sulla rappresentazione secondo quanto mostrato nella figura 7:

- la formazione del sale o dell'estere deriva dalla scissione del legame secondo *ab* e sostituzione di H con un metallo o un radicale alcoolico;
- la formazione di acido tioacetico deriva dalla scissione del legame secondo *bc* e dalla sostituzione di O con S;
- l'azione del cloruro di fosforo provoca scissione secondo *ac* con perdita di idrogeno e ossigeno sostituiti da Cl e conduce al cloruro di acetile;
- l'azione del cloro o del bromo produce la sostituzione progressiva degli atomi H per scissione di ciascun legame secondo *hg*, *gf*, *fe*.

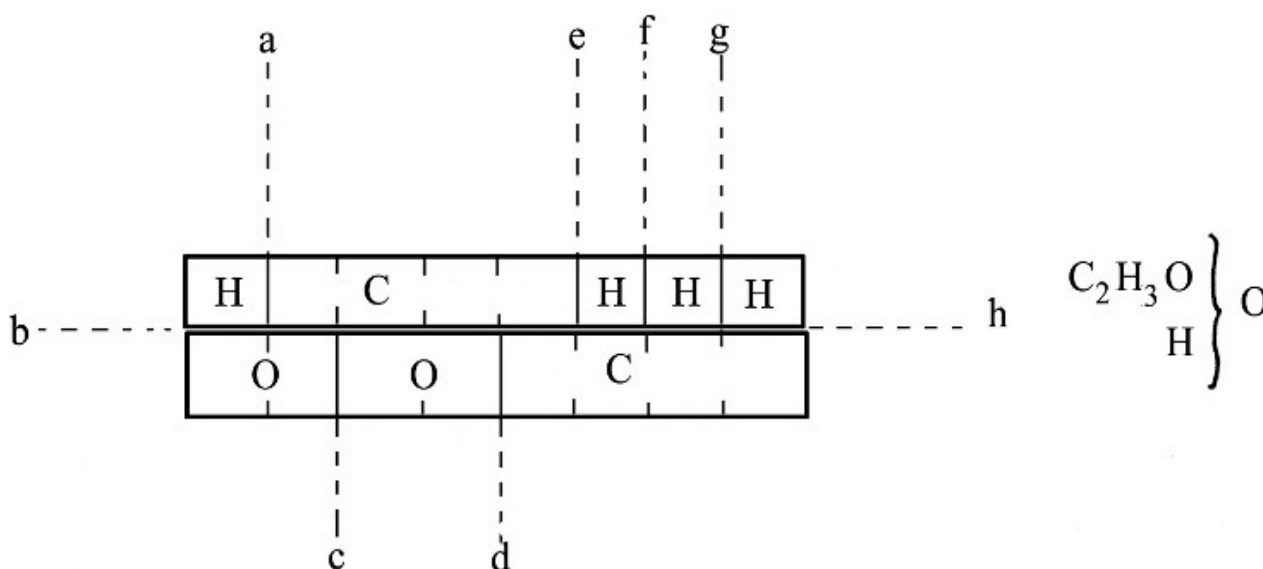


Fig.7. Utilizzazione delle rappresentazioni adottate (vedi fig.5) per descrivere alcuni processi di trasformazione: esemplificazione nel caso dell'acido acetico

Gli schemi di collegamento tra gli atomi delle molecole reagenti sono esemplificati nella figura 8, tratta dalla p. 527 del vol. I del trattato. La loro chiave di lettura è intuitivamente semplice. Questi schemi segnano la nascita di una convenzione manipolativa delle formule di costituzione. Essi definiscono una **manipolazione meccanica dei simboli**, che si è evoluta nel corso dei decenni successivi ed è rimasta nella tradizione della chimica come una componente essenziale della formazione professionale dei chimici.

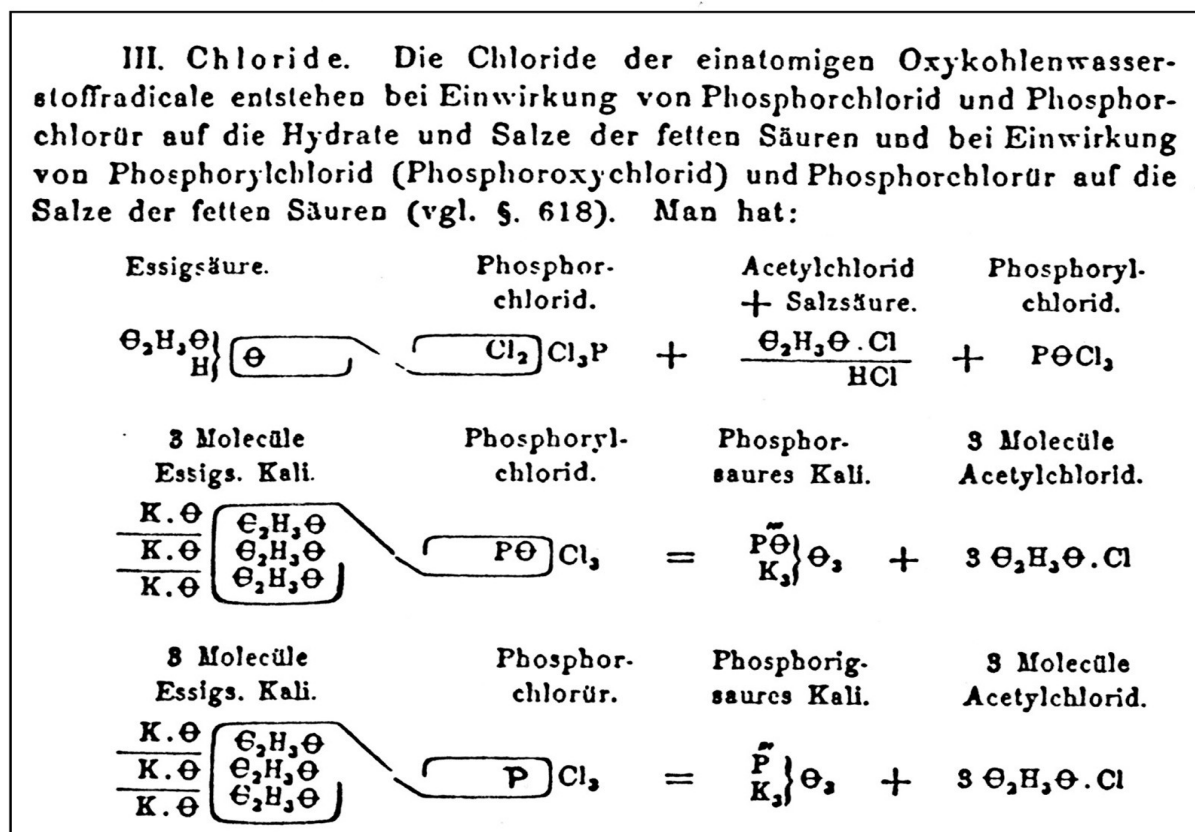


Fig.8. Esempio di manipolazione delle formule adottata da Kekulé per rappresentare i processi di combinazione nel trattato del 1861 (p.527)

La "realtà", o la "correttezza" di questi schemi è irrilevante, poiché:

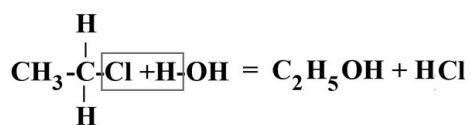
1. essi codificano le regole che collegano i prodotti iniziali ai prodotti finali;
2. non hanno implicazioni dinamiche, cioè non sono correlati con il decorso temporale del processo o con il suo effettivo meccanismo;
3. ogni **violazione** delle regole convenute viene razionalizzata formulando regole nuove, oppure come anomalia; queste violazioni sono riunite insieme e qualificate in una speciale categoria: le "trasposizioni" [Rearrangement -Umlagerung]

Nella figura 9 sono stati raccolti alcuni esempi di 'manipolazione meccanica' tratti da testi universitari stampati ed usati nel periodo 1940-1960. Il procedimento aveva limiti e rischi che qualunque chimico riconosceva. Naturalmente la loro utilizzazione per la dimostrazione delle formule di struttura ha causato errori, rimasti nella letteratura e nei libri di testo assai più a lungo di quanto fosse giustificabile in base sopravvenuta disponibilità di altri mezzi informativi (ad esempio la diffrazione dei raggi X, già affidabile per tali problemi dal 1935). Un caso esemplare tra questi è la sintesi dell'antrachinone da acido benzoico, realizzata nel 1873 da Theodor Zincke (1843-1928) e Rudolf Fittig (1835-1910), che la interpretarono come eliminazione di acqua per azione del cloruro di zinco anidro.

Tale interpretazione fu corroborata nel 1883 dalla sintesi dell'antracene da benzene e tetrabromoetano per azione del bromuro di alluminio, realizzata da Richard Anschütz (1852-1937). La formula di costituzione dell'antracene, con un legame tra gli atomi 9-10 dell'anello centrale, corrispondente al legame C-C del tetrabromoetano, fu accettata nei libri di testo di chimica organica nel 1885-90 e vi rimase per oltre ottant'anni!

Manipolazione dei simboli per rappresentare le combinazioni

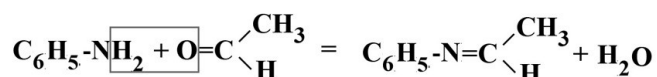
(Codifica delle modalità di manipolazione per razionalizzare il raccordo tra formula di struttura e processi di sintesi e di analisi)



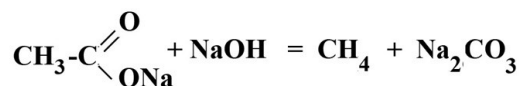
idrolisi



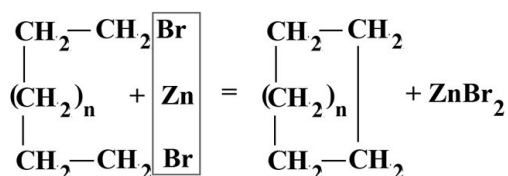
eterificazione



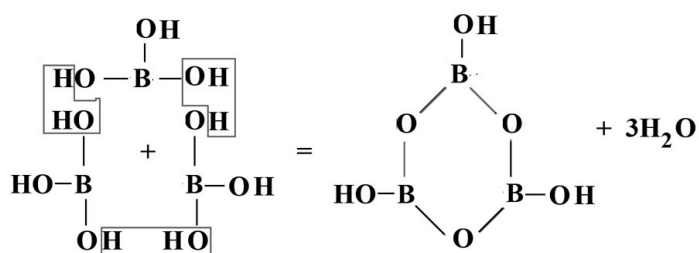
base di Schiff



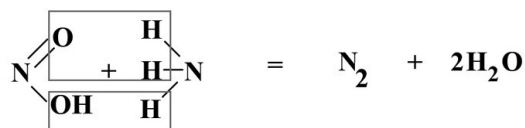
demolizione



ciclizzazione



formazione dei metaborati



reazioni tra nitriti e ammoniaca

Fig.9. Esempi di manipolazione per rappresentare i processi di combinazione tratti da testi pubblicati nel periodo 1940-1960: il raccordo tra formule e processi fu codificato, durante un secolo, in base all'indicazione data da Kekulé nel trattato del 1861

La rappresentazione della struttura molecolare

4. Considerazioni conclusive

La **rappresentazione** come **strumento pratico** di indagine ebbe un valore che prescindeva dalla effettiva realtà spaziale della struttura molecolare. Come tale fu usata diffusamente dai chimici, anche da coloro che mantenevano alcune riserve sulla sua corrispondenza ad una realtà oggettuale. Otto Lehmann (1855-1922), nel suo trattato *Molekular Physik* (1888) [vol.II, p.394] scriveva:

«Le formule sono schemi geometrici che servono a rappresentare i fatti, come mezzi tecnici di aiuto per la memoria [*als mnemotechnisches Hilfsmitteln*].»

William Augustus Tilden (1842-1926) nella sua *Introduction to the Study of Chemical Philosophy*, 8th Edition 1895, p.145, osservava in proposito:

«L'idea di registrare nella formula alcuni fatti osservati nelle possibili trasformazioni di una sostanza ha indotto i chimici ad inferirne che sia possibile rappresentare simbolicamente la posizione relativa degli atomi nello spazio. Lo studente farà bene ad avvicinarsi a questa idea con cautela.... Le linee che collegano i simboli nelle formule non sono intesi a rappresentare un collegamento o legame effettivo, ma indicano solamente in che modo viene esaurita la capacità combinatoria di ciascun atomo.»

E infine Wilhelm Ostwald (1853-1932), in un articolo piuttosto ironico del 1907 intitolato “Il destino dell'atomo” scriveva:

«Abbiamo osservato un singolare spettacolo. L'atomo chimico non ha potuto mantenere la propria rotondità. I fatti conosciuti dell'isomeria, diversità di proprietà per eguale composizione, non consentono, mentalmente, di essere assicurati sull'immagine sferica. Perciò l'atomo di carbonio nelle mani di Kekulé e di Butlerov è stato vanamente stiracchiato in un lungo panino [*zu einer langen Semmel*], mentre in quelle di van't Hoff e Le Bel si è trasformato in un tetraedro e deve rimanere in questa forma per soddisfare le aspettative del chimico.» [dalla raccolta *Die Forderung des Tages*, Leipzig 1910, p.199]

Lo storico della fisica Enrico Bellone ha esaminato in un convegno, nel 1988, alcuni aspetti storici ed epistemologici della fisica ottocentesca connessi a quelli considerati in questo e nel precedente capitolo. In apertura dell'articolo «Molecole, credenze, e teoria cinetica dei gas», egli scrive:

«La costruzione dei fondamenti di una teoria matematica del comportamento molecolare nello stato gassoso ... fu realizzata, in buona parte da un ristretto gruppo di scienziati operanti tra il 1850 e il 1884. E va subito ricordato che quell'impresa si mosse nell'ambito di una cultura percorsa da credenze ostili verso l'edificazione di apparati teorici concernenti atomi e molecole. il nome ‘atomo’ e il nome ‘molecola’ erano infatti intesi, da molti studiosi, come nomi vuoti, come etichette prive di riferimento nella realtà... ». (rif. in bibliografia, p.26)

Bellone cita gli ostacoli che furono frapposti ai sostenitori della teoria cinetica dei gas e documenta che

«... le credenze contrarie alla razionalità di ogni approccio matematico alla struttura atomica e molecolare della materia erano profondamente innervate nelle filosofie personali che codificavano i criteri di accettazione di un lavoro scientifico.» (bibliografia, p.28).

In particolare egli ricorda che la memoria proposta nel 1845 alla Royal Society di Londra dal fisico scozzese John James Waterston (??-??), significativa per la definizione del *cammino libero medio*, fu respinta dal comitato che l'aveva esaminata. Recuperata negli archivi della Royal Society, fu pubblicata a cura di Lord Rayleigh nel 1892.

Nella conclusione del suo articolo Bellone scrive:

«La questione se il termine ‘molecola’ funzionava nelle teorie elaborate attorno alla metà dell'Ottocento, come etichetta di una congettura non affidabile se non come ipotesi ‘ad hoc’, oppure come nome ... facente parte di descrizioni aventi a che fare con settori della realtà - fu impostata, nel periodo qui sommariamente preso in esame, come questione di natura filosofica...» (bibliografia, p.31)

Il percorso storico che abbiamo esaminato in questo capitolo colloca il lavoro inventivo dei chimici in tale contesto: le *molecole dei chimici* erano ipotesi ‘ad hoc’, formulate per spiegare le proprietà chimiche, e diverse perciò dalle *molecole dei fisici*. Va tuttavia sottolineato che Cannizzaro fu tra i pochi che già dal 1858-60 rifiutò tale diversità.

Nella prossima lezione vedremo su quali argomenti sia stata fondata la stereochimica delle molecole. Vorrei tuttavia sottolineare che gli argomenti con cui essa fu sostenuta divennero rigorosamente certi solo dopo che la struttura particellare della materia fu accertata al di là di ogni ragionevole dubbio. Ciò avvenne nel 1907-1909 quando Jean Perrin (1870-1942) verificò sperimentalmente la teoria del movimento browniano [*Expliquer du visible compliqué par l'invisible simple*] elaborata da Albert Einstein (1879-1955). Questo risultato fece cambiare opinione a Ostwald.

Commento: Raccomando lettura della traduzione italiana del libro di Perrin, *Gli Atomi*, Editori Riuniti, Roma 1981, con la prefazione di Carlo Bernardini.

Il valore della **rappresentazione** come strumento metodologico per la conoscenza della realtà molecolare resta una gigantesca acquisizione cognitiva, un enorme passo avanti della epistemologia chimica: dalle ipotesi atomistiche dei filosofi greci del V secolo a.C., per la prima volta dopo 25 secoli, la mente umana superava la barriera che la vincolava a rappresentarsi il mondo degli atomi come estrapolazione a livello microscopico delle proprietà degli oggetti percepiti dai sensi. I chimici avevano acquisito l'*esprit géométrique* di cui Comte li riteneva carenti.

Il primo ad apprezzare il valore delle relazioni binarie di adiacenza per la rappresentazione della struttura molecolare è stato il matematico John J. Sylvester (1814-1897), uno dei fondatori della moderna teoria dei grafi. Nella pagina di apertura del suo articolo "On an application of the new atomic theory to the graphical representation of the invariants and covariants of binary quantics" [*American Journal of Mathematics* 1(1878), pp.64-125] scriveva:

«Per nuova teoria atomica io intendo quella sublime invenzione di Kekulé che si pone rispetto alla vecchia in una relazione alquanto simile a quella che c'è tra l'Astronomia di Keplero e quella di Tolomeo, oppure tra il Sistema della Natura di Darwin e quello di Linneo; come quest'ultimo essa [teoria atomica] si colloca al di fuori dell'ambito immediato dell'energetica, basando le proprie leggi su pure relazioni di forma, e come la prima, quale è stata perfezionata da Newton, possiede leggi con definizioni aritmetiche esatte. ...»

Affinché la traduzione non sembri avere un'enfasi esagerata, ecco l'originale:

«By the new Atomic Theory I mean that sublime invention of Kekulé which stands to the old in a somewhat similar relation as the Astronomy of Kepler to Ptolomy's, or the System of Nature of Darwin to that of Linnaeus; like the latter it lies outside of the immediate sphere of energetics, basing its laws on pure relations of form, and like the former as perfected by Newton, these laws admit of exact arithmetical definitions. ... ».

Bibliografia

La bibliografia italiana specifica del tema trattato è assai limitata.

Vengono indicati i lavori seguenti:

L. CERRUTI - *Uomini e idee della chimica classica*. Eurobase, Milano 1985. Si raccomanda particolarmente il Cap. V per la discussione sull'autonomia epistemologica della chimica.

L. PAOLONI - «Il passato delle teorie strutturali nel presente della chimica». In: *Storicità e attualità della cultura scientifica e insegnamento delle scienze*. Marietti Manzuoli Editore, Firenze 1986, pp.184-207

E. TORRACCA - «Contenuti educativi delle teorie chimiche classiche». *Ibidem*, pp.208-230.

E. BELLONE - «Molecole, credenze, e teoria cinetica dei gas». In *Aspetti storico epistemologici della scienza ottocentesca: genesi e sviluppo della teoria atomistico-molecolare*. Atti del Convegno tenuto a Venezia l'8-9 marzo 1988, a cura di F. Di Cataldo e G.

Michelon, Venezia 1988, pp. 26-32.

I contesti della scoperta della struttura molecolare.

Attività ottica e struttura: la stereochimica

Tra il vecchio e il nuovo, tra l'oggi e il domani, c'è una lotta senza fine. Questa lotta si svolge in tutti i campi della vita umana, compreso quello della scienza. Per oggi si intende tutto ciò che ha già assunto forma stabile, definita, ciò che viene considerato irrefutabile e infallibile. E proprio la credenza nella sua infallibilità, talvolta, fa sì che i rappresentanti della scienza «dell'oggi» siano elemento conservatore che frena il continuo progredire della scienza.
Evgenij Zamiatin (1884-1937)

1. Introduzione

Il discorso svolto nella lezione precedente ha evidenziato l'esistenza di una lunga tradizione del pensare le molecole e gli atomi come oggetti fisicamente collocati nello spazio tridimensionale della nostra esperienza percettiva. Bravais ne sviluppò alcuni aspetti fisico-geometrici con una impostazione che focalizzava l'attenzione sulla razionalità geometrica delle distribuzioni discrete di punti. Pasteur seguì il percorso concettuale di Bravais collegando l'aspetto fisico-geometrico a quello chimico: l'attività ottica era connessa alla dissimmetria dei cristalli rispetto alla riflessione, interpretata come conseguente a quella del poliedro molecolare, causa della non-sovrapposibilità delle forme cristalline emiedriche speculari. Il passo successivo venne fatto circa venticinque anni dopo i lavori di Bravais, nel 1874-75, quando lo sviluppo della *rappresentazione* della costituzione molecolare raggiunse un livello di elaborazione tale da permettere una formulazione del problema in termini più generali. Il termine **stereochimica** nel senso correntemente usato venne proposto nel 1890 da Viktor Meyer (1848-1897) e fu accettato abbastanza rapidamente.

I due protagonisti della innovazione, Le Bel e van t'Hoff, conobbero la lezione di Pasteur del 1860, che citano però in contesti e con significati differenti, poiché solo la formulazione teorica di Le Bel si collocò nel quadro concettuale definito da Bravais. La loro diversa impostazione teorica, già accennata nella lezione precedente, è stata esaminata dal punto di vista storiografico con scopi differenti. Una rassegna di questo tema è stata fatta da Robert B. Grossman [«Van't Hoff, Le Bel, and the development of stereochemistry: a reassessment». *Jour. Chem. Educ.* 66(1989)pp.30-33]. Il mio commento su tale rassegna, *ibidem*, 68(1991)pp.797-8, ed un esame più approfondito dell'intera materia è già stata pubblicato [*Bulletin for the History of Chemistry*, n. 12 (1992) pp.10-24]. Una parte di questi risultati è oggetto anche di questa lezione.

2. La memoria di Le Bel

Joseph-Achille Le Bel (1847-1930) pubblicò nel *Bulletin de la Société Chimique de Paris* [22(1874), pp.337-347] una memoria dal titolo «Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions», intesa a dimostrare, «appoggiandosi su considerazioni di ordine puramente geometrico», una regola generale che valesse a permettere di prevedere in base alla costituzione molecolare se la soluzione di una sostanza avesse o meno potere rotatorio. Base di partenza dichiarata furono i lavori di Pasteur e di altri i quali

«hanno fondato in modo completo la correlazione che esiste tra la dissimmetria delle molecole e il potere rotatorio. Se la dissimmetria esiste solo nella molecola cristallina [cioè l'individuo molecolare costitutivo del cristallo], soltanto il cristallo sarà attivo [come Pasteur aveva già detto nelle lezioni del 1860 con riferimento al quarzo]; se invece essa appartiene alla molecola chimica, allora tale dissimmetria si manifesterà attraverso il potere rotatorio *della soluzione*.» [il corsivo è nell'originale]

Una primo commento da fare è che il linguaggio di Le Bel deriva da quello di Pasteur, a sua volta derivato da quello di Bravais, i cui teoremi geometrici sono citati in una nota a piè di pagina in apertura della memoria:

«Noi raccomandiamo, per lo studio dei teoremi relativi alla simmetria dei poliedri, la lettura della memoria del Signor Bravais: *Études cristallographiques*, che è inserita negli *Annales de l'École Polytechnique*»

Una secondo commento è inteso a sottolineare che Le Bel distingue la «molecola cristallina» dalla «molecola chimica», un ulteriore passo avanti rispetto alla formulazione di Bravais, il quale aveva sostenuto come necessaria la *congruenza* tra la simmetria del poliedro molecolare e la simmetria della forma cristallina. L'analisi di Pasteur aveva invece riconosciuto che una tale consequenzialità poteva mancare: esistevano cristalli caratterizzati da dissimmetria speculare e da potere rotatorio, che perdevano questo potere quando il cristallo veniva disciolto in un solvente o riscaldato fino a fusione.

Continuiamo l'esame della memoria di Le Bel per ciò che concerne il metodo della dimostrazione:

«Nei ragionamenti che seguiranno faremo astrazione dalle dissimmetrie che potrebbero risultare dall'orientazione che possiedono nello spazio gli atomi e i *radicali monovalenti* [corsivo nell'originale: *radicaux mono-atomiques*], il che si riduce ad uguagliarli a sfere o punti materiali. ... Questa restrizione è giustificata dal fatto che, senza far ricorso a tale orientazione, è stato possibile prevedere tutte le isomerie osservate finora».

Il termine *mono-atomique* è stato qui tradotto con 'monovalente' per dare al testo una comprensibilità attraverso il significato di termini attuali (di oggi!). Tuttavia va tenuto presente che Le Bel usò il termine *atomicité* come indicazione del *numero di equivalenti* contenuto in un atomo, senza attribuirgli il significato di proprietà intrinseca dell'atomo, nello stesso senso delle immagini grafiche di Kekulé negli anni 1858-1866 (quindi non di *valenza* operante in una direzione definita).

Dopo queste premesse Le Bel passa ad enunciare il **primo principio generale**:

«Consideriamo una molecola di un composto chimico avente la formula MA_4 ; M è un radicale semplice o complesso combinato a quattro atomi monovalenti [*atomes mono-atomiques*] A suscettibili di essere rimpiazzati mediante sostituzione. Facciamo la sostituzione di tre di essi con radicali monovalenti [*monoatomiques*] diversi tra loro e non identici a M: la sostanza [*le corps*] ottenuta sarà dissimmetrica. Infatti l'insieme dei radicali R, R', R" ed A, assimilati a punti materiali differenti tra loro, forma di per se stesso un edificio non sovrapponibile alla propria immagine, ed il residuo M non potrebbe ristabilire la simmetria. Perciò, in generale, se una sostanza deriva dal nostro tipo primitivo MA_4 per sostituzione di A con tre atomi o radicali distinti, la sua molecola sarà dissimmetrica ed avrà potere rotatorio.»

Si deve notare che questo enunciato ha una rigorosa ed ampia generalità: esso stabilisce che l'esistenza del potere rotatorio è una conseguenza necessaria della non-sovrapponibilità delle **immagini geometriche** delle rispettive molecole. Rispetto ad esso Le Bel considera solo due eccezioni: - quando, supposto che M sia un singolo atomo, i quattro atomi A giacciono su in medesimo piano di simmetria, cioè la molecola sia piana; - oppure quando l'atomo A sia sostituito con MRR'R", nel qual caso «l'effetto di questi due gruppi eguali sulla luce polarizzata può compensarsi o sommarsi: se vi è compensazione la sostanza sarà inattiva.»

Vedremo più avanti che le immagini geometriche associate da Le Bel ad una molecola non sono **necessariamente conformi alle rappresentazioni** costruite con i criteri adottati dalla teoria della costituzione elaborata da Kekulé e da altri.

Il **secondo principio generale** si riferisce alla bisostituzione.

«Se nel nostro tipo fondamentale sostituiamo solo due radicali R e R', potrà aversi simmetria o dissimmetria a seconda della costituzione della molecola tipo MA_4 . Se questa molecola aveva primitivamente un piano di simmetria passante per gli atomi A che sono stati sostituiti con R e R', questo piano resterà piano di simmetria anche dopo la sostituzione e la sostanza sarà inattiva. ... In particolare, se accade che non soltanto la monosostituzione fornisca un unico mono-derivato, ma che due e persino tre sostituzioni producano un unico e medesimo isomero chimico [*il lettore consideri le implicazioni di questa aggettivazione*], allora siamo obbligati ad ammettere che gli atomi A occupano i vertici di un tetraedro regolare i cui piani di simmetria saranno identici a quelli della molecola totale MA_4 , nel qual caso nessuna molecola bisostituita possederà potere rotatorio.»

Questo secondo principio è inteso da Le Bel come applicabile al caso generale in cui M sia *un radicale o gruppo complesso*. Il fatto che i quattro atomi A possano trovarsi ai vertici di un tetraedro implica necessariamente solo l'esistenza dei corrispondenti piani di simmetria, non una *particolare proprietà o forma* di M. Quindi nel contesto dell'analisi svolta non solo il metano CH_4 è tetraedrico, ma anche l'etilene C_2H_4 potrebbe avere i piani di simmetria del tetraedro: ciò dipenderà dal modo in cui si qualifica il gruppo complesso M, per l'etilene identificabile come C_2 . Vedremo più avanti le conseguenze questa impostazione del ragionamento di Le Bel.

La «formula atomica» menzionata nel titolo è quindi una immagine della molecola che ne conserva le proprietà geometriche. Da quanto ha premesso egli non estrapola che alle "atomicità" degli atomi nella molecola corrispondano "affinità" aventi orientazioni definite nello spazio: si limita a non negarne la possibilità, affermando che non è una condizione necessaria, e quindi che non è una circostanza deducibile dalla osservazione del potere rotatorio. **Questo ragionamento è assolutamente corretto.**

3. Le pubblicazioni di van't Hoff

Le pubblicazioni di Jacob Hendrik van't Hoff (1852-1911) furono tre. La prima, dal titolo "Sur les formules de structure dans l'espace", pubblicata negli *Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles* [vol.9(1874) pp.445-454] e datata 5 settembre 1874, è il riassunto in lingua francese della sua tesi dottorale, presentata alla università di Utrecht. Dopo aver letto la nota di Le Bel, van't Hoff inviò alla Società Chimica di Parigi una stesura abbreviata del testo pubblicato sugli *Archives*, avente lo stesso titolo ma priva di figure, nella quale esponeva nuovamente i punti essenziali della sua teoria. Questo manoscritto venne inviato tramite Arthur Henninger (1850-1884), che lavorava nel Laboratorio di Charles A. Wurtz alla *École de Médecine*, dove Le Bel era assistente. I tre si erano infatti conosciuti nella tarda primavera del 1873, quando van't Hoff aveva visitato il laboratorio di Wurtz. La nota venne comunicata alla Società parigina il 5 marzo 1875, pubblicata nel *Bulletin de la Société Chimique* [vol.23(1875)pp.295-301] e discussa nella riunione del 19 marzo, ricevendo alcuni rilievi critici di Marcelin Berthelot (1827-1907) che presiedeva la seduta. Nello stesso tempo van't Hoff lavorava alla redazione del suo testo più celebre, *La chimie dans l'espace*, un libricino di 43 pagine che avrebbe pubblicato poco dopo a Rotterdam con la data del maggio 1875.

Tra Le Bel e van't Hoff non vi sono state, né allora né poi, discussioni sulla priorità dei rispettivi lavori: ad ambedue era ben chiaro che tali lavori derivavano da posizioni teoriche differenti. Ecco in proposito come van't Hoff conclude la comunicazione che aveva inviato al *Bulletin*:

«Quanto precede è l'estratto di una nota pubblicata a Utrecht e tradotta in francese negli *Archives Néerlandaises* nello stesso momento in cui la memoria del Signor Le Bel sulle relazioni tra il potere rotatorio e le formule atomiche appariva sul *Bulletin*. In questo bel lavoro l'autore tratta da un punto di vista un po' differente le materie che io ho trattato nella prima parte di questo; tuttavia ho voluto presentarlo per intero poiché esso forma un insieme. È evidente che nel caso dei composti aromatici il Signor Le Bel ha discusso il problema dell'asimmetria in tutta la sua generalità, mentre io mi sono limitato a trattare un caso speciale.»

Tornerò su quest'ultimo punto nella lezione successiva, specificamente dedicata al caso del benzene. Per adesso passo ad esporre la formulazione della teoria di van't Hoff come fu presentata nella nota del settembre 1874.

«...Poiché il punto di partenza delle considerazioni che seguono è stato trovato nella chimica delle combinazioni del carbonio, per il momento io mi occuperò soltanto di queste.

Viene sempre più largamente riconosciuto che le formule di costituzione generalmente adottate sono incapaci di spiegare certi casi di isomeria; ciò forse è conseguenza del fatto che non ci si è pronunciati abbastanza chiaramente sulla reale situazione degli atomi.

Se si ammette che essi siano giacenti in un piano, come per esempio l'alcool isobutilico, quando le quattro affinità [*affinités*] di ciascun atomo di carbonio siano rappresentate da quattro direzioni situate nello stesso piano e perpendicolari tra loro, e se si applica questa ipotesi ai derivati del metano ottenuti rimpiazzando successivamente i diversi atomi di idrogeno con gruppi univalenti [*univalents*] R₁, R₂, ecc., si ottiene un numero di isomeri ... molto superiore a quelli finora conosciuti.

Viceversa la teoria è in accordo con i fatti adottando una ipotesi che consiste nel figurarsi le affinità dell'atomo di carbonio dirette verso i vertici di un tetraedro del quale lo stesso atomo di carbonio occupa il centro. Il numero degli isomeri si riduce allora semplicemente a:

uno per CH₃R, CH₂(R₁)₂, CH₂(R₁R₂), CH(R₁)₂(R₂) ; ma due isomeri per CH(R₁R₂R₃), o in modo più generale per C(R₁R₂R₃R₄).... In altri termini:

Nel caso in cui le quattro affinità di un atomo di carbonio siano saturate da quattro gruppi univalenti tra loro diversi, si possono ottenere due, e solamente due, tetraedri differenti, che sono uno l'immagine speculare dell'altro e che non possono mai essere portati mentalmente a ricoprirsi; cioè a dire si ha a che fare con due formule isomere nello spazio. [corsivo nell'originale]

...Io credo di essere giunto a stabilire che le combinazioni che possiedono un siffatto atomo di carbonio... (... che d'ora in poi chiameremo un atomo asimmetrico) mostrino delle anomalie, in rapporto alla isomeria e ad altri caratteri, che non sono implicate nelle formule utilizzate finora.»

Questa ampia citazione mostra chiaramente la differenza nel **linguaggio** (la valenza-affinità, caratterizzata da una direzionalità spaziale) e nel **concetto** (organizzazione spaziale degli atomi nelle molecola) rispetto ai principi esposti da Le Bel. La teoria di van't Hoff poneva l'enfasi sulle formule come **rappresentazioni strutturali** e considerava l'isomeria una conseguenza necessaria della collocazione nello spazio delle affinità atomiche, aventi carattere direzionale.

Il **collegamento con il potere rotatorio** veniva stabilito con una separata e successiva ipotesi-affermazione:

(a) «Ogni composto del carbonio che, in soluzione, imprime una deviazione al piano di polarizzazione, possiede un atomo di carbonio asimmetrico.» [corsivo nell'originale]

Dopo aver esaminato un certo numero di esempi di sostanze otticamente attive ed aver constatato che le sostanze otticamente attive perdono il loro potere rotatorio quando viene eliminata l'asimmetria dell'atomo di carbonio, considerò, rispetto ai fatti sperimentali, **il reciproco** dell'ipotesi-affermazione sopra scritta ed osservò:

«... che in un gran numero di casi il reciproco di (a) non si verifica, cioè a dire, che le combinazioni nelle quali si trova un tale atomo non sembrano essere tutte attive sulla luce polarizzata .» [corsivo nell'originale]

Quindi è ben chiaro che nella formulazione originale di van t'Hoff (settembre 1874, marzo 1875) l'attività ottica era conseguente **soltanto alla presenza del carbonio asimmetrico** nella molecola. Nel commento conclusivo della sua memoria van t'Hoff indicò i risultati ottenuti nello studio dei cristalli come giustificazione del collegamento che aveva stabilito. Ecco quanto scrisse:

«La mia osservazione concernente le combinazioni che sono attive in soluzione, concernente cioè le molecole attive, si riallaccia alle vedute del Signor Rammelsberg sui cristalli attivi. Infatti questo scienziato, estendendo le osservazioni di Herschel e di Pasteur, sostiene che la proprietà di agire allo stato solido sul piano di polarizzazione ... coincide con la comparsa di due forme cristalline che ... sono una l'immagine speculare dell'altra. È evidente che in questo caso si tratta di un modo di disporsi delle molecole nel cristallo attivo, completamente analogo alla disposizione asimmetrica dei gruppi di atomi nella molecola attiva, come nella mia ipotesi...».

[Karl F. Rammelsberg (1813-1899), John Herschel (1792-1871)]

Perciò secondo van't Hoff la molecola è otticamente attiva perché i gruppi disposti intorno all'atomo di carbonio asimmetrico hanno una organizzazione spaziale simile a quella che hanno le molecole nei cristalli otticamente attivi. Ne *La chimie dans l'espace* van't Hoff riprese e precisò questo discorso, citando le stesse fonti ed argomentando che i quattro gruppi legati al carbonio asimmetrico sono collocati nello spazio in una sequenza spiraliforme, destrogira per un isomero e levogira per l'altro.

4. Il confronto delle teorie di Le Bel e di van't Hoff

Il collegamento che van't Hoff stabiliva tra asimmetria e potere rotatorio era perciò fondato su una *estensione analogica*: la dissimmetria generata dalle molecole disposte in modo asimmetrico nel cristallo era analoga a quella generata dai gruppi disposti intorno all'atomo di carbonio nella molecola. Egli propose una teoria della struttura molecolare nella quale svolgeva un ruolo cruciale l'ipotesi di disposizione spaziale tetraedrica delle affinità del carbonio: questa ipotesi era coerente con l'esistenza di isomerie dovute alla non sovrapposibilità delle immagini speculari quando nelle molecole è presente un carbonio asimmetrico. Queste isomerie erano rese manifeste dalla attività ottica. La verifica sperimentale della teoria era fatta mediante la *conta di tutti gli isomeri* prevedibili.

La problematica affrontata da Le Bel era differente: l'attività ottica di una sostanza disciolta si manifesta quando la sua molecola è dissimmetrica, ossia tale che le sue immagini speculari siano non-sovrapposibili. La manifestazione dell'attività ottica nelle soluzioni di sostanze riconducibili allo schema generale MARR'R" permetteva quindi di conoscere i caratteri di simmetria della molecola, pensata e rappresentata come poliedro.

La differenza tra queste due posizioni nel caso dei composti della serie satura si riduce alla accettazione (per van't Hoff, come ipotesi costitutiva) o al rifiuto (per Le Bel, come ipotesi non necessaria) della spazialità tetraedrica delle affinità-[atomicità] dell'atomo di carbonio. La trattazione da essi svolta segue linee paragonabili e le rispettive conclusioni sono uguali. La differenza tra le due posizioni viene evidenziata esaminando invece l'applicazione delle rispettive teorie al caso dei composti non saturi di tipo etilenico, che ambedue trattarono nelle memorie del 1874.

A – La trattazione di Le Bel : «Sostanze grasse a due atomicità libere»

Sotto questo titolo Le Bel esordiva rilevando che non si conoscono sostanze non-sature otticamente attive, salvo il caso in cui il gruppo non-saturo sia tra i sostituenti, come nel valerato di allile. Poi continua così:

«Poiché tutte le sostanze a due atomicità libere derivano dall'etilene, è a quest'ultima sostanza che noi dobbiamo applicare, se del caso, i principi generali di cui ci siamo serviti in precedenza. Lasciamo da parte il caso in cui i quattro atomi di idrogeno non abbiano posizioni fisse ciascuno relativamente agli altri [*questo significa i casi che trent'anni dopo saranno detti delle sostanze tautomeriche*], poiché in questo caso la loro sostituzione non darebbe sostanze dissimmetriche. Se invece le loro posizioni relative sono fisse, noi potremo applicare all'etilene lo stesso ragionamento applicato al formene [*nel linguaggio di oggi: al metano*].

Se i quattro atomi di idrogeno sono nello stesso piano [*ossia identificando M, "radicale semplice o complesso", come C=C*], che è un caso possibile, allora non vi sarà nessun derivato trisostituito dotato di attività ottica; tutta-

La stereochimica

via non disponiamo di esempi ben studiati di derivati dall'etilene con tre sostituzioni, e perciò al momento presente non possiamo decidere questa questione.

Per quanto concerne il secondo principio generale, esso *non è applicabile* al caso dell'etilene, poiché la formula $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ mostra che già con due sostituzioni si ottengono isomeri chimicamente diversi. Ciò non si oppone affatto a che questi atomi siano nel medesimo piano, nel qual caso i derivati con due sostituzioni sarebbero inattivi. In caso contrario [*cioè ove la bisostituzione producesse sostanze otticamente attive*], per spiegare le isomerie dei derivati etilenici, saremmo obbligati a supporre gli atomi di idrogeno collocati ai vertici di una piramide quadrata emiedrica, ma sovrapponibile alla propria immagine P/2 e si otterrebbero con due sostituzioni differenti due isomeri, uno simmetrico e l'altro dissimmetrico; questi isomeri sarebbero ambedue simmetrici [*quindi inattivi*] qualora i radicali sostituiti fossero gli stessi, come accade per gli acidi maleico e fumarico. Ne segue che sarà sufficiente lo studio ottico di due derivati bisostituiti come l'amilene da alcool amilico attivo: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ e del suo isomero $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ per dimostrare se i quattro atomi di idrogeno sono o no nello stesso piano.» (Vedere fig. 1)

Come è facile vedere la conclusione di Le Bel considerava il caso dell'etilene un problema aperto, per la cui soluzione occorre fare una ricerca sperimentale, al fine di scegliere tra due ipotesi: i quattro atomi di idrogeno in un piano oppure ai vertici di una piramide a base quadrata. Egli non offriva disegni o schemi grafici per darcene una immagine, perché in tal caso sarebbe stato obbligato a collocare nello spazio anche il gruppo M, cioè i due atomi C=C, cosa che egli evitò di fare lasciando alla nostra libertà immaginativa di pensare la forma della molecola: piana oppure piramidale. Quest'ultima alternativa ci riporta inevitabilmente alla concezione di Bravais della molecola come poliedro, e cioè al discorso di Le Bel nella parte iniziale della memoria: «di basarsi su considerazioni di ordine puramente geometrico» e di ritenere la correlazione tra potere rotatorio e dissimmetria della molecola fondata sulle «dimostrazioni matematiche dell'esistenza necessaria di questa correlazione, che considereremo come un fatto interamente acquisito». In questo senso egli fa un passo indietro rispetto a Pasteur che aveva considerato come non necessaria la consequenzialità tra forma del cristallo e forma della molecola.

Nelle formule che utilizzò Le Bel la *realtà spaziale* delle relazioni di adiacenza veniva quindi subordinata alla compatibilità con le *proprietà di simmetria che il poliedro molecolare deve possedere*, e la loro caratterizzazione nel caso MA_4 era considerata possibile attraverso lo studio dell'attività ottica nei derivati sostituiti. Questo punto cruciale fu compreso da van't Hoff dopo la lettura della memoria di Le Bel, ed entrò poi nel suo lavoro fondamentale, *La chimie dans l'espace*.

B – La trattazione di van't Hoff: «L'influenza del nuovo modo di rappresentazione sulle combinazioni con atomi di carbonio doppiamente legati»

Il linguaggio del titolo è del tutto differente: non si parla dei composti insaturi, ma viene data per conosciuta ed acquisita la rappresentazione che ne aveva dato Kekulé, con riferimento esplicito prima al caso del **doppio legame**, al quale seguirà quello del **triplo legame**: il modello tetraedrico è usato in modo assolutamente conforme a quello che Kekulé aveva descritto nel 1867, anche se non è citato esplicitamente.

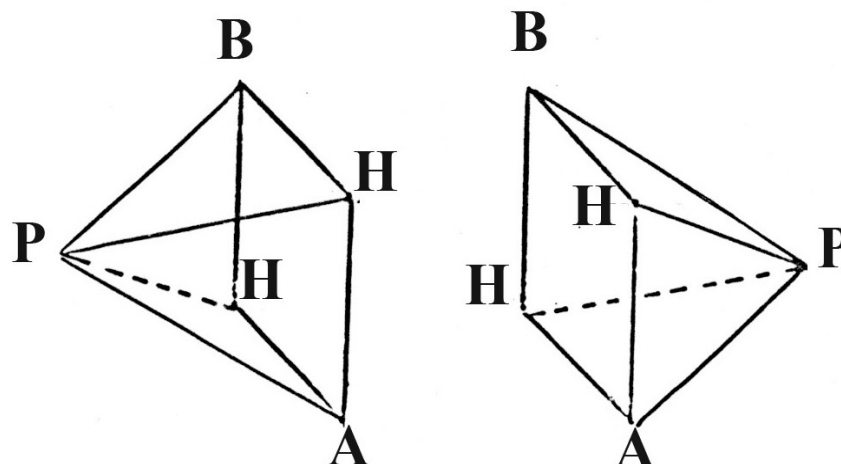
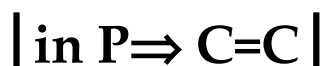
Ecco la trattazione (le immagini originali sono riprodotte nella fig.1):

«Nel caso di un legame doppio, l'immagine consiste in due tetraedri che si toccano lungo un lato (fig.IX e X); A e B rappresentano i legami dei due atomi di carbonio, R_1 , R_2 , R_3 e R_4 i gruppi univalenti che saturano le affinità rimaste libere di questi atomi di carbonio.

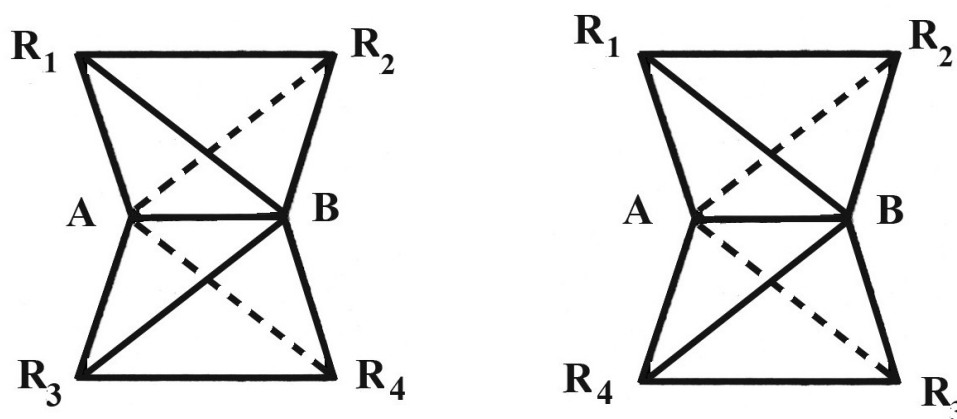
Se R_1 , R_2 , R_3 e R_4 sono gruppi identici, è possibile costruire mentalmente una unica figura, e la stessa cosa accade quando si ha identità solo tra R_1 e R_2 o tra R_3 e R_4 ; *ma se, simultaneamente, R_1 differisce da R_2 e R_3 da R_4 - senza escludere tuttavia che possano essere eguali R_1 ed R_3 , R_2 e R_4 - allora è possibile costruire due solidi, rappresentati dalle figure IX e X, la cui differenza si riferisce alla posizione relativa dei gruppi R_1 e R_2 rispetto a R_3 e R_4 ; la dissimiglianza di queste figure, il cui numero si riduce a due, annuncia un caso di isomeria non implicato nel modo ordinario di rappresentazione.* [corsivo nell'originale]

Considerando i fatti, io credo di aver riscontrato tra le combinazioni organiche casi che possono essere interpretati in questo modo:

1. Acido maleico e acido fumarico, la cui isomeria non ha trovato ancora una spiegazione plausibile...
2. Acido bromomaleico e acido isobromomaleico...
3. Acidi citra-, ita- e mesaconico...
4. Acidi crotonici, solido e liquido ...
5. Gli acidi clorocrotonico e cloro-isocrotonico... »



Modello geometrico dell'etilene di Le Bel



Modello strutturale dell'etilene di van't Hoff (numerate nell'originale figure IX e X)

Fig.1. Confronto dei modelli dell'etilene secondo le proposte di Le Bel e di van't Hoff nel 1874

Come si vede l'impostazione del discorso è lineare: si prevedevano le possibili isomerie conseguenti a modi diversi di occupare lo spazio e si elencavano gli esempi che potevano essere portati a conferma del modello proposto.

Nel testo del 1875, *La chimie dans l'espace*, dopo aver compreso (ma non esplicitamente riconosciuto) la generalità dell'impostazione geometrica di Le Bel, le previsioni di van't Hoff furono più estese:

a) le previsioni per l'attività ottica delle sostanze in cui M è $(C=C)_n$, [gli alleni], differenziando i casi in cui n è pari (attive) da quelli in cui n è dispari (inattive) [si deve ricordare che la prima sintesi di un allene otticamente attivo è stata fatta nel 1935!];

b) una previsione del lavoro sperimentale da fare per distinguere, nella formula del nucleo C_6 del benzene, tra l'ipotesi di esagonale di Kekulé e quella prismatica di Ladenburg, essendo in quest'ultimo caso l'attività ottica di alcuni derivati bisostituiti una necessaria conseguenza della spazialità molecolare. (Questo aspetto del confronto verrà trattato diffusamente nella lezione successiva)

5. L'atteggiamento della comunità scientifica

La differenza tra le due posizioni fu chiara non solamente agli autori, ma anche ad una parte della comunità scientifica del tempo. Le critiche si appuntarono esclusivamente su van't Hoff, poiché venne chiaramente percepita la rottura epistemologica da lui operata nella prassi interpretativa delle osservazioni sperimentali raccolte dai chimici organici.

Le critiche di Berthelot alla presentazione della nota di van't Hoff il 19 marzo 1875 mossero da un apprezzamento della innovazione e la loro forma fu certamente cortese:

«non si può negare in generale l'interesse di formule di questo tipo, più razionali di quelle piane consuete; tuttavia occorre considerare che una rappresentazione soddisfacente dei composti chimici non può essere ottenuta senza introdurre la nozione dei movimenti rotazionali e vibrazionali di ogni singolo atomo o gruppo dentro la molecola.»

Nel 1877 venne pubblicata la traduzione tedesca di *La chimie dans l'espace* curata da Felix Carl Herrmann (1848-1912), con la prefazione di Johannes Wislicenus (1835-1902), che presentava calorosamente *Die Lagerung der Atome im Raume* scrivendo tra l'altro:

«L'idea fondamentale di questa teoria è la dimostrazione che l'atomo di carbonio combinato con quattro gruppi diversi produce sempre due casi di isomeria nello spazio... Van't Hoff sviluppa quello che è attualmente un punto di vista assai ben fondato, in modo logico e coerente, e lo sostiene estendendolo ai casi finora osservati ed a quelli che al momento superano tale confine...»

Il commento di Albert Ladenburg (1842-1911), pubblicato sul *Berichte* (1877) fu lapidario:

«van't Hoff introduce nelle formule quello che io e molti altri chimici ne teniamo oculatamente fuori, le rappresentazioni spaziali...»

La recensione di Hermann Kolbe (1818-1884), pubblicata su *Journal für praktische Chemie* (1877), è assai più nota per il tono ed il linguaggio che egli usò. Per capirne l'asprezza dobbiamo anche ricordare che Kolbe era stato e rimase il più strenuo oppositore della elaborazione fatta da Kekulé del concetto di legame, che definiva “parole prive di senso”, e della rappresentazione che ne veniva data, sostenendo invece l'esistenza di una gerarchia costitutiva tra gli atomi della molecola (giustificata, sperimentalmente, dalle sostituzioni successive, per esempio degli atomi H negli idrocarburi saturi, nel benzene, ecc). Ecco uno stralcio della recensione del volumetto, intitolata “Zeichen der Zeit (Segni del tempo)”:

«...Un certo Dr J.H. van't Hoff, che lavora nella scuola veterinaria di Utrecht, sembra trovare di poca soddisfazione la ricerca chimica accurata. Egli ritiene più conveniente cavalcare Pegaso (evidentemente preso in prestito dalla Scuola Veterinaria) e volare sul Parnaso chimico, dove gli atomi gli appaiono organizzati nell'universo...»

Il prosaico mondo dei chimici trova poco gusto in queste allucinazioni...

Come già detto avrei ignorato questo testo se non fosse che, incomprensibilmente, Wislicenus lo ha corredato di una prefazione nella quale, non scherzando, ma seriamente e caldamente raccomanda questo lavoro come un risultato meritorio ...»

Per rendere giustizia a Wislicenus si deve ricordare che, dopo aver isolato e caratterizzato i due isomeri ottici dell'acido lattico, aveva scritto nel 1869 [*Berichte*, vol.2 (1869), p.550]:

«Se le molecole possono essere strutturalmente identiche e tuttavia avere proprietà diverse, allora questa differenza è spiegabile solo con l'ipotesi di una differente organizzazione degli atomi nello spazio.»

Egli era quindi intellettualmente pronto a cogliere il nuovo che la teoria di van't Hoff proponeva.

Nel 1877 lo *Athenaeum Illustre* di Amsterdam veniva elevato al rango di università come le altre tre già famose dei Paesi Bassi: Groningen, Leida e Utrecht, e van't Hoff vi era nominato Professore di Chimica, Mineralogia e Geologia. In occasione della inaugurazione del suo corso, l'11 ottobre 1878, egli rispose alle critiche di Kolbe con la lezione “L'immaginazione nella scienza”, una apologia del ruolo della immaginazione creativa nella scienza e nelle arti. La traduzione inglese di questa lezione è stata pubblicata dall'Editore Springer, Berlino, nel 1967.

Nel 1887 van't Hoff pubblicava la seconda edizione de *La chimie dans l'espace* con il titolo *Dix années dans l'histoire d'une théorie* e nella conclusione osservava con soddisfazione che tale teoria era già **esposta in alcuni libri di testo**.

Nel 1890 la collocazione spaziale degli atomi intorno all'atomo di azoto fu utilizzata da Arthur Hantzsch (1857-1935) e da Alfred Werner (1866-1919) nel lavoro di tesi di quest'ultimo per classificare gli isomeri stereochimici delle ossime [anch'essi nella loro memoria, *Berichte*, 23(1890) pp.1243-1250, usarono gli aggettivi *stereochemisch isomere* e vanno perciò ricordati insieme a V. Meyer tra i primi che usarono questo termine].

Nel 1893 la spazialità delle molecole venne proposta da Werner come canone interpretativo nel campo della chimica inorganica. Il suo modo di procedere aveva molti punti in comune con quello di van't Hoff e lui stesso dichiarava di averne seguito la traccia. Dopo aver esaminato i modelli strutturali proposti fino ad allora per i cosiddetti complessi molecolari e sali doppi, poneva il problema in questi termini: «Con quale organizzazione spaziale possiamo rappresentare l'intero complesso molecolare?» La risposta era così formulata:

«Se pensiamo l'atomo del metallo come centro dell'intero sistema, è possibile nel modo più semplice collocare sui vertici di un ottaedro le molecole ad esso legate.»

Dopo aver presentato i modelli (fig. 2) che razionalizzavano la struttura dei complessi molecolari del tipo $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_6$ e di sali doppi come $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$, Werner annotò che occorreva «...ammettere un nuovo concetto caratteristico per gli atomi, chiamato **numero di coordinazione** ... Valenza e numero di coordinazione insieme lasciano dedurre una teoria semplice delle combinazioni inorganiche.» [La prima evidenza sperimentale a sostegno del modello proposto venne dalla misura della conducibilità elettrica delle soluzioni dei complessi. Il lavoro fu svolto insieme da Werner e Arturo Miolati (1869-1956) ed le tre memorie furono pubblicate anche nella *Gazzetta chimica Italiana*: 23(1893) pp.140-165; 24(1894) pp.408-427; 27(1896) pp.299-316. Mi sia consentito un ricordo personale: ho conosciuto Miolati nell'ottobre 1944, grazie a G.B. Marini Bettòlo, in occasione del mio lavoro di tesi, ed ebbi da lui l'indicazione bibliografica sulle misure di conducibilità elettrica delle soluzioni di cloruro mercurico in acetone.]

La dimostrazione definitiva dell'ipotesi di coordinazione ottaedrica venne ottenuta da Werner e Viktor King (1886-1958) nel 1911 quando essi isolarono i due isomeri ottici del catione *cis*-dicloro-bis(etilendiammina)-cobalto(III), con un atomo di cobalto "asimmetrico". Per questi risultati Werner ebbe il premio Nobel per la chimica nel 1913.

Questa lezione può essere conclusa con la citazione di un pensiero di Werner sulla chimica, scritto nel 1905, (ricordato dal suo più importante biografo, George B. Kauffman): «**Die Chemie muss zur Astronomie der Molekularwelt werden**», La chimica deve diventare l'astronomia del mondo molecolare.

Oltre quaranta anni prima, nella prolusione dell'ottobre 1863 all'apertura dell'anno accademico 1863-64, Cannizzaro aveva scritto:

«Su ciò si fonda il mio convincimento, che l'avvenire della fisica molecolare e della chimica filosofica sarà riposto nell'imitare ed appropriarsi i metodi matematici dell'astronomia, dopo che saranno ancora più perfezionati.»

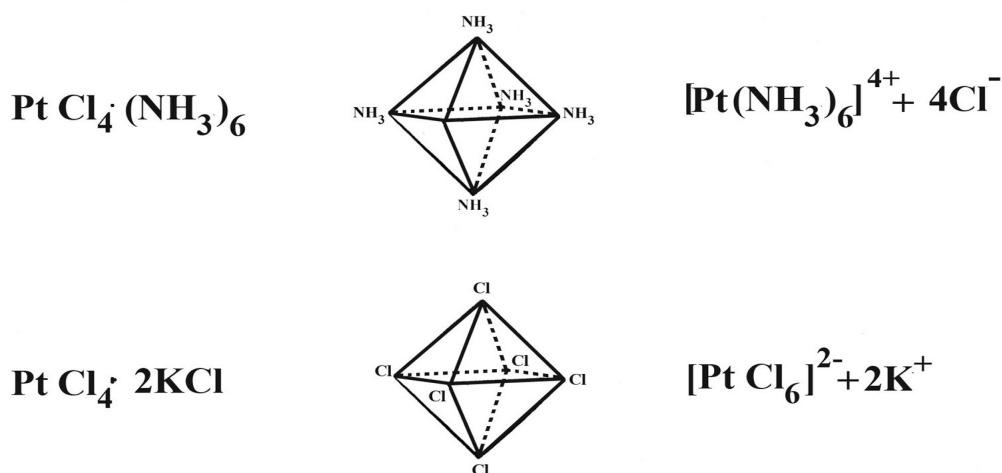


Fig.2. Modelli di coordinazione ottaedrica proposti da A.Werner nel 1893

La stereochimica

Cannizzaro (morto nel 1910) forse poté leggere quello che scriveva Werner (morto nel 1917), ma nessuno dei due giunse a vivere fino agli anni in cui queste intuizioni sono diventate uno strumento della creatività chimica.

Bibliografia

Una rassegna parziale, ma abbastanza ampia, è stata fatta da me nella memoria «La struttura molecolare del benzene: origine stereochimica delle formule sbagliate», in *Atti del III convegno nazionale di storia e fondamenti della chimica*, a cura di F. Abbri e F. Crispini, Edizioni Brenner, Cosenza 1991, pp.225-254. Il materiale storico connesso a queste ricerche sarà esposto nelle due lezioni successive.

I contesti della scoperta della struttura molecolare

La cristallografia morfologica come accesso alla struttura molecolare

1. Introduzione: la morfologia dei cristalli

L'accesso alla struttura molecolare attraverso la forma dei cristalli parte dai fondamenti geometrici enunciati da Bravais nel 1849. È opportuno un breve richiamo: il cristallo è «considerato come *assemblage* di molecole poliatomiche», la molecola un poliedro di atomi organizzati intorno al baricentro, dove gli atomi agiscono come poli [pôles] di forza dai quali deriva la polarità molecolare. Il passaggio allo stato solido, da qualunque fase avvenga, richiede che ogni molecola si collochi al suo posto, secondo una orientazione che permetta lo sviluppo della faccia del cristallo. Ecco le parole di Bravais:

«Nella cristallizzazione, le linee omologhe di queste molecole diventano parallele...; così l'orientazione molecolare è la stessa da un estremo all'altro del cristallo. La polarità molecolare e la variazione delle forze in funzione della direzione sono conseguenti alla figura poliedrica della molecola ed alla legge secondo cui le forze emananti da ciascun vertice variano secondo la distanza».

Partendo da questa ipotesi, sulla base dei teoremi da lui stesso stabiliti, egli giunge a due notevoli generalizzazioni. La prima è che

«in tutti i cristalli oloedrici, il poliedro molecolare possiede gli stessi assi e piani di simmetria dell'*assemblage*, ed un centro di simmetria nel suo centro di figura».

La seconda, che

«nei cristalli emiedrici o tetartoedrici [cioè quelli in cui il numero delle facce delle forme oblique si riduce alla metà o ad un quarto], una parte degli assi o piani di simmetria del cristallo [*assemblage*] mancano nel poliedro molecolare».

La deduzione conclusiva è così espressa:

«I poliedri molecolari a simmetria complessa cristallizzano nei sistemi a simmetria complessa, e quelli a simmetria semplice nei sistemi a simmetria semplice».

«La simmetria molecolare determina quella dell'*assemblage* cristallino».

[A. Bravais, *Études Cristallographiques*. Gauthiers-Villars, Paris 1866, pp. 196-197, 200-202]

Queste conclusioni davano un fondamento geometrico alla cosiddetta legge dell'**isomorfismo** enunciata nel 1819-1823 da Eilhard Mitscherlich (1794-1863), studiando in modo sistematico sostanze diverse che danno **cristalli di forma identica** sia per se che mescolate in qualsiasi proporzione, cioè i cosiddetti **cristalli misti**. I dati principali sulla cui generalizzazione venne fondata tale legge derivarono dal confronto tra solfati e seleniati, che permise a Mitscherlich di determinare il peso atomico del selenio partendo da quello dello zolfo. Significativo anche l'isomorfismo tra fosfato e arseniato di potassio; tra la calcite, carbonato di calcio, ed il nitrato di sodio: CaCO_3 ed NaNO_3 .

Nel contesto storico dell'isomorfismo, nella prima metà del secolo XIX, furono messi a punto procedimenti per misurare accuratamente gli angoli fra le facce, misure necessarie per riconoscere gli elementi di simmetria caratterizzanti la forma del cristallo al di là delle molteplici apparenze che poteva assumere un aggregato cristallino, naturale o sintetico. La identità delle forme fu ritenuta sufficiente per affermare che le molecole di sostanze isomorfe possedevano il **medesimo numero di atomi**. La conseguenza di maggior rilievo che ne venne tratta fu la **indipendenza della forma cristallina dalla natura degli atomi componenti la molecola**. La teoria di Bravais stimolò la diffusione di convenzioni delle quali è opportuno dare una sommaria descrizione per consentire la comprensione del modo in cui si posero storicamente i problemi che andremo ad esaminare.

2. La classificazione morfologica dei cristalli

L'appartenenza della *forma* di una sostanza cristallina ad una delle 32 classi dei sei sistemi di simmetria è basata sugli elementi geometrici riconoscibili nel cristallo stesso: assi, piani, centro di inversione. Assunta una faccia di riferimento, di regola in base al suo sviluppo dominante nel processo di accrescimento, la misura degli angoli tra le facce conduce a determinare una forma reticolare elementare. La sua caratterizzazione quantitativa viene espressa in base:

La cristallografia morfologica come accesso alla struttura molecolare

(1) ai rapporti fra tre parametri, $a:b:c$, misura relativa della lunghezza degli spigoli, o assi morfologici, della forma reticolare elementare, espressi ponendo $b = 1$.

(2) agli angoli interassiali α , β , γ , rispettivamente tra le coppie di assi determinanti le facce bc , ac , ab . (aiuto mnemonico: le sequenze $[\alpha, bc]$, $[a \beta, c]$, $[ab, \gamma]$)

Poiché la velocità di accrescimento delle facce dipende da molti fattori, non sempre ben controllabili, la faccia dominante (il cui spigolo viene assunto come unità) di una medesima sostanza può cambiare in relazione alla natura del solvente, alla concentrazione ed alla temperatura della soluzione, alla presenza di impurezze, ecc. Come conseguenza di queste condizioni, talvolta non specificate, nella letteratura cristallografica del secolo XIX è accaduto che il parametro cui è stato assegnato il valore unitario sia scambiato con uno degli altri due.

Tra il sistema di simmetria cui appartiene un cristallo e la variabilità dei parametri sopra definiti, sussistono le relazioni seguenti:

sistema triclino	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
sistema monoclinico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$, β variabile
sistema ortorombico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
sistema tetragonale	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
sistema esagonale	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
sistema cubico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Per rendere più chiaro il loro significato nel contesto della caratterizzazione delle sostanze isomorfe, è opportuno riportare alcuni dati relativi ad un gruppo omogeneo di cristalli monoclini in cui composizione varia nell'insieme dei solfati di (K, Rb, Cs) e (Fe, Ni, Co). Essi sono tratti da un testo tedesco del 1888, di Andreas L. Fock (1856-1928), nella traduzione inglese, *An introduction to Chemical Crystallography*, Clarendon Press, Oxford 1895, dovuta a William J. Pope (1870-1939), all'epoca giovane neo-laureato.

Caratteri dei cristalli di sostanze isomorfe

sostanza	$a : b : c$	β
$K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$	0.7377 : 1 : 0.5020	75° 28'
$Rb_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$	0.7377 : 1 : 0.5004	74° 16'
$Cs_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$	0.7261 : 1 : 0.4953	73° 8'
$K_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.7379 : 1 : 0.5020	75° 0'
$Rb_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.7350 : 1 : 0.5022	73° 57'
$Cs_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.7250 : 1 : 0.4984	72° 58'
$K_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 6H_2O$	0.7404 : 1 : 0.5037	75° 5'
$Rb_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 6H_2O$	0.7391 : 1 : 0.5011	73° 59'
$Cs_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 6H_2O$	0.7270 : 1 : 0.4968	72° 52'

{testo cit., p.94}

Il prefatore della traduzione Nevil Story-Maskeline (1823-1911), autorevole professore di mineralogia ad Oxford e membro della Royal Society, maestro di Pope, così motivava la presentazione dell'opera:

«stimolare l'intelletto degli studenti di chimica delle università e dei Colleges inglesi verso la luce importante che può gettare sul loro lavoro e sulla loro valutazione della chimica, lo studio delle leggi dinamiche che sono alla base dei processi con cui essi hanno a che fare, e lo studio della cristallografia che è la chiave della loro interpretazione». (testo cit., pag.XI)

3. Il caso delle sostanze organiche: la morfotropia

Nel caso delle sostanze organiche, lo studio cristallografico delle sostanze isomorfe non aveva dato risposte utili a chiarire i problemi della loro costituzione. Ecco in proposito il punto della situazione nel 1870, secondo Paul H. von Groth (1843-1927), libero docente [Privat-Docent] di chimica e cristallografia, in quegli anni insegnante di Mineralogia e Geologia nella Accademia Mineraria di Berlino:

«Tutte le ricerche finora compiute per applicare ai composti organici la teoria dell'isomorfismo, divenuta così eminentemente importante per la parte inorganica della chimica, non hanno dato risultati soddisfacenti perché i diversi gruppi atomici che si trovano in tali composti organici non stanno l'un l'altro nello stesso rapporto come, per esempio, i differenti metalli nei sali isomorfi di simile costituzione». [*Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, 141(1870) pp.31-45, cit. p.31]

Convinto assertore del ruolo chiave dell'indagine morfologica sui cristalli dei composti organici, Groth propose una strada nuova, che delineò nei termini seguenti:

«Invece di andare alla ricerca di sostanze *similmente cristallizzate*, si dimostra assai più vantaggioso studiare la *diversità delle forme cristalline di sostanze chimicamente affini*, cioè porre il quesito per la ricerca di relazioni valide nel modo seguente: ... Si prenda come dato di fatto la forma cristallina di un composto chimico da cui ottenere numerosi derivati ...; *quale alterazione subisce allora questa data forma cristallina per l'ingresso di un determinato atomo, o di un gruppo di atomi, che sostituisce l'idrogeno?*» [nota citata, pp.31-32; corsivi nell'originale]

In questo nuovo contesto teorico Groth propose come oggetto di indagine cristallografica il benzene ed i suoi derivati, pur rendendosi conto che la ricerca era prematura rispetto allo stato delle conoscenze sui composti aromatici. Nello stesso lavoro riportò le misure eseguite su cristalli di benzene (p.f. +3 °C), ottenuti grazie al freddo intenso dell'inverno 1869-70, stabilendo che essi sono ortorombici, con i rapporti assiali

$$a : b : c = 0.891 : 1 : 0.799$$

[**Commento:** questa misura rimase l'unica eseguita durante oltre mezzo secolo! Per confronto, i valori ottenuti per via diffrattometrica con raggi X nel 1958 sono 0.772: 1: 0.728.]

Ecco il punto centrale del ragionamento di Groth:

«Mediante l'indagine su una serie di derivati di quel composto base dal quale ha origine metà delle sostanze organiche, quelle aromatiche, cioè a dire il benzolo, si è trovato che *determinati atomi o gruppi atomici, entrando al posto dell'atomo H nel benzolo o in uno dei suoi derivati, alterano la forma cristallina solo in misura modesta*, sicché è possibile confrontare la forma della nuova sostanza con quella della sostanza da cui ha avuto origine. La variazione è parziale e tale che, per esempio, nel caso di sostanze rombiche il rapporto di due assi, e quindi la grandezza dell'angolo nella zona in questione, rimane *la stessa* (con piccole differenze, come quelle che si hanno nel caso delle sostanze isomorfe), mentre soltanto il terzo asse subisce una sensibile alterazione in conseguenza dell'ingresso di un nuovo elemento nella molecola. Tra i gruppi di atomi che agiscono in questo modo sono, in particolare, l'ossidrile OH ed il nitrogruppo NO₂.» [nota citata, pp. 32-33, corsivi nell'originale]

Non avendo potuto fare misure sul fenolo perché i suoi cristalli aghiformi sono a ciuffi, Groth le fece sulla resorcina, la cui molecola ha due atomi di idrogeno sostituiti dall'ossidrile, ed osservò:

«Essa è parimenti rombica, il suo rapporto degli assi è 0.910 : 1: 0.540; quindi *a:b* eguale a quello del benzene (nel limite del possibile errore sperimentale), solo l'asse *c* è considerevolmente alterato».

Dopo l'esame di una serie di dati dalla letteratura, e di alcuni altri su cristalli da lui stesso misurati, tra i quali spiccano per coerenza quelli relativi alla serie mononitrofenolo, dinitrofenolo e trinitrofenolo, e quelli della serie della naftalina relativi all' α - e β -naftolo; dopo aver discusso su altri esempi l'effetto di sostituenti quali Cl e Br, Groth passò a considerazioni teoriche più generali:

«Per quanto concerne gli esempi sopra raccolti sulla alterazione delle forme cristalline causata dall'introduzione di determinati gruppi atomici, non vi è dubbio che restino da compiere ulteriori ricerche al fine di trovare le leggi numeriche di queste alterazioni. Tuttavia i fatti raccolti, sia pure in modo incompleto, già dimostrano la accettabilità dell'affermazione fatta sopra, che atomi o gruppi atomici, mediante la loro sostituzione all'atomo di idrogeno, alterano in una sola determinata direzione la forma cristallina di una sostanza. Sembra forse appropriato che si possa caratterizzare il fenomeno così stabilito con una singola parola, e quindi designare con il nome "*Morfotopia*" [Morphotropie] *la regolare variazione di una forma cristallina causata dall'introduzione di un nuovo atomo, o gruppo di atomi, come sostituenti dell'idrogeno*». [nota citata, p.39, corsivi nell'originale]

La cristallografia morfologica come accesso alla struttura molecolare

Groth introduceva poi due concetti ritenuti utili alla interpretazione del fenomeno:

serie morfotropica, comprendente i cristalli di quelle sostanze le cui molecole hanno tra loro una relazione;
forza [Kraft] *morfotropica*, fattore caratteristico di ciascun atomo o gruppo, sulla cui azione aggiungeva:

«È agevole prevedere teoricamente da quali circostanze deve dipendere la manifestazione delle forze morfotropiche: 1) Da specifiche proprietà dell'atomo o del gruppo atomico sostituito. 2) Dalla natura chimica di ciascun composto nel quale viene effettuata la sostituzione.... 3) Dal sistema cristallino cui appartiene il sistema base alterato.... 4) Dalla posizione relativa del nuovo gruppo entrante rispetto agli altri atomi della molecola. (...)
«Sicuramente frattanto si deve supporre che *le forme cristalline di sostanze isomere sono sempre differenti*, e ciò certamente è tanto più vero quanto maggiore la diversità chimica manifestata secondo la natura della isomeria»
[nota citata p. 40, corsivi nell'originale]

La nota si chiudeva con il ringraziamento di Groth a quanti gli avevano fornito campioni delle sostanze da misurare. Tra essi erano i maggiori chimici della Germania: Adolf von Baeyer, Carl Gräbe, August W. von Hofmann, August F. Kekulé, Carl Theodor Liebermann, Carl B. Scheibler, Carl H. Wichelhaus.

Il lavoro ebbe notevole rilievo nel riassunto che ne fece lo *Jahresbericht* e fu ripubblicato da varie riviste. In Italia venne recensito da Giovanni Strüver (1842-1915), professore nella università di Torino, per il primo fascicolo della *Gazzetta Chimica Italiana* (pp.84-85) pubblicato a Palermo il 31 marzo 1871. Nel 1872 Groth fu nominato professore nella Università di Strasburgo (l'Alsazia era stata appena integrata nel Reich di Germania, dopo la sconfitta della Francia nel conflitto franco-prussiano), sede in cui rimase fino al 1883, quando fu nominato Conservatore del grande Museo Statale di Mineralogia e professore nell'università di Monaco di Baviera.

La consuetudine allora avviata di determinare le caratteristiche cristallografiche delle sostanze organiche solide, mantenuta nei successivi cinquant'anni, fu la conseguenza del filone concettuale aperto da Groth con la sua proposta correlazione tra i cambiamenti introdotti nella molecola di una sostanza e le variazioni osservate nei parametri morfologici dei suoi cristalli. Per avere un'idea della mole del lavoro che venne compiuto è sufficiente dire che la raccolta bibliografica di tali dati, curata dallo stesso Groth, copre ben cinque volumi. Il volume relativo ai derivati del benzene preparati tra il 1865 ed il 1915, pubblicato nel 1917, è di oltre 1000 pagine. Il contributo di queste ricerche alla costruzione dottrinale della chimica è stato modestissimo e molto inferiore alle aspettative. Oggi esso è ignorato, anche se costituisce una parte significativa del contesto storico in cui vanno collocate le ricerche che hanno condotto alla conoscenza della struttura molecolare nei termini che ci sono familiari.

4. Forma molecolare e forma cristallina nella concezione di Le Bel

Nel precedente capitolo abbiamo cercato di mettere in evidenza la differenza tra le idee di Le Bel e quelle di van't Hoff, sottolineando nel primo caso il fondamento geometrico della teoria, e nel secondo l'innovazione nell'approccio al problema della struttura molecolare. Un approfondimento del modo in cui Le Bel ha trattato il problema dei composti aromatici permetterà di chiarire il senso dell'affermazione fatta nella conclusione del paragrafo precedente. Tenendo presenti i due principi generali da lui enunciati, esaminiamo l'applicazione che ne fece al caso dei composti aromatici:

«Le ipotesi geometriche che rendono conto delle isomerie nella serie aromatica consistono nel collocare i sei atomi di idrogeno sui sei vertici equivalenti di un romboedro [*rhomboèdre*] oppure su quelli di una piramide retta [*pyramide droite*] a base triangolare. Una facile discussione geometrica mostra che in ciascun caso due sostituzioni differenti daranno un isomero asimmetrico e due simmetrici».

Il fatto che Le Bel si esprima in questi termini («*ipotesi geometriche*») per discutere sugli isomeri otticamente attivi ottenibili dal benzene per bisostituzione, mostra che i termini *rhomboèdre* e *pyramide* sono usati per assegnare una forma geometrica tridimensionale, un poliedro, alla costituzione del nucleo C₆. Egli infatti aveva seguito una analoga formulazione geometrica, la piramide quadrata, per discutere sugli isomeri ottici ottenibili per bisostituzione dall'etilene. Tuttavia, poiché la piramide triangolare ha soltanto quattro vertici, e non sei come aveva appena affermato, dobbiamo ritenere che egli sia incorso in un *lapsus calami*, intendendo di fatto di parlare del *prisma triangolare retto*, la figura geometrica rappresentativa della distribuzione dei legami che effettivamente era stata proposta nel 1867 da Albert Ladenburg (1842-1911).

Il riferimento di Le Bel al romboedro rende chiaro che egli intese effettivamente discutere il problema del benzene in termini di un poliedro regolare a sei facce rombiche (fig.1) che ha otto vertici: sei equivalenti rispetto alla rotazione intorno all'asse di simmetria trigonale AA', e due vertici apicali su tale asse. Come aveva già fatto nel caso

dell'etilene, dove aveva trascurato il vertice della piramide quadrata, egli considerò i due vertici sull'asse trigonale del romboedro come posizioni non significative per le sostituzioni.

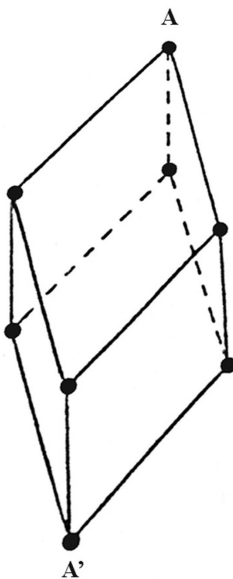


Fig.1. Il benzene come romboedro, secondo la discussione sui composti aromatici fatta da Le Bel.

Di questi riferimenti geometrici Le Bel non fornisce una indicazione bibliografica, limitandosi a dire che «sono stati già discussi altrove [*ailleurs*] ». Ciò reso necessaria una indagine nella letteratura pertinente: non è stata trovata una fonte del periodo 1858-1874 che usi i termini 'romboedro' oppure 'piramide [prisma] triangolare' per discutere il problema delle isomerie nei composti aromatici. Egli, poco più avanti nella stessa pagina del passaggio sopracitato, cita e disegna un esagono regolare, *l'hexagone de M. Kekulé*, nella discussione dell'attività ottica del *para*-cimene e derivati. Partendo dalla formula proposta da Kekulé per la canfora (fig.2) [differente da quella corretta, oggi conosciuta] supposta un derivato del *para*-cimene, Le Bel usa il termine *sostituzione* per collegarla al benzene, leggendola perciò come quelle di un benzene *sostituito*, cioè formato *per sostituzione* degli atomi di idrogeno dell'anello benzenico con CH_3 , $(\text{C}_3\text{H}_7, \text{H})$, O , H_2 , e H_2 .

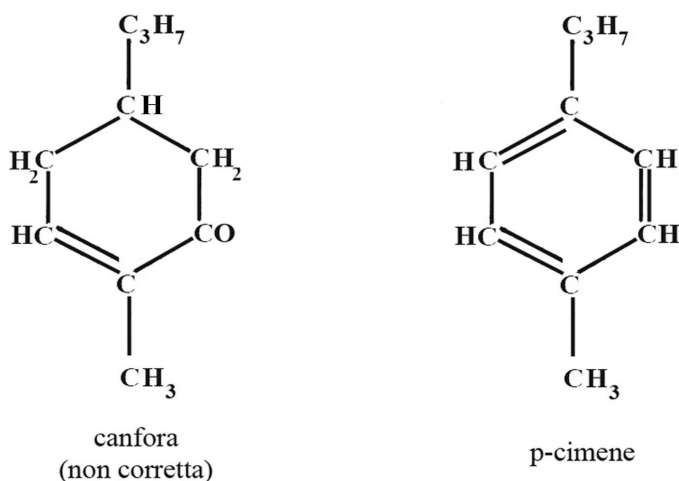


Fig.2 La formula proposta da Kekulé per la canfora (non corretta) [*Berichte*, 6 (1873) pp. 929-934] e quella del *p*-cimene, utilizzate da Le Bel per la discussione sui composti aromatici.

La cristallografia morfologica come accesso alla struttura molecolare

Partendo da questa rappresentazione Le Bel spiega che il *para*-cimene è otticamente inattivo perché «i radicali metile e propile sono nelle posizioni 1 e 4 dell'esagono di Kekulé, cioè in un piano di simmetria del benzene», come richiede il secondo principio generale relativo alla bisostituzione. La spiegazione di Le Bel per l'olio di trementina segue la stessa linea, sempre con riferimento alle formule proposte da Kekulé: esso deriva dal *para*-cimene per *sostituzione* di **due** atomi di idrogeno del nucleo aromatico con «**due gruppi H₂**». Il prodotto risultante sarà otticamente inattivo se la *sostituzione* è avvenuta in posizioni «simmetriche rispetto al piano passante per gli atomi 1 e 4», oppure sarà attivo se è avvenuta in posizioni non simmetriche.

A Le Bel sembra quindi irrilevante all'esistenza del C₆ come **nucleo aromatico**, il fatto che sul carbonio della posizione 4 dell'olio di trementina (rappresentato con le formule proposte da Kekulé) siano legati il gruppo propile ed un atomo H, e che sui restanti atomi C si siano legati (*addizionati*) due atomi H. A lui quindi sfugge, o forse egli rifiuta, la distinzione tra le reazioni di *sostituzione* e quelle di *addizione* nel senso affermato dalla teoria di Kekulé per i composti aromatici. La sostituzione aromatica definita da Kekulé implica infatti che i prodotti della reazione possiedano ancora il nucleo C₆ del benzene con sei *affinità* o *atomicità* inalterate, mentre il numero delle affinità saturate aumenta nei prodotti delle reazioni di addizione. Le Bel sembra ignorare che le formule allora proposte da Kekulé per la canfora e per l'olio di trementina non rappresentavano sostanze aromatiche, poiché gli atomi o gruppi legati all'anello C₆ in questi casi saturano dieci affinità. È inevitabile dedurre che nel 1874 egli aveva una comprensione inadeguata del dibattito sulla costituzione del nucleo aromatico C₆ e che forse volle evitare di prendere posizione sull'argomento, non essendo ciò necessario per la discussione del tema trattato.

Ritengo che la causa di questo atteggiamento vada ricercata nella convinzione di Le Bel che la forma molecolare fosse vincolata alla forma dei cristalli come stabilito dai teoremi geometrici di Bravais. Ciò avvenne perché egli era profondamente inserito nel contesto culturale francese in cui la connessione tra morfologia cristallina, struttura molecolare ed attività ottica aveva una consolidata tradizione: perciò aveva più fiducia nella geometria di Bravais che nel dibattito sui legami e sulle relazioni di adiacenza tra atomi nella molecola. Tale atteggiamento è conforme al fatto che la sua trattazione è attenta alla **simmetria del poliedro molecolare**, non alla **costituzione molecolare** espressa mediante i legami. Egli rese esplicita questa sua convinzione, fondata sulla geometria, negli anni successivi quando intervenne nelle discussioni che avevano luogo su tali problemi, in particolare riaffermando la inaccettabilità del carbonio tetraedrico come concetto base della teoria della struttura dei composti del carbonio.

Le Bel non pubblicò mai una esplicita revisione delle sue ipotesi geometriche “piramidale” o “romboedrica”, e mantenne fermo che «la forma tetraedrica regolare delle molecole CR₄ non è tra le condizioni necessarie e sufficienti a giustificare il potere rotatorio». Questa tesi, assolutamente corretta (essendo l'**enantiomorfismo** la condizione richiesta!) è da lui esposta in una lunga memoria del 1890, dichiaratamente scritta per spiegare le ragioni che nel 1874 lo avevano indotto a dare alle proprie *demonstrations une forme particulière et en apparence moins simple*, determinandolo a respingere l'idea che le quattro affinità o valenze del carbonio fossero dirette secondo gli assi trigonali di un tetraedro. La ragione, fondata sui teoremi di Bravais che abbiamo richiamato più sopra, fu così espressa: «*perché l'ipotesi di un tetraedro regolare impone che le sostanze CR₄ siano cubiche e le sostanze CR₃R' siano romboedriche*».

E avendo trovato che tale vincolo era soddisfatto da Cl₄ e da Cl₃H, ma non da CBr₄, Le Bel preparò questa sostanza ed osservò che i suoi cristalli, essendo birifrangenti alla luce polarizzata, non potevano appartenere al sistema cubico. E nella conclusione aggiunse:

«Il benzene ed il suo derivato C₆Cl₆ potrebbero anche non cristallizzare nel sistema esagonale e tuttavia permetterebbero di comprendere la correttezza delle regole derivabili dall'esagono di Kekulé».

[**Commento:** *di fatto essi formano cristalli esagonali*]

La congruenza tra forma molecolare e forma cristallina continuava ad essere per Le Bel una necessaria conseguenza della geometria dei sistemi di punti definita da Bravais. Un anno dopo, 1891, in una conferenza tenuta su invito della *Société Chimique de Paris*, Le Bel fece un *examen analytique* delle «relazioni tra potere rotatorio e struttura molecolare». Nell'occasione egli adottò il nome *stéréochimie*, da poco introdotto, per definire ciò che van't Hoff aveva chiamato *la chimie dans l'espace*, parlò della *théorie du carbone asymétrique*, ed espose una formulazione assiomatica della teoria del 1874 per dimostrarne di nuovo il punto centrale, cioè che non era necessario il modello tetraedrico per spiegare l'attività ottica dei composti saturi del carbonio.

Nella discussione dei *corps aromatiques* fatta più avanti nella stessa conferenza, egli riferì sul fallimento di tutti i tentativi di ottenere isomeri bisostituiti otticamente attivi. Gli esperimenti di verifica erano stati compiuti da lui stesso durante il decennio precedente. Il primo riferimento ad un tentativo per vedere se i derivati bisostituiti del benzene possedessero attività ottica lo troviamo infatti nei *Procès-verbaux* della riunione della *Société Chimique de Paris* tenutasi il 23 giugno 1882: secondo le indicazioni di Pasteur, egli aveva coltivato una muffa su una soluzione diluita del

cloridrato di toluidina (1,metil-2,amino-benzene), ottenendo un risultato negativo. Su questi esperimenti egli riferisce in analoghe occasioni diverse altre volte. E sempre dichiara che essi erano fatti per *une vérification nouvelle de l'hypothèse de Kekulé*. Come questa affermazione vada intesa è spiegato in una nota a piè di pagina: le proprietà del benzene e dei suoi derivati sono in accordo con l'ipotesi strutturale di un *esagono regolare rigido* oppure di «una catena chiusa dotata di *une certaine mobilité*», il modello che Kekulé aveva proposto nel 1872, per rispondere alle obiezioni sul doppio legame. Con questo Le Bel affermava ancora una volta il rifiuto sia dell'anello a legami alternativamente semplici e doppi, sia della forma prismatica del benzene, perché **costruiti ambedue con atomi tetraedrici secondo van't Hoff**.

L'esagono è accettabile in quanto oggetto geometrico; che esso consenta una rappresentazione dei legami (nozione empirica) resta un fatto marginale e/o irrilevante. Queste idee sul ruolo dei composti insaturi del carbonio negli anni di fondazione della stereochimica sembrano essere rimasti nella mente di Le Bel fino al termine della sua lunga vita. Egli vi fece riferimento anche durante il convegno internazionale organizzato in dalla *Société Chimique de Paris* per celebrare congiuntamente *notre illustre collègue J.A. Le Bel et la mémoire de J.H. van't Hoff*, alla cerimonia per il 50.mo anniversario, il 22 dicembre 1924. Nel discorso di chiusura infatti Le Bel disse:

«van't Hoff aveva elaborato una teoria dell'etilene molto interessante che sembrava giustificare l'esistenza di quattro poli: due atomi di carbonio, rappresentati come due tetraedri, sarebbero legati mediante due poli per la loro attrazione polare, che stabilizza la molecola mentre quattro idrogeni formano un rettangolo rigido, spiegando così l'isomeria maleico-fumarica ed alcuni altri fatti. *Par contre*, i quattro poli sono in assoluta contraddizione con i risultati derivati dalla teoria dell'esagono di Kekulé, in cui i due composti orto (1,2) e (1,6) sono identici, mentre secondo *van't Hoff* il composto che ha un doppio legame in (1,2) deve essere differente da quello che ha un legame semplice in (1,6) [sic: leggere (1,2)]. *Malgrado questa contraddizione la maggioranza ha adottato il tetraedro*». (corsivo aggiunto)

Un gruppo molto rappresentativo di quella maggioranza era in realtà di fronte a lui, lo ascoltava, ed egli scelse tale occasione per sottolineare che la sua propria teoria andava distinta da quella che van't Hoff aveva fondato sull'ipotesi del tetraedro, e lo fece riferendosi alla trattazione dell'etilene e del benzene.

5. La classificazione della simmetria interna dei cristalli

I risultati di Bravais avevano ricondotto la immensa variabilità dei cristalli alle distribuzioni di punti su un numero finito e prevedibile di reticoli elementari. Un passo avanti importante venne fatto nel 1868-69 quando il matematico Camille Jordan (1838-1922) eseguì l'analisi gruppale dei movimenti di traslazione, enumerando i possibili tipi di ripetizione di un sistema rigido discreto nello spazio. Partendo da questo risultato Leonhard Sohncke (1842-1897) sviluppò nel 1879 una prima teoria della struttura cristallina deducendo 65 insiemi di punti distinti secondo i caratteri di simmetria posseduti. Pierre Curie (1859-1906) nel 1884 introdusse tra i movimenti le ripetizioni per immagini speculari e dedusse le 32 possibili classi di simmetria. La prima soluzione definitiva del problema venne ottenuta in termini del tutto generali ed in maniera indipendente tra il 1889 e il 1891 in Germania da Arthur Schönflies (1853-1928) ed in Russia da Eugraf S. Fedorov (1853-1919). Con metodi differenti ambedue riuscirono a dimostrare che tutte le possibili strutture cristalline sono riconducibili a 230 gruppi spaziali ripartiti tra le 32 classi di simmetria identificate da Pierre Curie.

Tutti questi lavori consideravano i punti reticolari come **baricentri** in senso fisico-geometrico, prescindendo completamente dalla loro natura atomica o molecolare. Era quindi un problema aperto stabilire se ciascun punto corrispondesse al baricentro di un atomo, supposto sferico, oppure al baricentro di una molecola. Sembrava a molti quasi impossibile trovare una relazione tra i risultati della cristallografia teorica ed i problemi della composizione chimica dei cristalli. I matematici consideravano speculative le tesi, come quelle espresse da Le Bel e da altri, che assimilavano le molecole a poliedri.

Il primo ad affrontare il problema in modo diverso fu un autodidatta inglese, William Barlow (1845-1934). Disponendo, grazie all'eredità paterna, di una rendita finanziaria cospicua, affascinato dalla lettura di opere divulgative decise di dedicarsi alla scienza malgrado la completa mancanza di studi regolari fino all'età di circa quaranta anni. Dotato di una grande capacità inventiva ed immaginativa, attraverso un cammino culturale ispirato ad alcune teorie del XVIII secolo sulla materia primigenia, Barlow pubblicò nel 1883 e poi nel 1886 due interessanti lavori in cui, combinando secondo rapporti semplici sfere diverse per colore e dimensione, realizzava le forme semplici dei cristalli cubici ed esagonali. Facendo corrispondere i rapporti numerici tra sfere di tipo diverso ai rapporti di combinazione atomica di varie sostanze, costruì tre distinti modelli di cubo. Quelli realizzati con il rapporto atomico 1:1 erano indicati come modelli possibili per le sostanze composte NaCl, KCl, AgCl, PbS, ecc.. I modelli cubici realizzati con rapporti atomici 1:2 erano riferiti a CaF₂, i modelli esagonali con lo stesso rapporto, a SiO₂.

Attraverso una sperimentazione costruttiva condotta con estrema abilità ed accuratezza, egli elaborò poi una teoria della struttura cristallina razionalmente legata ad una concezione atomica della materia. Usando sfere di materiali diversi, quali gomma o guttaperca, adatti ad essere compressi e deformati poteva simulare le condizioni fisiche postula-

La cristallografia morfologica come accesso alla struttura molecolare

te: una azione meccanica, bilanciamento di forze attrattive e repulsive, era in grado di ottenere l'omogeneità, carattere intrinseco dei cristalli, mediante impacchettamento alla massima possibile densità (*closest-packing*) di atomi deformabili ma non comprimibili. Infine, per dare conto dell'organizzazione delle unità costitutive nei cristalli enantiomorfi, Barlow collocò nei nodi reticolari mani destre e/o sinistre (acquistate dai costruttori di bambole!). Nel 1894 riuscì a costruire ed a descrivere i 230 gruppi spaziali per una via assolutamente originale, in cui si fondevano intuizione e sperimentazione geometrica.

Questo lavoro fu pubblicato in tedesco nello *Zeitschrift für Krystallographie*, vol. 23(1894) pp.1-63, la rivista diretta da Paul Groth con il quale Barlow aveva stabilito un rapporto di colleganza. Il linguaggio da lui adottato è quello della cristallografia teorica di Sohncke. Nel 1897 Barlow organizzò il complesso dei risultati ottenuti dal 1883 in poi in una memoria di oltre 160 pagine pubblicata negli *Scientific Proceedings* della *Royal Dublin Society* con il titolo «A mechanical cause of homogeneity of structure and symmetry geometrically investigated: with special application to crystals and to chemical combination».

6. Il contesto delle discussioni sulle dimensioni atomiche

Intorno al 1840 Hermann Kopp (1817-1892) aveva suggerito, nel proprio lavoro di tesi, che le sostanze isomorfe avessero lo stesso volume molecolare (rapporto tra peso molecolare e densità) e quindi occupassero un eguale volume nel reticolo della forma cristallina. Dopo aver lavorato per molti anni sui volumi molecolari, tentò di dedurre dalle misure un insieme di valori dei *volumi atomici* tali da consentire la previsione dei volumi molecolari come somma dei volumi degli atomi costituenti. Attraverso questi dati era quindi possibile una previsione della densità dei cristalli sulla base della composizione atomica delle molecole di una sostanza. L'affinamento dei procedimenti di misura mise in luce tuttavia che i valori dei volumi atomici consentivano solo previsioni approssimative ed non fornivano informazioni affidabili sulla collocazione degli oggetti, molecolari o atomici, nelle unità reticolari del cristallo.

Nel 1894 vennero pubblicati due lavori che, supponendo il volume molecolare proporzionale al volume reticolare, elaboravano, ciascuno in modo indipendente, la teoria di un procedimento per calcolare la distanza tra le entità costitutive lungo le tre direzioni assiali del cristallo. La teoria dovuta a Wilhelm F. Muthman (1861-1913), pubblicata sullo *Zeitschrift für Krystallographie*, vol. 22(1894) pp.497-551, realizzava lo scopo esprimendo il volume molecolare in termini di 'rapporti topici assiali' [*topische Axenverhältnisse*]. Quella elaborata da Alfred E.H. Tutton (1864-1938), pubblicata nel *Journal of the Chemical Society*, vol.65(1894) pp.628-717, collegava il volume molecolare ai rapporti delle distanze molecolari [*molecular distances ratios*]. Ambedue i lavori, abbastanza prolissi, confrontavano le rispettive previsioni con una mole notevole di risultati tratti dalla letteratura dei decenni precedenti. Utilizzando la versione unificata di queste due teorie esposta dal Tutton nel capitolo IX del suo trattato di cristallografia [*Crystallography*, McMillan & Co, London 1911], la relazione generale tra volume molecolare V ed i rapporti assiali delle distanze molecolari χ , ψ , ω risultava:

$$V = \chi\psi\omega \sin\beta \cdot \sin\gamma \cdot \sin\theta$$

essendo $\sin\theta$ una funzione degli angoli interassiali α , β , γ . Nei sistemi per i quali $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, conoscendo i rapporti assiali $a : b : c$, i rapporti delle distanze molecolari sono

$$\chi = \{a^2V/c\}^{1/3} \quad \psi = \{V/ac\}^{1/3} \quad \omega = \{c^2V/a\}^{1/3}$$

Poiché il volume molecolare V è dato dal rapporto tra peso molecolare e densità, quantità misurabili, i rapporti χ , ψ , ω erano calcolabili dalle misure. Il risultato fu ritenuto significativo dai cristallografi per valutare le ipotesi che potevano essere formulate sulla posizione relativa degli atomi molecolari nel reticolo e per conoscere la organizzazione delle molecole entro il cristallo. I chimici videro in questa teoria un nuovo mezzo per la soluzione dei problemi che poneva lo studio della struttura molecolare.

Questo è il contesto nel quale William Barlow incontrò William J. Pope (sopra citato quale traduttore del testo di cristallografia di Andreas L. Fock). Nel 1901 Pope era stato nominato professore di chimica nella *School of Technology* della *Victoria University* di Manchester. Tra il 1906 ed il 1910 essi pubblicarono congiuntamente quattro lunghe memorie per proporre la "teoria dei volumi di valenza". I titoli delle memorie sono indicativi degli sviluppi e degli obiettivi del loro lavoro:

- 1) A development of the atomic theory which correlates chemical and crystalline structure and leads to a demonstration of the nature of valency. *J. Chemical Society*, vol. 89(1906) pp.1675-1744.
- 2) The relation between the crystalline form and the chemical constitution of inorganic substances. *J. Chemical Society*, vol. 91(1907) pp.1150-1214.
- 3) On the polymorphism, with special reference to sodium nitrate and calcium carbonate. *J. Chemical Society*, vol.93(1908) pp. 1528-1560.

4) The relation between the crystal structure and the chemical composition, constitution, and configuration of organic substances. *J. Chemical Society*, vol. 97(1910) pp. 2308-2388.

Nella prima memoria gli autori osservavano che i cosiddetti rapporti topici assiali χ , ψ e ω non erano stati di grande aiuto per chiarire le relazioni tra forma cristallina e struttura molecolare. Essi proponevano di modificare tale teoria con una ipotesi nuova: il volume caratteristico della "unità di valenza" è «the portion of space allotted to a univalent atom present in the molecule». Su questa base il volume occupato dalla molecola diventava «the sum of the volumes of the component spheres of atomic influence», somma W alla quale viene dato il nome di *valency volume*, volume di valenza. Le dimensioni molecolari sono collegate agli assi reticolari (a , b , c) tramite tre *equivalence parameters* (x , y , z) proporzionali ai rapporti topici assiali (χ , ψ , ω) attraverso il fattore numerico $\{W/V\}^{1/3}$. Con questa nuova teoria Barlow e Pope riuscirono ad organizzare una notevole mole di dati relativi ad una varietà di sostanze cristalline, e ritennero quindi di aver confermato l'ipotesi che «la sfera di influenza di un atomo in ogni dato composto» corrisponde ad un volume proporzionale alla valenza dell'atomo stesso.

La seconda memoria, partendo dai modelli che Barlow aveva elaborato nei lavori del 1883 e del 1897, esaminava il caso dei composti inorganici binari: solfuri metallici, vari alogenuri dei metalli alcalini, dei metalli alcalino terrosi e dei sali di ammonio. In questi schemi la identità molecolare era conservata solo in senso stechiometrico. Il cloruro di ammonio, per esempio, veniva fatto corrispondere ad un reticolo cubico simile a quello del cloruro di potassio, nel quale i 4 atomi K e i 4 atomi Cl, distribuiti in ordine alternato sugli otto vertici, sono sostituiti rispettivamente da 4 raggruppamenti atomici (NH) e da 4 (3H+Cl). Per prevenire le obiezioni ad una tale proposta Barlow e Pope precisavano così il significato della distribuzione reticolare:

«it must be remembered that this is a mere geometrical device and does not necessarily indicate any attachment of the atoms to form a molecular aggregate».

{deve essere ricordato che questo è solo uno strumento geometrico e non indica necessariamente i legami con cui gli atomi formano un aggregato molecolare}

Per valutare sul piano storico questa loro posizione, va anzitutto ricordato che la congruenza tra forma cristallina e forma molecolare aveva il suo cardine nel pensiero geometrico; ed inoltre è un fatto che molti chimici, fino oltre gli anni 1930 trovarono inaccettabile che anioni e cationi collocati nel reticolo degli alogenuri alcalini, rendessero impossibile identificare in esso la molecola biatomica della tradizione, per esempio NaCl, formata dal 'legame' tra i due atomi.

La terza memoria esaminava i casi di dimorfismo, per esempio calcite ed aragonite per il carbonato di calcio, e più in generale del polimorfismo, al fine di mettere in evidenza che la teoria proposta rendeva possibile dare una spiegazione di un ambito fenomenologico più ampio di quello strettamente chimico discusso nelle prime due memorie.

La quarta infine affrontava i problemi posti dai composti del carbonio, nei quali ai vincoli della composizione atomica della molecola e della forma cristallina, punto di partenza della teoria, si aggiungevano quelli posti dalla distribuzione tetraedrica degli atomi legati al carbonio saturo con le conseguenze stereochimiche che ne discendevano. Per discutere questo aspetto ricordo nuovamente che Barlow, negli anni 1894-97 aveva collocato delle mani nei nodi reticolari dei suoi modelli al fine di chiarire l'organizzazione interna dei cristalli di sostanze otticamente attive.

7. Considerazioni conclusive

Il prestigio di Barlow e Pope nella comunità accademica inglese ed in quella mondiale crebbe. Pope venne chiamato alla prestigiosa cattedra di chimica a Cambridge nel 1908, certamente in relazione ai suoi due primi lavori. Nel 1907 venne proposta la candidatura di Barlow a membro della Royal Society, eletto nel 1908. I modelli elaborati da Barlow furono utilizzati dai Bragg per la prima analisi delle immagini di diffrazione dei raggi X. Dopo i successi ottenuti con gli esperimenti di diffrazione, anche Barlow e Pope furono invitati come relatori al Convegno Solvay di Bruxelles convocato nell'ottobre 1913 per discutere le prospettive aperte dai nuovi risultati.

La teoria dei volumi di valenza venne demolita tra il 1913 ed il 1917 proprio in base ai risultati degli esami diffrattometrici condotti su molte sostanze. Le dimensioni atomiche misurate non consentivano di ritenere la valenza proporzionale al volume atomico. Nella prossima lezione, esaminando il caso del benzene nell'arco storico ora discusso, vedremo su un esempio specifico come sia stato difficile raggiungere quel risultato che la presentazione attuale nei libri di testo rischia di far considerare banale.

La cristallografia morfologica come accesso alla struttura molecolare

Bibliografia

Non esiste sull'argomento trattato una bibliografia in lingua italiana salvo i lavori pubblicati da me con Leticia T.S. Parente nel 1988-1989, dei quali ho fatto una rassegna aggiornata:

L. PAOLONI, L.T.S. PARENTE: «Forma cristallina e struttura molecolare: la fase di transizione e la vicenda di William Barlow (1845-1934)». *Rendiconti, Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL*, [5], vol. 12(1988) pp.193-213

L. PAOLONI, L.T.S. PARENTE: «L'organizzazione degli atomi nei solidi cristallini. Riflessi didattici della transizione epistemologica avvenuta nel periodo 1900-1915». *CnS, La Chimica nella Scuola*, 1988, N.1, pp.X-XV

I contesti della scoperta della struttura molecolare.

Un caso esemplare: la rappresentazione del benzene 1865-1932

Premessa

Lo studio storico del problema del benzene offre un caso pedagogicamente esemplare per mostrare l'evoluzione del concetto di struttura molecolare. L'analisi verrà suddivisa in tre fasi storiche che si possono caratterizzare così:

1. La rappresentazione delle sole proprietà chimiche, 1865-1874
2. La rappresentazione delle proprietà chimiche e geometrico spaziali, 1874-1913
3. La rappresentazione globale: la diffrazione di raggi X dal 1914 al 1932

Nella esposizione relativa alla prima fase ci limiteremo a considerare le formule che facevano riferimento all'esagono-anello. Nelle due fasi successive verranno escluse le formule proposte nelle quali il tema centrale riguardava: – i modi di distribuire i legami; – i modi di saturazione della valenza; – il ruolo delle cariche elettriche, atomiche o molecolari, per spiegare sia la struttura che la reattività del benzene. Queste limitazioni escludono dal nostro esame le teorie elaborate da:

H.E. Armstrong (1887); J. Thiele (1901) ; N.S. Fry (1912-1921); J. Stark (1915);
H. Pauly (1918); R. Fraser (1922-23); R. Robinson (1923-24).

1. La rappresentazione delle sole proprietà chimiche

La costituzione del benzene proposta da Kekulé [*Bull. Soc. Chim. Paris*, 3(1865) pp.98-110] si basava sulla ipotesi di una catena chiusa C₆ di sei atomi di carbonio, caratterizzata da sei affinità A non saturate, una per ciascun atomo di carbonio, catena schematizzata con la notazione C₆A₆. Kekulé giustificava così il simbolismo adottato (fig.1): «Ho conservato la forma adottata nel 1859... Essa mi sembra preferibile alle modifiche proposte da Loschmidt e da Crum-Brown...». In questo articolo egli non dava una giustificazione di tale scelta. Ne dirà la ragione nella memoria del 1867 [esaminata nella seconda lezione] in cui descriveva il modello tetraedrico del carbonio, cioè nel momento stesso in cui decideva di cambiare.

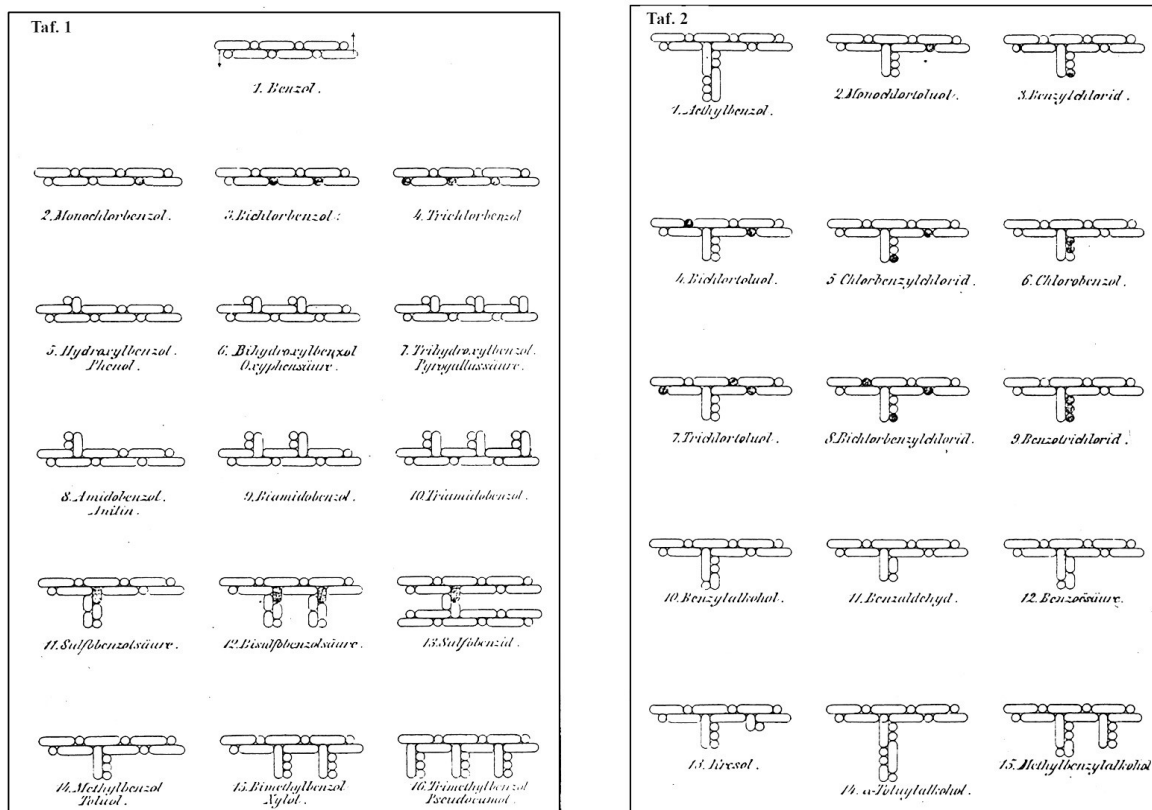


Fig.1. Rappresentazione di composti aromatici adottata da Kekulé (1866) nel trattato (p.498, 502)

Un caso esemplare: la rappresentazione del benzene 1865-1932

Nel 1865 egli parlava solo del nucleo C_6 e delle sue affinità libere A_6 , mentre nella memoria del 1866 [*Annalen der Chemie u. Pharmacie*, 137 (1866) pp. 129-196] prese in considerazione due ipotesi alternative che riguardavano sia la molecola che la distribuzione relativa delle sei affinità, e quindi degli atomi di idrogeno legati al nucleo aromatico.

Queste ipotesi erano formulate nel modo seguente:

1. «I sei atomi di carbonio del benzene sono legati l'un l'altro in maniera completamente simmetrica... I sei atomi di idrogeno...occupano posizioni del tutto analoghe nella molecola. Si potrebbe quindi rappresentare [*darstellen*] il benzene con un *esagono i cui vertici sono formati da atomi di idrogeno*. Per progressiva sostituzione degli atomi H con atomi di bromo sono possibili i derivati isomeri seguenti:

monobromo-benzene	1 isomero
dibromo-benzene	3 isomeri: ab, ac, ad
tribromo-benzene	3 isomeri: abc, abd, ace (.....)

2. «I sei atomi di idrogeno del benzene formano tre gruppi atomici ciascuno dei quali è costituito da due atomi di carbonio uniti mediante due valenze alla volta. Il loro insieme appare di per se come un triangolo... I sei atomi di idrogeno sono perciò alternativamente non equivalenti e si potrebbe rappresentare il benzene come un triangolo. ... Per sostituzione con atomi di bromo si possono ottenere i seguenti isomeri:

monobromo-benzene	2 isomeri: a, b
dibromo-benzene	4 isomeri: ab, ac, bd, ad (.....)»

Per scegliere tra queste due alternative, Kekulé propone di

«...preparare, secondo i metodi più diversi, il massimo numero possibile di prodotti di sostituzione del benzene, confrontarli tra loro in relazione all'isomeria, contare i prodotti isomeri ottenuti... e sicuramente ci si troverà in condizione di risolvere il problema.»

Va anche detto che nello stesso momento in cui pubblicò questa memoria, usando sempre i simboli del 1859, nel suo trattato (che veniva stampato in dispense) introdusse (1866) una formula con i doppi legami alternati (fig.2), della quale fornì una spiegazione più tardi, nel già ricordato lavoro del 1867.

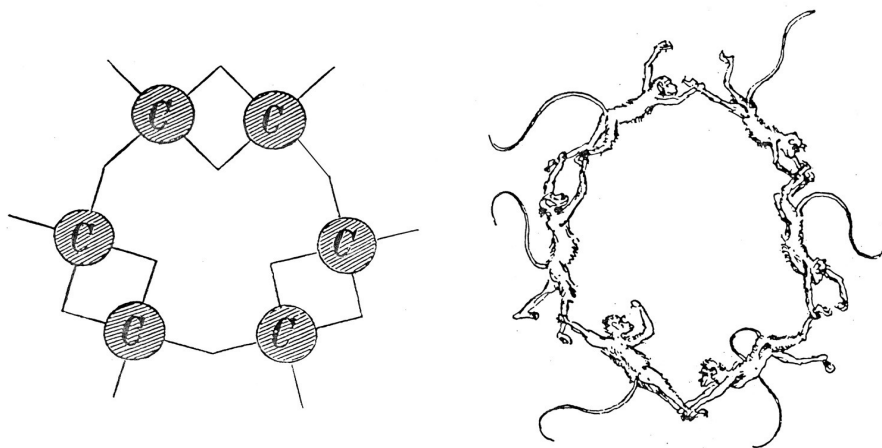


Fig.2. Rappresentazione ad anello per il nucleo aromatico C_6 proposta nel trattato (1867). Lo stesso nucleo formato con sei scimmie fu presentato in un banchetto celebrativo nel 1886, su una pubblicazione fittizia *Berichte der Durstigen Chemischen Gesellschaft*, (Rendiconti della Società dei Chimici Ubriacconi). La correlazione giocosa proposta è, in tedesco, tra *Affinität* ed il termine *Affe* che significa scimmia, e popolarmente anche ubriaco. La figura venne riprodotta due anni dopo da Otto Lehmann nel secondo volume del suo trattato *Molecular Physik*, e riproposta dallo stesso Kekulé nella *Benzolfeier* del 1890 (l'occasione in cui per la prima volta egli raccontò il sogno del serpente che si morde la coda come suggestivo dell'anello aromatico).

Dopo queste pubblicazioni del 1865-1867 Kekulé tacque per due anni e solo nel 1869 fece una prima rassegna delle opinioni espresse sull'argomento [*Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, 2(1869) pp.362-365]. Constatato che tali opinioni erano numerose, egli decise di esprimere anche la propria, onde evitare che «il silenzio fosse inteso come riflettente un punto di vista diverso da quello che effettivamente aveva». Citava poi i lavori sul benzene pubblicati da

James Dewar (1842-1923), Adolf Claus (1840-1900), Georg A.K. Stadeler (1821-1871), Ludwig Carius (1829-1875), Albert Ladenburg (1842-1911), Carl H. Wichelhaus (1842-1927), Herrmann Kolbe (1818-1884), senza darne i riferimenti bibliografici, prendendo atto che tutti accettavano la caratterizzazione delle sostanze aromatiche derivanti dal benzene mediante il nucleo C₆ e sei affinità libere A₆. Nel fare questa affermazione si rese conto di dare un senso diverso a quanto aveva scritto in merito il Kolbe, a proposito del quale annotò: «supposto che vi si possa leggere una opinione sul tipo di legame dell'atomo di carbonio, opinione che l'autore con il suo simbolo non ha voluto esprimere». [Kolbe infatti si era espresso in modo drastico nel suo libro *Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe*, Braunschweig 1869 pp.364-368, qualificando il “concatenamento di atomi”, la “relazione di adiacenza” ed il “legame” «Collection sinnloser Worte», collezione di parole senza senso, opinione che conservò inalterata anche nella riedizione del volume nel 1883, un anno prima di morire.]

Nella rassegna del 1869 Kekulé ridusse le varie proposte sui modi di realizzare i legami del nucleo C₆ a cinque schemi (fig.3) che discusse con apparente distacco, mettendo alla pari con quelli degli altri il proprio schema, e concludendo naturalmente che quest'ultimo gli sembrava ancora il più ragionevole in relazione alle proprietà chimiche del benzene.

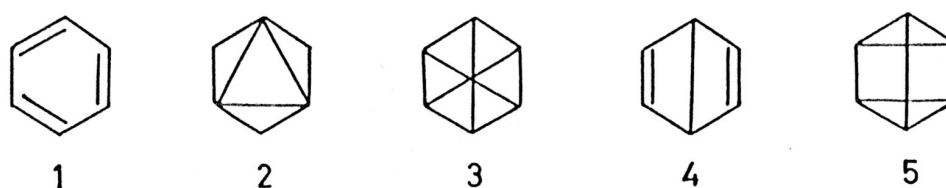


Fig.3. Rappresentazione dei modi di legame nel nucleo benzenico compatibili con l'ipotesi dell'anello aromatico C₆, ai quali Kekulé ricondusse tutti i modelli proposti fino al 1872.

Sulla stessa rivista, nell'articolo immediatamente successivo, egli dichiarò infine il proprio programma di ricerca: intendeva studiare i processi di ‘condensazione’ delle aldeidi, poiché riteneva possibile sintetizzare per questa via l'anello benzenico in una forma dimostrativa, considerato che gli era riuscito di sintetizzare il mesitilene mediante ‘condensazione’ dell'acetone. Naturalmente la sintesi dimostrativa doveva essere realizzata per gradi, in modo da isolare via via i composti intermedi onde evidenziare che la condensazione generava un doppio legame.

Nella rassegna del 1869 Kekulé fece anche un interessante commento a proposito di alcuni modelli:

«Confesso che per lungo tempo lo schema 3 mi  apparso molto evidente, e che trovavo grande bellezza nello schema 5, anche se da un punto di vista differente da quello di Ladenburg...».

Tuttavia allora non spiegò in che consistesse la diversità del proprio punto di vista. Tre anni dopo, nella memoria del 1872, fornì la spiegazione in questi termini:

«...Deve essere accettato che gli atomi di una molecola poliatomica siano disposti nello spazio in modo tale che essi possano soddisfare al massimo possibile le forze di attrazione.. Una forma di realizzazione dello schema 5  un prisma triangolare con sei atomi di carbonio nei sei vertici... La piu bella forma dello schema 3 somiglia ad un ottaedro piuttosto appiattito su una delle facce triangolari... Queste considerazioni e la forma di tali modelli-figure mi hanno inizialmente conquistato, e durante molto tempo mi hanno reso ben disposto ad attribuire una particolare verosimiglianza alle idee espresse dagli schemi 3 e 5. Considerazioni di tipo chimico mi hanno ricondotto a preferire la mia idea originaria ...».

E proseguì esponendo tali considerazioni, quasi con le stesse parole adoperate nella rassegna del 1869. Esse erano: – la sintesi del benzene da acetilene; – la sintesi del mesitilene da acetone; – la correlazione tra benzene, naftalene e antracene; – la interpretazione delle reazioni di addizione in base alla struttura dei loro prodotti. Tuttavia ammise di non possedere argomenti migliori di quelli usati nel 1869, riconoscendo implicitamente il fallimento del proprio tentativo di realizzare una sintesi dimostrativa del benzene. Ed  in questo contesto che Kekulé espose la proposta del doppio legame oscillante al fine di eliminare la maggiore difficoltà che veniva opposta al modello dell'esagono con i doppi legami alternati: la identità degli isomeri bisostituiti in (1,2) e in (1,6). Nella proposta egli elaborò anche una dettagliata descrizione del tipo di movimento [*Art der Bewegung*] interno della molecola, che fu poi oggetto di molte critiche.

2. La rappresentazione delle proprietà chimiche e geometrico-spaziali

2.1. La trascrizione strutturale di van't Hoff.

Questa rappresentazione è data nel libricino *La Chimie dans l'espace* (1875) pp. 38-41, con il sussidio del modello tetraedrico del carbonio, attraverso figure che mettono in evidenza il modo di costruire l'esagono di Kekulé ed il prisma di Ladenburg (fig. 4).

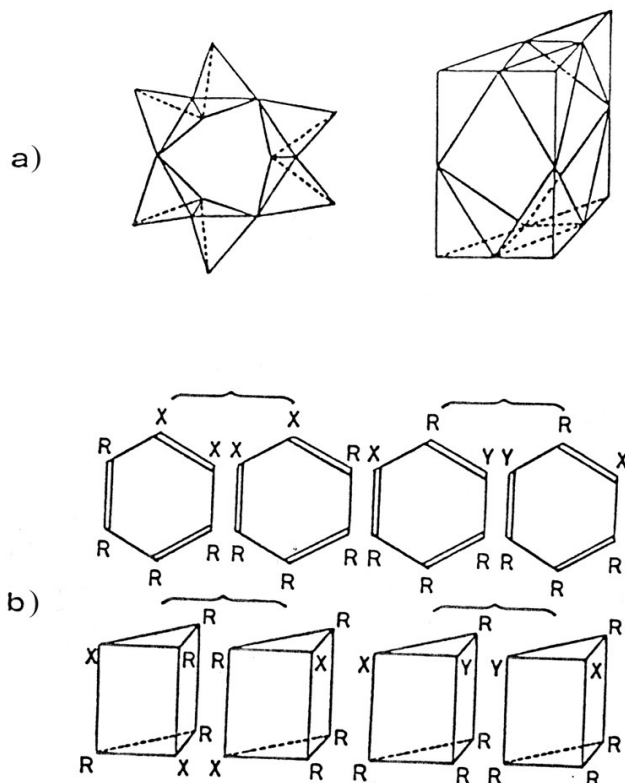


Fig.4. Immagini elaborate da van't Hoff nel 1875 per discutere gli isomeri bisostituiti del benzene secondo le ipotesi di Kekulé (esagono) e di Ladenburg (prisma triangolare)

Dopo aver discusso la possibilità di distinguere tra le due ipotesi in base alla conta degli isomeri van't Hoff osservava: «Il mio punto di vista si applica altrettanto bene alle opinioni di Kekulé [esagono] ed a quelle di Ladenburg [prisma triangolare], e non conduce ad eccezioni sul numero degli isomeri previsti». Egli riconobbe che, nel caso del prisma, nel conto andavano compresi anche gli isomeri bisostituiti che si distinguono per essere immagini non sovrapponibili uno dell'altro. Tuttavia in un primo momento gli sfuggì che si trattava di un risultato rilevante: l'attività ottica di tali isomeri poteva consentire di escludere l'ipotesi dell'esagono e favorire quella del prisma. Solo al termine della lunga discussione sulla conta degli isomeri prevedibili nei due casi per i diversi modi di sostituzione, van't Hoff introdusse l'argomento in questi termini:

«aggiungerò che una isomeria come quella dovuta alla differenza mostrata in figura potrebbe [*pourrait*] produrre attività ottica secondo quanto detto al Cap.II pp. 20-22. Forse il cimene attivo è la sua realizzazione e questo è per me il *terzo caso* di attività ottica».

Ciò accadde perché egli si rese conto della relazione tra potere rotatorio ed enantiomorfismo, cioè del ruolo della non-sovrapponibilità delle immagini speculari della molecola, solo dopo la lettura della memoria di Le Bel. Questa circostanza emerge proprio dal modo in cui egli trattò il problema dell'attività ottica nel caso dell'ipotesi prismatica del benzene, quello che definisce il *terzo caso*. Scrivendo questa parte del testo van't Hoff fu costretto a modificare una delle affermazioni fatte nel Cap. I (del quale ovviamente aveva già corretto le bozze!), laddove dice che l'attività ottica poteva aversi nei composti saturi del carbonio grazie alla presenza del carbonio asimmetrico. Quando comprese che la vera ragione dell'attività ottica è l'enantiomorfismo molecolare, si rese conto che questo poteva essere realizzato anche per i composti non saturi nei quali è presente la sequenza dei legami C=C=C, come in certi alleni sostituiti. Per questa ragione egli qualificò l'attività ottica degli alleni come *secondo caso* e quella della struttura prismatica del benzene come *terzo caso*.

Mentre van't Hoff accettò ben presto l'ipotesi esagonale di Kekulé, Le Bel nel corso dei successivi due decenni tentò ripetutamente di verificare l'ipotesi prismatica, cercando di isolare una toluidina (ammino-toluene) otticamente attiva dalla supposta miscela dei due isomeri ottici, sottoponendone il cloridrato all'azione di varie mufte secondo la procedura descritta da Pasteur. Ovviamente senza riuscirci.

2.2. Il benzene ottaedrico

Julius H.P.J. Thomsen (1826-1909) propose nel 1886 un modello stereochimico a sostegno del quale portò dati sperimentali nuovi: le misure di calore di combustione, da lui stesso condotte in maniera sistematica ed interpretate in termini di contributi di legame. In una memoria dedicata al problema [*Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, 19(1886) pp.2944-2950] osservava che

«la molecola del benzene non ha doppi legami, e quindi i sei atomi di carbonio sono collegati tra loro da nove legami semplici.... La forma prismatica è poco soddisfacente... perché non è regolare e lascia irrisolto il rapporto tra la lunghezza del lato triangolare e l'altezza del prisma».

A questa critica fondata su ragioni termochimiche, derivate dalla partizione dei calori di combustione in contributi di legame, e dalla supposta necessità di una regolarità geometrica come causa della stabilità caratteristica del nucleo benzenico (un argomento già usato dal Kekulé nel 1865-66!), Thomsen aggiunge gli argomenti di tipo chimico che erano stati esposti pochi mesi prima da Adolf J.F.W. von Baeyer (1835-1917): sia la formula esagonale a doppi legami alternati che quella prismatica erano incompatibili con la struttura dei prodotti di idrogenazione progressiva del benzene.

Su queste basi Thomsen, convinto che «sia naturale supporre che i sei atomi di carbonio del nucleo benzenico abbiano una disposizione [*Anordnung*] nello spazio», la caratterizza nei termini seguenti:

- «1) I sei atomi di carbonio sono ripartiti in modo equivalente su una superficie sferica e corrispondono ai vertici di un ottaedro regolare (fig.5).
- «2) Tutti gli atomi di carbonio sono chimicamente identici: ciascuno è legato con altri tre mediante un legame assiale (diametrico) e due periferici.
- «3) I tre legami assiali sono non-risolubili [*unlöslich*], mentre ciascun secondo legame di quelli periferici può essere rotto senza eliminare la stabilità del sistema assiale.»

Questa proposta chimico-geometrica riceve una critica il cui fondamento è di carattere assiomatico: la necessità di congruenza morfologica tra la forma della molecola e la forma del cristallo. L'autore è Albrecht Schrauf (1837-1897), professore nella università di Vienna il quale osserva:

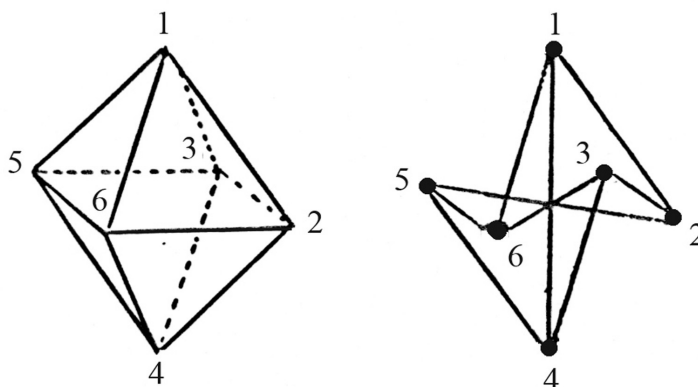


Fig.5. Modello ottaedrico del benzene proposto da Julius Thomsen: i legami 1-4, 2-5, 3-6 sono quelli, da lui detti «assiali», che rimangono inalterati nelle reazioni del nucleo aromatico C₆

«Lo schema [di Thomsen] è quello di una sostanza isotropa. Per solidificazione e cristallizzazione di tali molecole, anche nella più arbitraria maniera di aggregazione, non potrà mai ottenersi una sostanza birifrangente. È stato infatti stabilito da Groth che il cristallo del benzene è birifrangente, trimetrico, con i valori delle coordinate assiali nel rapporto $a : b : c = 0,891 : 1 : 0,799$.»

[*Annalen der Physik u. Chemie*, 31(1887) pp. 540-543]

Un caso esemplare: la rappresentazione del benzene 1865-1932

L'argomento, la cui origine storica è stata illustrata in precedenza, non era di poco conto, almeno per una parte significativa della comunità chimica e fisica. Abbiamo anche visto che Le Bel aveva basato sullo stesso assioma la sua polemica contro l'ipotesi del carbonio tetraedrico.

2.3. La costituzione del benzene secondo Baeyer

Il modello di costituzione proposto da Adolf von Baeyer trae origine dalle ricerche, più sopra accennate, con le quali egli aveva dimostrato che la progressiva idrogenazione del benzene conduceva ad un unico esametilene, identico a quello che poteva essere ottenuto sinteticamente e dimostrativamente per altra via [Leibig's *Annalen der Chemie*, 245(1888) pp. 103-185]. Nel suo modello Baeyer deforma il carbonio tetraedrico in modo che abbia tre valenze attive ed una passiva. Con riferimento alla figura 6, egli lo descrive in questi termini:

«I punti a, b, c, d, e, f indicano i sei atomi di carbonio, le tre linee uscenti da ciascuno le tre valenze [Valenzen], la quarta essendo perpendicolare al piano del disegno e non indicata. I legami periferici sono rappresentati dalle linee a1, f1, ... ecc. Gli assi di queste valenze formano un angolo di 60°. Le linee che dagli atomi di carbonio vanno al centro indicano le valenze centrali, le quali si trovano in stato di passività. Il modello del benzene visto lateralmente ha l'immagine in figura, nella quale gli atomi di carbonio giacenti nel piano inferiore sono indicati da punti.»

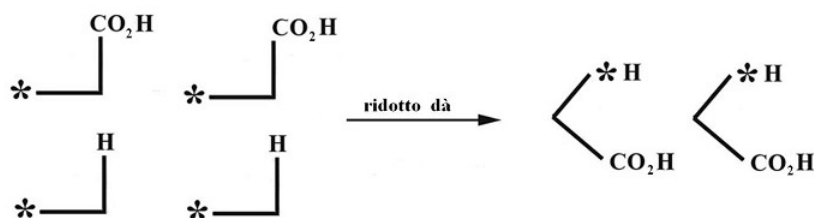
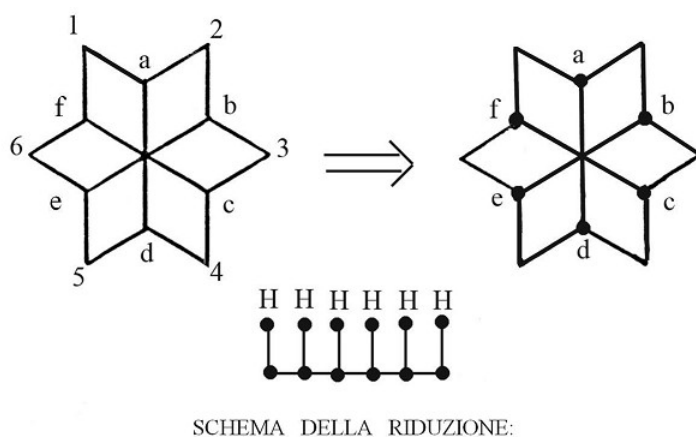


Fig.6. Modello del benzene proposto da Adolf von Baeyer, con i legami C-H perpendicolari al piano di giacitura degli atomi C₆ del nucleo aromatico. La riduzione, esemplificata nel caso dell'acido mellitico, trasforma il carbonio del nucleo aromatico in carbonio tetraedrico

Secondo Baeyer l'evidenza per posizionare tutti gli atomi di idrogeno da uno stesso lato dell'anello benzenico era data dalla riduzione-idrogenazione dell'esacarbossibenzene o acido mellitico: l'esaidroacido che si ottiene viene considerato un isomero «maleinoide facilmente solubile, che per riscaldamento si trasforma in fumaroide, poco solubile.»

2.4. Alcune caratteristiche della evoluzione dei modelli, 1888-1910

Prescindendo dalla fondatezza degli argomenti addotti, è chiaro che siamo oramai in una fase storica nella quale le argomentazioni di tipo chimico, che collegano la struttura alle trasformazioni della sostanza, vengono poste in una relazione, ritenuta necessaria, con argomentazioni di carattere geometrico-spaziale alle quali si associano anche considerazioni di volumetria e talora di energetica termochimica (non di termodinamica!).

Dall'esame della letteratura del periodo 1885-1905 emerge, a mio avviso, una vera *moda stereochimica*: molti lavori, piuttosto ripetitivi, argomentano sulla costituzione-struttura del benzene elaborando modelli che sono nuove versioni quelli fin qui veduti, spesso una riproposta, con variazioni, di quelli esclusi da Kekulé nelle rassegne del 1869-1872. Mi limiterò qui a dare, in ordine cronologico, il riferimento bibliografico dei principali, con le coordinate biogra-

fiche dei rispettivi autori, avvertendo che alcuni di essi sostennero il proprio modello con parecchie memorie nell'arco di più anni:

James E. Marsh (1860-1938)	- <i>Phil. Mag.</i> , 26(1888) pp.426-434
Felix C. Herrmann (1848-1912)	- <i>Berichte</i> , 21(1888) pp.1949-1959
Herrmann Sachse (1862-1893)	- <i>Berichte</i> , 21(1888) pp. 2530-2538
Wilhelm J.Vaubel (1864-1957)	- <i>Jour. praktische Chemie</i> , 44(1891) pp. 137-149
J. Norman Collie (1859-1942)	- <i>Jour. Chem. Soc., Trans.</i> , 71(1897) pp. 1013-1023
Emil F.G.C. Erlenmeyer jr (1864-1921)	- <i>Annalen d. Chemie</i> , 316(1901) pp.57-101
Johannes F.K. Thiele (1865-1918)	- <i>Annalen d. Chemie</i> , 319(1901) pp.129-143

Una circostanza importante di questo periodo è la pubblicazione di rassegne bibliografiche specificamente dedicate alla stereochemica, dove la discussione stereochemica del benzene riceve la dovuta attenzione. La prima e la più importante, con una rilevante e documentata introduzione storica, è quella di Carl Adam Bischoff (1855-1903) e Paul Walden (1863-1958), *Handbuch der Stereochemie*, Frankfurt a.M. 1904, il benzene alle pp.644-650. Alfred Werner scrisse un *Lehrbuch der Stereochemie*, Jena 1904, il benzene trattato alle pp.370-377. Successivamente Bischoff curò anche un aggiornamento bibliografico: *Materialien der Stereochemie in Form von Jahresberichten*, Braunschweig 1910, in cui dava un sommario, redatto per annate, dei lavori pubblicati.

Se ne può dedurre che in quegli anni la stereochemica era accettata dalla maggior parte dei chimici, anche se continuarono ad esservi dissensi, non sempre adeguatamente argomentati, talora personalistici. Un esempio di questo tipo è il Cap. III del supplemento che Albert J. Colson (1853-1933) inserì nella seconda edizione della traduzione francese, pubblicata a Parigi nel 1911, della storia della chimica scritta da Ladenburg.

Nello stesso periodo i due filoni che abbiamo cercato di delineare, quello della rappresentazione strutturale e quello della cristallografia morfologica, trovarono una convergenza nell'incontro di due personalità, William Barlow (1845-1934) e William Jackson Pope (1870-1939), dei quali nella lezione precedente abbiamo presentato la teoria detta dei "volumi di valenza" (1906), fondata sulla ipotesi che il volume occupato dalla molecola fosse «la somma dei volumi delle sfere di influenza atomica, (...) preso come la somma delle valenze degli atomi». Essi la applicarono al caso del benzene, per il quale il volume di valenza è $W = 6x4 + 6x1 = 30$, ed i rapporti assiali, misurati da Groth sui cristalli (1870, sopra citati) sono 0,891 : 1 : 0,799.

Supponendo l'impacchettamento atomico-molecolare ortorombico mostrato nella fig.7, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, Barlow e Pope calcolavano $x : y : z = 3,101 : 3,480 : 2,780$, offrendo per questi numeri la seguente interpretazione : x, metà della traslazione lungo l'asse a ; y, doppio del diametro della sfera dell'atomo di carbonio; z, di poco inferiore o uguale alla somma dei diametri delle sfere degli atomi di carbonio e di idrogeno.

3. La rappresentazione globale dei dati sperimentali

3.1. Il contesto storico

La teoria di Barlow e Pope rappresentò un tentativo di conciliare tradizioni diverse, ciascuna delle quali aveva avuto una lunga vicenda. La utilizzazione dei volumi molecolari come via di accesso sperimentale ai volumi atomici, avviata come già ricordato da Herrmann Kopp intorno al 1840, si era sviluppata secondo scuole metodologicamente distinte. La scomposizione del volume molecolare dedotto dalla misura della densità delle *sostanze in fase liquida*, ad una temperatura standard o al punto di ebollizione, seguiva la tradizione di Kopp. In essa si collocano i lavori di Roberto Schiff (1854-1940) negli anni 1882-85, quelli di Isidor Traube (1860-1943) e di Gervaise Le Bas (??-??) tra il 1895 e l'inizio del secolo. Accanto a queste ricerche si pose come strumento sussidiario l'indagine, spesso concomitante, sulla rifrazione molecolare, anch'essa frazionabile in termini di contributi atomici ed eventualmente di legame. L'altra scuola si sviluppò negli anni 1880-1910 dalla densitometria *dei solidi cristallini* con l'obiettivo di porre in rapporto i volumi atomici e la *composizione chimica del cristallo* prescindendo dall'ipotesi di esistenza delle molecole. Questa scuola annoverava, oltre lo Schrauf ricordato più sopra, Wilhelm F. Muthmann (1861-1913) e Alfred Edwin H. Tutton (1864-1938) (la cui teoria è stata accennata nella lezione precedente), William J. Sollas (1849-1936) e Theodor William Richards (1868-1928).

Dal 1903-4 in poi il ruolo attribuito agli elettroni (scoperti nel 1897) nella teoria della valenza di Richard Abegg (1869-1910), modificò in misura rilevante il contesto in cui venivano interpretate le misure densitometriche e le rispettive osservazioni chimiche. Al momento della scoperta di Laue e dei Bragg le caratteristiche volumetriche degli atomi, nelle **diverse** collocazioni molecolari e cristalline, costituivano quindi un problema aperto da oltre settant'anni. La diffrazione dei raggi X permise di dare ad esso una prima risposta, risolvendo i problemi nei quali il ruolo della simmetria distributiva degli atomi nei cristalli era dominante. Ma la mole dei dati dimensionali sugli atomi accumulata nel primo decennio del secolo non aiutò a capire la realtà molecolare. Su questo aspetto torneremo nella prossima lezione.

Un caso esemplare: la rappresentazione del benzene 1865-1932

Per il momento ci limiteremo ad osservare che l'ostacolo concettuale maggiore a tale comprensione fu la mancanza di un modello atomico capace di dar conto della organizzazione molecolare. Il modello atomico di Niels Bohr (1885-1962), proposto nel 1913, aiutò a "capire" i processi radiativi atomici, offrendo un sostegno concreto alla idea che si aveva allora dei "fotoni", anche se fu osteggiato da molti fisici che rifiutavano il "moto perpetuo" degli elettroni atomici. Per i chimici inorganici il modello fornì solo una descrizione più ragionevole del sistema periodico. Ma esso era inutilizzabile per la comprensione della varietà di legami di cui era capace l'atomo di carbonio, ed i chimici organici lo ignorarono fino all'inizio degli anni '30.

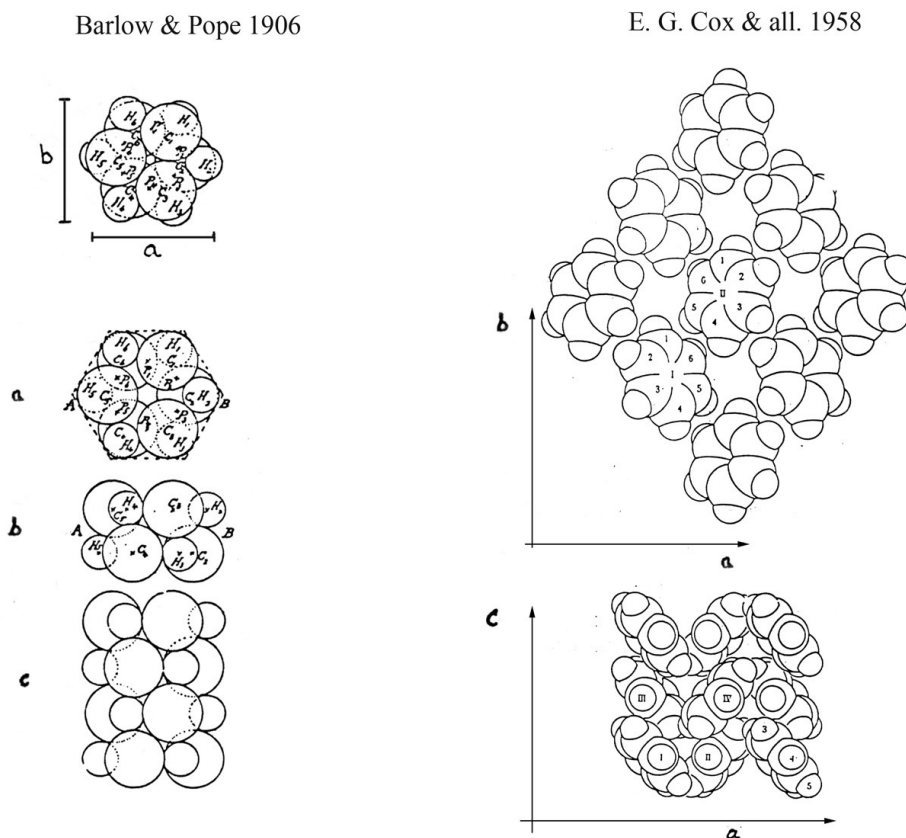


Fig.7. Modello del benzene secondo Barlow e Pope (1906) basato sulla congruenza tra costituzione molecolare e forma esagonale dei cristalli, con l'indicazione dell'impacchettamento degli atomi lungo le tre direzioni degli assi reticolari *a*, *b*, *c*. Per confronto, viene riprodotto l'impacchettamento delle molecole dedotto da E. Cox nel 1958 dalle misure diffrattometriche sui cristalli a -3°C . I rapporti assiali misurati da Groth nel 1870, 0,891:1:0,779, risultarono nel 1958 essere 0,772:1:0,727.

Il problema della struttura del benzene si colloca quindi in questo nuovo contesto.

3.2. Dal diamante alla grafite: il sestetto elettronico

Un primo lavoro di grande rilevanza fu la determinazione della struttura del diamante, fatta dai Bragg nel 1914 [*Proc. Roy. Soc.*, A-89(1914) pp. 277-291]. Essi dimostrarono che ogni atomo di carbonio è circondato da quattro atomi «arranged tetrahedronwise» distanti $1,52 \times 10^{-8}$ cm; che la organizzazione spaziale è un reticolato di anelli a sei termini, ciascuno corrispondente ad un ottaedro deformato. Per i chimici ciò significò la realtà del carbonio tetraedrico, un risultato di grande suggestione per i modelli stereochimici elaborati nei decenni precedenti. Il secondo passo notevole venne compiuto nel 1917 dallo studio diffrattometrico della grafite, quando Peter Debye (1884-1966) e Paul Scherrer (1890-1969) dimostrarono [*Physikalische Zeitschrift*, 18(1917) pp.291-301] che in questo caso gli atomi giacciono in piani paralleli separati da una distanza di $3,41 \times 10^{-8}$ cm, e che

«in ciascun piano gli atomi di carbonio sono ai vertici di un esagono regolare con lato di $1,45 \times 10^{-8}$ cm. Gli atomi di due piani successivi non sono sulla retta perpendicolare.»

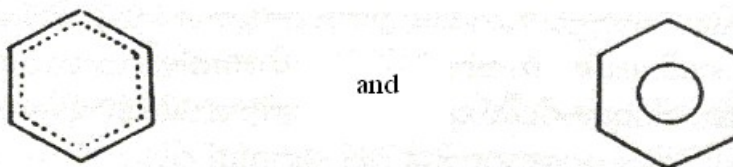
Nel commento conclusivo essi annotavano :

«La struttura esagonale evidenziata costituisce il più semplice livello della chimica aromatica caratterizzata dal nucleo del benzene.»

Nel decennio successivo diamante e grafite furono la base di tutti i modelli elaborati per “collocare” nella molecola gli elettroni atomici. Nella letteratura prevalgono quelli che immaginano gli elettroni oscillanti intorno alle posizioni medie risultanti dall'equilibrio dei potenziali elettrostatici. Rileggendoli oggi se ne ricava una impressione di grande, ma entusiastica, confusione. La sola eccezione in questo quadro è la nota di J.W. Armit (??-??) e Robert Robinson (1886-1975) intitolata «Polynuclear heterocyclic aromatic types. II. Some anhydronium bases» [*Jour. Chem. Soc., Trans.*, 127(1925) pp.1604-1618]. Al fine di spiegare le proprietà chimiche di alcuni alcaloidi naturali derivati dalla β -carbolina, gli autori definivano in apertura della memoria il concetto di **sestetto aromatico** come carattere fondamentale dell'anello benzenico e delle strutture analoghe che possono venir realizzate in strutture cicliche a cinque o sei termini, anche con eteroatomi N ed O. Trascrivo qui la parte essenziale del testo originale {la traduzione potrebbe apparire enfatica!}, limitandomi a sottolineare che esso è del **1925**:

«The occurrence of many atoms in a molecule provide further opportunities for the emergence of electron groups of marked stability. The chief characteristics of benzenoid systems is that six electrons are able to form a group which resists disruption and may be called the *aromatic sextet*...

Thus the symbols



are each considered to express a view of one aspect of the problem and are not inconsistent. The first suggests a symmetrical distribution of electrons in the ring, and in regard to the covalencies should be taken as the interpretation of the second...».

[«La presenza di molti atomi in una molecola offre una ulteriore occasione per la formazione di gruppi di elettroni con una marcata stabilità... . La principale caratteristica dei sistemi benzenoidi è che sei elettroni sono capaci di formare un gruppo che resiste alla separazione e può essere chiamato *sestetto aromatico* ... Così i simboli [sopra inseriti] sono considerati essere ciascuno espressione di un aspetto del problema e non sono tra loro inconsistenti. Il primo suggerisce una distribuzione simmetrica degli elettroni nell'anello, e per quanto concerne le covalenze dovrebbe essere visto come una interpretazione del secondo...»]

Armit e Robinson non ritennero di prendere posizione rispetto alla mobilità o fissità degli elettroni, ma si preoccupano invece di evidenziare l'utilità del nuovo concetto proponendo il *sestetto elettronico* come base per razionalizzare le seguenti proprietà chimiche:

- criterio per identificare i composti eterociclici aventi carattere aromatico;
- condizione necessaria affinché l'anello C_5H_5 possa avere carattere aromatico nei composti a nuclei condensati;
- per differenziare la polarizzazione delle cariche elettriche molecolari propria della coniugazione ciclica dalla polarizzazione delle cariche che si riscontra nelle betaine;
- per la deduzione della struttura molecolare corretta degli acetilacetoni metallici.

Essi formularono anche una notevole anticipazione del concetto e del formalismo della teoria della risonanza, che Linus Pauling elaborò all'inizio degli anni 1930.

Complessivamente esposero idee assolutamente nuove sulla interpretazione elettronica della coniugazione. A mio parere si tratta del più grande lavoro della chimica organica classica nel periodo 1900-1950. La mia opinione, fondata sullo studio accurato delle memorie di Robinson, della scuola di Arthur Lapworth (1872-1941) e di contemporanei minori, ed infine di quelle di Christopher Keik Ingold (1893-1970), è che quest'ultimo si sia appropriato delle idee di Robinson, trascrivendole in termini linguistici diversi che trovarono un maggior consenso nella comunità chimica americana ed inglese.

3.3. La soluzione del problema del benzene

La soluzione del problema dell'anello benzenico fu trovata nel 1929 da Kathleen Lonsdale-Yardley (1903-1971) dallo studio dei diagrammi di diffrazione dell'esametil-benzene $C_6(CH_3)_6$ [*Trans. Farad. Soc.*, 25(1929) pp.352-366; *Proc. Roy. Soc.*, A-123(1929) pp.495-515]. Nello «statement of the problem», in apertura del lavoro, ella elenca nove domande alle quali dare risposta. Le trascrivo affinché sia chiaro quali erano i problemi aperti nella chimica strutturale alla fine degli anni '20.

1. La molecola organica esiste nel cristallo come entità separata?
2. Gli atomi di carbonio del nucleo benzenico formano un anello chiuso?
3. Se sì, ha forma esagonale?
4. Quali sono le dimensioni degli atomi nell'anello e le dimensioni dell'anello?
5. L'anello è piano, o gli atomi sono su più di un piano?
6. Quali sono le posizioni delle catene laterali?
7. Quale è la distribuzione delle valenze nell'atomo di carbonio "aromatico"?
8. In che cosa l'atomo di carbonio dei nuclei aromatici differisce dal carbonio "alifatico"?
9. Il nucleo benzenico ha sempre la stessa dimensione e forma [*size, shape*]?

Le prime sei domande ebbero una risposta certa dai risultati, ed è quella che conosciamo. Le altre risposte, allora interlocutorie, vennero negli anni successivi. Il primo studio diffrattometrico del benzene cristallino fu fatto da Edward G. Cox nel 1932 [*Proc. Roy. Soc.*, A-135(1932)], e ripetuto da lui stesso nel 1958 (vedi Fig. 7) con mezzi tecnici assai più perfezionati. Ho avuto occasione di parlarne con lui nel giugno 1991 in occasione del Congresso celebrativo dei 150 anni della Chemical Society. Egli ricorda quegli anni come tempi eroici, mentre oggi sfugge ai più la grande distanza concettuale che è stata percorsa. Cox ha trovato difficile dare risposta ad alcuni quesiti che gli ho posti tentando di ricostruirne la storia. Credo che ciò accada perché mancava allora ai protagonisti la percezione della prospettiva di sviluppo che si apriva alla ricerca strutturale. Vivevano il loro presente, lavorando sui problemi lasciati aperti dai loro predecessori, e pensavano di aver ottenuto la risposta conclusiva. La conoscenza della storia aiuta a comprendere il passato, ma raramente indica le prospettive di sviluppo della conoscenza scientifica.

Il primo studio quantomeccanico del benzene è stato quello di Erich Hückel nel 1931 [*Zeitschrift f. Physik*, 70 (1931) pp. 204 – 286]. Il suo calcolo si basa sulla «struttura completamente certa di un anello esagonale piano con $d(C-C) = 1,4 \times 10^{-8}$ cm.», ed ovviamente sulla nozione di sestetto elettronico, ma Hückel non riconosce a Robinson il merito di averlo definito su base del tutto autonoma dalla meccanica quantistica.

Oggi le formule di struttura come noi le scriviamo e leggiamo, contengono globalmente le informazioni elettroniche, dimensionali e configurazionali. Apprendiamo a costruirle e ad usarle come parte del normale bagaglio tecnico della nostra professione: progettiamo le molecole, programiamo la preparazione delle corrispondenti sostanze. Nella storia che ho raccontato mi è sembrato doveroso delineare le difficoltà superate e ricordare coloro che lo hanno reso possibile.

Bibliografia

Non conosco studi storici in lingua italiana che trattino più ampiamente questi temi.

Mi sono occupato dell'argomento, pubblicando la memoria «La struttura molecolare del benzene: origine stereochimica delle formule sbagliate» in *Atti del III Convegno Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica*, a cura di F. Abbrì e F. Crispini, Edizioni Brenner, Cosenza 1991, pp. 225-255.

La scoperta dei raggi X e la struttura della materia: 1895-1932

On peut discuter sans fin sur le progrès moral, sur le progrès social, sur le progrès poétique, sur le progrès du bonheur; il y a cependant un progrès qui échappe à toute discussion, c'est le progrès scientifique dès qu'on le juge dans la hiérarchie des connaissances, en son aspect spécifiquement intellectuel.
Gaston Bachelard, 1940

1. Il punto di partenza: dal 1895 al 1912

1.1. I raggi X

La scoperta dei raggi X è tra quelle che hanno avuto profonde conseguenze nei campi più diversi della conoscenza e dell'attività umana. Essa fu comunicata da Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) il 28 dicembre 1895 alla Società Fisico-Medica di Würzburg come tappa intermedia di un lavoro molto intenso iniziato dopo la prima osservazione nella «memorabile notte dell'8 novembre 1895» e terminato alla vigilia del Natale. Il titolo della comunicazione *Ueber eine neue Art von Strahlen*, «Su una nuova specie di raggi», consta di diciassette punti, dai quali sono qui trascritti alcuni stralci.

1. «Se si fa passare attraverso un tubo vuoto di Hittorf, oppure attraverso un tubo di Lenard o di Crookes od altro simile apparecchio sufficientemente evacuato, la scarica di un grosso rocchetto di Ruhmkorff e si ricopre accuratamente il tubo con un mantello di cartone nero, allora si vede che nella stanza completamente oscura, ad ogni scarica elettrica, uno schermo di carta spalmato con platinocianuro di bario, $\{Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4H_2O\}$, si illumina di luce fluorescente; e ciò avviene indifferentemente, sia che venga rivolto verso l'apparecchio il lato dello schermo spalmato, sia il lato opposto. La fluorescenza è percettibile anche a due metri di distanza dall'apparecchio. È facile convincersi che la causa della fluorescenza proviene dall'apparecchio di scarica e non da qualche altro punto della linea conduttrice.»

2. «Il fatto più sorprendente in tale fenomeno è questo: che cioè attraverso l'involucro di cartone nero, il quale non lascia passare alcun raggio visibile né alcun raggio ultravioletto del sole o di una lampada ad arco, passa invece un agente che è in grado di produrre una vivace fluorescenza; il primo studio da farsi sarà quindi quello di esaminare se esistono altri corpi che possiedono tale proprietà. Si troverà ben presto che tutti i corpi sono attraversati da quell'agente, ma in misura molto diversa. Cito alcuni esempi... Se si tiene una mano tra l'apparecchio di scarica e lo schermo si vedono le ossa della mano stessa». (...) *Più avanti, in una nota a piè di pagina scrive: «Per brevità userò la parola raggi, ed anzi per distinguerli da altri li chiamerò raggi X». (...)*

6. «La fluorescenza del platinocianuro di bario non è l'unico modo per rivelare i raggi X. ... È particolarmente notevole il fatto che le lastre fotografiche si sono dimostrate sensibili ai raggi X. Quindi si possono fissare molti fenomeni in un modo che esclude più facilmente errori di valutazione; quando era possibile, io ho controllato sempre per mezzo della fotografia, tutte le osservazioni più importanti fatte con lo schermo fluorescente.» (...)

12. «Giungo quindi al risultato che i raggi X non sono identici ai raggi catodici, ma vengono generati dai raggi catodici nella parete di vetro dell'apparecchio di scarica.» (...)

17. «Sembra che esista una sorta di parentela tra i nuovi raggi ed i raggi luminosi; almeno la formazione di ombre, la fluorescenza e l'effetto chimico, mostrati da entrambi i tipi di raggi, indirizzano in tal senso (...).»

Gli estratti di questa nota, distribuiti da Röntgen a colleghi tedeschi e stranieri, fecero molta sensazione. La rivista inglese *Nature* ne pubblicò subito la traduzione, a proposito della quale W. Lawrence Bragg, nel suo libro del 1975 (vedi oltre), annota:

«Lo studioso interessato è caldamente consigliato di consultarla. Come spesso avviene nel caso dei lavori originali si rimane impressionati dall'ampiezza delle prime osservazioni; molte proprietà dei raggi X che generalmente sono ritenute essere state scoperte da altri in lavori successivi, sono delineate qui.»

1.2. La radioattività e gli elettroni

Nell'inverno del 1896, a Parigi, nel laboratorio di fisica del *Jardin des Plantes*, Henri Becquerel (1852-1908) lavorava per stabilire se vi fosse una relazione tra i raggi X e la radiazione che rende alcuni minerali luminescenti al buio e fosforescenti per azione della luce solare. In una giornata nuvolosa rinviò l'esperienza e ripose in un cassetto le lastre fotografiche che aveva preparato, avvolte in carta nera, ed i campioni dei minerali. Dopo alcuni giorni, prima di riprendere l'esperimento sviluppò per controllo alcune lastre, e le trovò impressionate in corrispondenza alle zone di appoggio dei minerali. Ripeté l'esperienza e si convinse della seguente conclusione: quei minerali emettevano radiazio-

La scoperta dei raggi X e la struttura della materia: 1895-1932

zioni sconosciute dotate di proprietà simili a quelle dei raggi X. L'avvenimento segna la scoperta della radioattività.

Era inevitabile che la scoperta dei raggi X stimolasse anche le ricerche intese a stabilire la natura dei raggi catodici. Questa fu determinata nel 1897 da Joseph John Thomson (1856-1940) che lavorava nel Cavendish Laboratory dell'università di Cambridge. Ripetendo un esperimento fatto da Jean Perrin (1870-1942), misurò la deviazione dei raggi catodici provocata dall'azione di un campo magnetico e da quella di un campo elettrico. Variando i gas contenuti nel tubo di scarica ed i metalli con cui erano fatti gli elettrodi (alluminio, ferro, rame, stagno, piombo, platino) osservò che il rapporto massa/carica delle particelle restava immutato. Ne dedusse che i raggi catodici erano particelle di carica negativa con un rapporto massa/carica circa duemila volte più piccolo del più leggero degli elementi conosciuti, $5,2 \times 10^{-9}$ grammi per coulomb (il valore attuale è $5,7 \times 10^{-9}$). Thomson concluse che

«nei raggi catodici noi abbiamo la materia in uno stato nuovo, nel quale la suddivisione della materia va assai oltre quella del comune stato gassoso: uno stato nel quale tutta la materia è di un'unica identica specie, questa essendo la sostanza con la quale sono formati tutti gli elementi chimici.»

[*Philosophical Magazine*, 44(1897) 293-316].

Si trattava degli elettroni. La scoperta degli elementi radioattivi seguì in pochi anni:

1898 :	Polonio	Maria Sklodowka [Curie] (1867-1934)
	Radio	Maria e Pierre Curie (1859-1906)
1899 :	Attinio	André Debierne (1874-1949)
	Thoron	Robert B. Owens (1870-1940) & Ernest Rutherford (1871-1937)
1900 :	Niton	Friedrich Ernst Dorn (1848-1916)

Il Thoron ed il Niton sono i nomi dati dai loro scopritori a due isotopi del Radon ($Z = 86$) di massa rispettivamente 220 e 222.

Sulla natura della radioattività, emissione di radiazioni distinguibili in tre tipi che furono denominati α , β e γ , fu decisivo il lavoro di Rutherford e di Frederick Soddy (1877-1956), che nel 1903 giungevano a queste conclusioni:

«Uranio e Torio possiedono tale proprietà quale che sia la loro condizione molecolare, ...perciò essa è una proprietà degli atomi e non della combinazione in cui essi possono trovarsi. ... La radioattività è un fenomeno atomico accompagnato da cambiamenti chimici che producono un nuovo tipo di materia. ... La velocità di tale reazione non è influenzata dal mutamento delle condizioni, e perciò le trasformazioni considerate sono di natura differente da quelle con le quali la chimica ha avuto a che fare finora. ... La radioattività può quindi essere considerata la manifestazione di un cambiamento chimico a livello subatomico.»

[*Philosophical Magazine*, 5(1903)576].

Passarono circa dieci anni, dopo queste lungimiranti idee, prima che si giungesse al modello atomico di Rutherford-Bohr-Moseley. {Questo tema verrà ripreso nella lezione sulla storia del sistema periodico} Nel 1906 Thomson stabilì che le particelle β avevano un rapporto massa/carica identico, ed una carica eguale, agli elettroni. Nel 1908 Rutherford e Thomas Royds (1884-1955) ottennero la «prova decisiva che la particella α dopo la perdita della carica [positiva] è un atomo di elio».

Il problema della natura dei raggi X rimaneva aperto ed al suo studio si dedicavano in molti. Durante il periodo 1900-1912 la strumentazione usata per la loro generazione si era in qualche modo standardizzata nei due tipi mostrati dalla fig.1. Alla vigilia dei risultati cruciali le osservazioni e le opinioni erano divise: alcuni esperimenti favorivano la tesi di una loro natura corpuscolare, altri di una loro natura ondulatoria.

A sostegno della tesi corpuscolare erano le ricerche sugli effetti ionizzanti. Charles G. Barkla (1877-1944) studiò i raggi X detti secondari, o di fluorescenza, emessi quando un fascio di raggi X (primario) colpisce un solido cristallino, e dimostrò che le radiazioni secondarie sono caratteristiche di ciascun elemento presente nel cristallo. Egli osservò che «l'effetto ionizzante della radiazione [secondaria] è molto superiore a quello dei raggi X diffusi [scattered]» [*Philosophical Magazine*, 22(1911) 396]. Nel 1912 William Henry Bragg (1862-1942) pubblicò *Studies on Radioactivity* [MacMillan, London 1912], un libro nel quale traccia un quadro dei risultati ottenuti. Lo studio del passaggio delle radiazioni α , β , γ e dei raggi X attraverso la materia dimostrava che in tutti i casi si produceva una ionizza-

zione che rendeva conduttore il gas contenuto in un tubo di scarica. W.Henry Bragg era riuscito a mettere a punto un metodo che usava questi effetti ionizzanti per rivelare tali radiazioni e seguirne il cammino.

Tubi a raggi X usati nel periodo 1900-1912

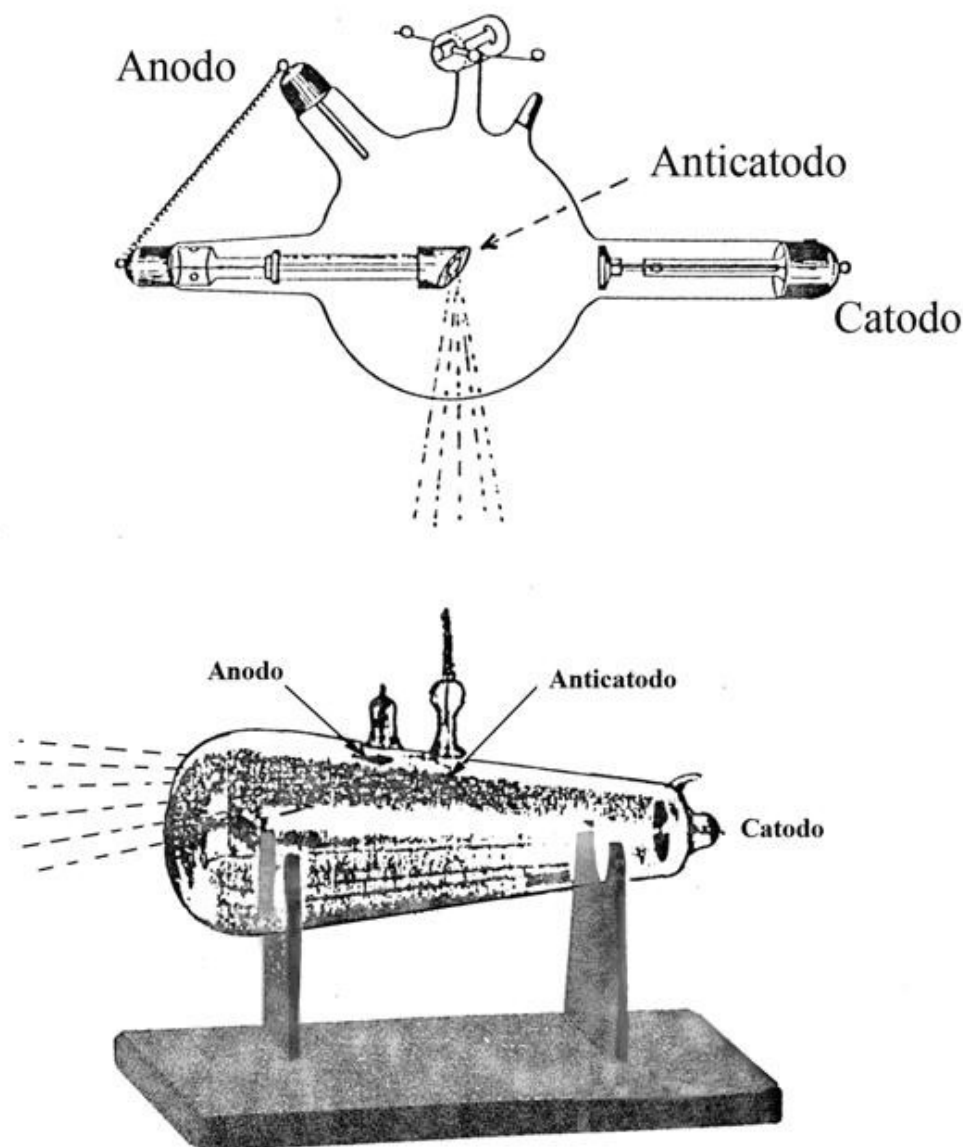


Fig.1. Tubi per emissione di raggi X usati nel periodo 1900-1912

Egli riteneva corpuscolare la radiazione X: la sua azione era concentrata e localizzata sull'atomo o sulla molecola colpiti. Sulla generazione dei raggi X egli pensava che quando una particella β , o un elettrone, viene assorbito, o catturato da un atomo, questo emette una particella X di eguale energia che tende a propagarsi nella stessa direzione.

La scoperta dei raggi X e la struttura della materia: 1895-1932

La tesi ondulatoria era sostenuta da Arnold Sommerfeld (1868-1951) sulla base dei tentativi di diffrazione che erano stati compiuti tra il 1899 ed il 1908 da vari studiosi e ripresi poi da B.Walter & R.Pohl [*Annalen der Physik*, 29(1909)331]. Formata una fenditura con due lastre metalliche fisse, molto vicine, essi ne variavano l'ampiezza in modo controllato cambiando l'inclinazione con cui il fascio stesso colpiva le lastre. Riuscirono così ad ottenere immagini di diffrazione che indicavano in 10^{-9} cm il limite superiore alla lunghezza d'onda dei raggi X usati. Il modello di calcolo adottato da Sommerfeld prevedeva la posizione di massimo nelle curve di annerimento della lastra fotografica in base ad una relazione che esprimeva la lunghezza d'onda λ della radiazione X, nella ipotesi che questa avesse la stessa natura della luce, in funzione dell'ampiezza s della fenditura e della distanza b tra la fenditura e la lastra:

$$\lambda = s^2/4b .$$

Partendo dai risultati di Walter e Pohl, la lunghezza d'onda dei raggi X fu prevista da Sommerfeld tra 0,5 e 4×10^{-9} cm [*Annalen der Physik*, 38(1912)473].

Questo è il contesto storico nel quale venne compiuto l'esperimento decisivo.

2. Il primo esperimento di diffrazione mediante cristalli

L'8 giugno 1912 Sommerfeld presentò alla Regia Accademia Bavarese delle Scienze di Monaco una memoria dal titolo «Manifestazioni di interferenza con radiazione Röntgen passata attraverso cristalli», i cui autori erano W. Friedrich, P. Knipping e M. Laue. [*Sitzungsberichte der K. Bayerische Akademie der Wissenschaften zu München*, 1912,p.311]. Egli ne spiegò così il significato:

«Queste ricerche servono a chiarire le nostre ipotesi sulla natura dei raggi X e per indagare sulla struttura dei cristalli. Esse sono state fatte nell'Istituto di Fisica Teorica dai signori Friedrich e Knipping; l'organizzazione delle ricerche e la loro teoria sono del signor Laue».

L'esperimento è schematicamente illustrato nella fig.2. [La parte sperimentale fu pubblicata separatamente (*Annalen der Physik*, 41(1913)971) da quella teorica (*idem*, p. 989)]. Il suo obiettivo primario era estremamente specifico: decidere se i raggi X fossero di natura ondulatoria o di natura corpuscolare. Il risultato era a favore della prima ipotesi. L'obiettivo secondario era invece piuttosto generico: chiarire la struttura dei cristalli. Esso venne mancato dagli autori, almeno nel senso che il loro risultato non era sufficiente a decidere sulla *natura* degli oggetti costitutivi, ma soltanto sulla loro *distanza* di separazione.

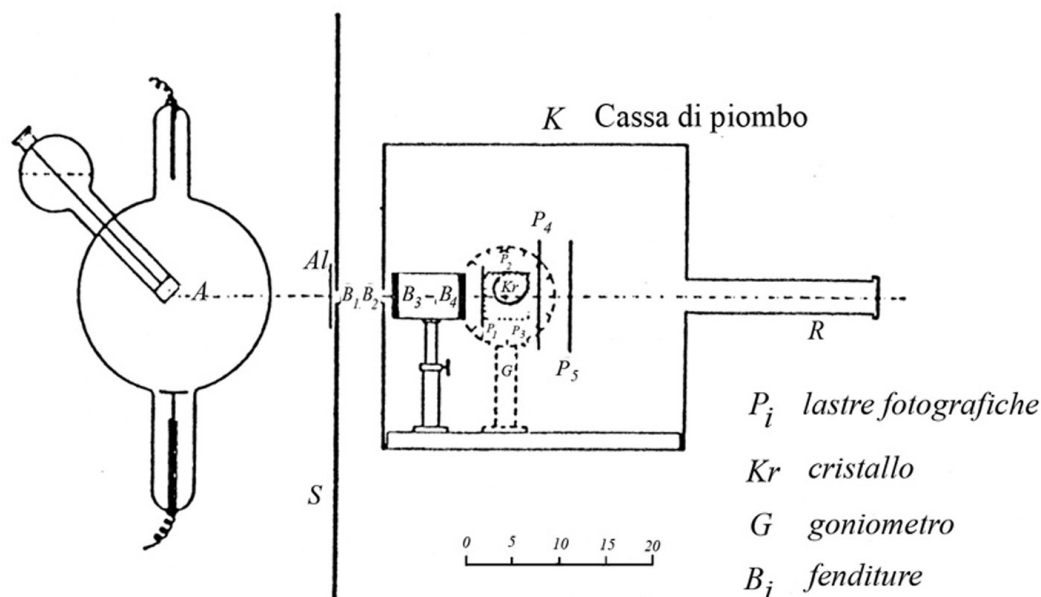


Fig.2. Schema operativo utilizzato nell'esperimento di W.Friedrich e P.Knipping progettato da Max von Laue nel 1912

Ciò risulta chiaro dalla interpretazione di Max von Laue (1879-1960), schematizzabile in questo modo. Ogni cristallo è assimilato ad un generico parallelepipedo il cui reticolo di base è definito da un insieme di tre vettori $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$. Ipotizzando un reticolo cubico, le componenti dei tre vettori si semplificano:

$$\mathbf{a}_1 = (a_1x, 0, 0) \quad \mathbf{a}_2 = (0, a_2y, 0) \quad \mathbf{a}_3 = (0, 0, a_3z)$$

con la condizione che lo spigolo a del cubo sia dato da

$$a = a_1x = a_2y = a_3z.$$

Supponendo che il fascio dei raggi X si propaghi nella direzione dell'asse z , con il fronte d'onda parallelo al piano (x,y) , e che il raggio diffratto abbia coseni direttori α, β, γ , le condizioni di interferenza sono che questi coseni siano multipli interi del rapporto (λ/a) tra la lunghezza d'onda λ dei raggi X e lo spigolo a del cubo. Detta (h_1, h_2, h_3) una terna di numeri interi, le condizioni di interferenza sono espresse da

$$\alpha = h_1(\lambda/a) \quad \beta = h_2(\lambda/a) \quad \gamma = h_3(\lambda/a).$$

Le immagini diffratte dei cristalli di solfato di rame risultarono inutilizzabili per le misure. Queste furono fatte sulle immagini ottenute dai cristalli di zincoblenda (ZnS), di galena (PbS), e di salgemma (NaCl), tutti *morfologicamente* cubici. Essendo nota la distanza tra cristallo e lastra fotografica, dalla posizione delle macchie di interferenza era possibile calcolare i coseni direttori del raggio diffratto ed esprimere la lunghezza d'onda dei raggi X in funzione dello spigolo del cubo reticolare. Poiché Laue aveva utilizzato un fascio eterogeneo di raggi X, le lunghezze d'onda delle singole radiazioni corrispondenti alle macchie di interferenza generate dalla zincoblenda risultarono:

$$\lambda = 0,0377a \quad \lambda = 0,0563a \quad \lambda = 0,0663a \quad \lambda = 0,1051a \quad \lambda = 0,143a.$$

Il valore di a proposto nella comunicazione dell'8 giugno 1912, nella ipotesi della zincoblenda cubica, fu $3,38 \times 10^{-8}$ cm. Nella pubblicazione del marzo 1913 sugli *Annalen* Laue fece riferimento ad una diversa struttura della zincoblenda, descritta da A.E.H. Tutton su *Nature* [90(1912)306], che lo indusse a porre $a = 8,53 \times 10^{-8}$ cm.

Nell'arco di poche settimane la comunicazione all'Accademia di Monaco, coinvolse tutti coloro che in Germania, Inghilterra ed in Olanda, lavoravano sui raggi X e sulla radioattività. Successivamente intervennero i ricercatori francesi e giapponesi. Una circostanza che emerge dallo sviluppo quasi tumultuoso della letteratura nei mesi successivi è che i cristallografi, sia teorici che sperimentali, restarono di fatto ai margini del problema. Vediamo di capire quale fosse il loro punto di vista.

3. La struttura cristallina nella tradizione della cristallografia morfologica

Nelle lezioni precedenti è stato dato rilievo agli aspetti della cristallografia morfologica a fondamento geometrico, connessa con i problemi posti ai chimici dalla struttura molecolare, ed al conflitto di interpretazione esistente tra l'organizzazione degli atomi nella molecola (dedotta secondo i procedimenti elaborati dai chimici) e l'organizzazione delle molecole nel cristallo, poiché i cristallografi ritenevano necessario il vincolo della congruenza tra la forma della molecola e la forma del cristallo. È stato anche ricordato che la deduzione dei 230 gruppi spaziali fu realizzata in modo indipendente e per vie differenti da Fedorov (1889), da Schoenflies (1891) e da Barlow (1894).

Le soluzioni proposte da Fedorov e da Schoenflies facevano riferimento a sistemi discreti di punti caratterizzati come baricentri degli 'oggetti' costitutivi, ma ambedue evitarono di prendere posizione sulla natura di tali 'oggetti'. L'approccio di Barlow, come sappiamo, fu diverso: le sue costruzioni geometriche si collegavano direttamente alla composizione chimica dei cristalli, pensati come aggregati di atomi in rapporti di combinazione definiti. La sua ipotesi di lavoro, basata sulla definizione di omogeneità dei sistemi discreti di punti data da Sohncke, era che il minimo di energia doveva realizzarsi attraverso la massima densità di impacchettamento degli atomi costituenti, collocati nel cristallo secondo i rapporti numerici stabiliti dalla formula di costituzione, con disposizioni spaziali che tendevano a realizzare la condizione che i chimici definivano come adiacenza-legame. Richiamo l'attenzione su questo punto: Barlow considerava **non necessario** identificare nel cristallo la molecola, come entità individuale nel senso chimico del termine, ritenendo sufficiente che le disposizioni atomiche realizzate nel cristallo fossero compatibili con la possibilità di enucleare da esso aggregazioni atomiche conformi alle formule di struttura. Questa tesi di Barlow, sviluppata ampiamente nel 1897, gli aveva valso consensi da parte di molti studiosi che si erano occupati del problema, compreso William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907).

La storiografia sull'argomento non ha mancato di rilevare che la maggiore scuola di cristallografia chimica, avente sede a Monaco e diretta da Paul von Groth, non risulta aver avuto un qualche ruolo nel lavoro di Laue. Il modo in cui le scuole del pensiero cristallografico si ponevano al momento in cui venne conosciuto l'esperimento di

La scoperta dei raggi X e la struttura della materia: 1895-1932

Laue, è ben sintetizzato dall'apertura della relazione che Marcel Louis Brillouin (1854-1948) tenne alla fine dell'ottobre 1913 al *Conseil de Physique Solvay*, convocato a Bruxelles per discutere su «La struttura della materia». Egli scrive:

«Due sono i principali modi di ragionamento seguiti dai fisici contemporanei quando cercano di collegare la struttura dei cristalli alle proprietà delle molecole chimiche.

Il primo, preferito di regola dai fisico-chimici, è soprattutto geometrico e fa intervenire solo la nozione di ingombro, cioè di volume e di forma, della molecola. In generale la stessa molecola perde ogni individualità ed il cristallo è considerato come una aggregazione di sfere atomiche impenetrabili e contigue. La composizione centesimale interviene per distribuire regolarmente gli atomi in una giusta proporzione; ma gli atomi sono supposti raccolti nel volume totale minimo, o quasi, senza che nulla indichi di quale molecola ciascuno faccia parte, essendo esso egualmente vicino agli atomi della stessa molecola ed a quelli di un'altra. Questa ipotesi, utilizzata con abilità, ha condotto ad alcuni risultati interessanti; ma per darle un significato geometrico semplice e chiaro bisognerebbe che essa potesse essere sviluppata adottando per ciascun atomo un volume indipendente dalla combinazione alla quale esso appartiene. Questo però non sembra essere il caso.

L'altro modo di ragionare, di regola preferito dai geometri, conserva alla molecola tutta la sua individualità. Tutti gli atomi costituenti sono supposti essere riuniti in un volume assai piccolo rispetto alla maglia molecolare. (...) Le difficoltà del ragionamento analitico obbligano a sopprimere le molecole estremamente piccole in rapporto alle distanze che le separano.

Dal punto di vista della localizzazione degli atomi le due ipotesi considerate sono quindi ai due estremi. ...»

Per valutare meglio come fu percepita allora la differenza tra i risultati di Laue e quelli dei Bragg (che descriveremo tra poco) e l'impatto che ebbero questi ultimi, è ancora utile leggere l'intervento di Brillouin nella discussione:

«Se nel momento in cui ho scritto la mia relazione avessi conosciuto i risultati che ci ha portato qui il Signor Bragg, avrei potuto abbreviarla considerevolmente, ed è anche probabile con non l'avrei neppure scritta. Già al momento della pubblicazione dei primi risultati del Signor Laue, appariva molto probabile che il tema che mi preoccupava, quello della distribuzione della materia nel cristallo, (...) sarebbe stato risolto entro tempi brevi. Tuttavia, l'esistenza di una duplice incognita, - la natura dei raggi Röntgen e la distribuzione della materia nei cristalli, - la complessità delle immagini fotografiche ed alcune loro particolarità (...) lasciavano temere una incertezza di qualche durata. Soltanto quando sono arrivato a Bruxelles ho ricevuto dal nostro collega Bragg le sue Memorie recenti, ed in particolare quella di suo figlio, W.L. Bragg, comunicata alla Royal Society il 26 giugno 1913: *The structure of some crystals as indicated by their Diffraction of X rays*. La mia impressione è che la discussione precisa ed ingegnosa dei fotogrammi di KCl, KI, KBr, NaCl non può lasciare alcun dubbio. (...) Le distanze di un atomo dai suoi vicini, identici o differenti, sono del medesimo ordine, senza distinzione finora apprezzabile, tra gli atomi di una stessa molecola, o di molecole differenti, ammesso che questa distinzione abbia ancora un senso come indicherò più avanti. *Geometricamente* (ma non dinamicamente), il cristallo è costruito in atomi e non in molecole. Ciò riduce considerevolmente la portata delle considerazioni esposte nella mia relazione stampata». [la cui apertura è stata riportata sopra].

Questa citazione mette a fuoco quali erano i problemi che allora si ponevano. Vi torneremo più avanti. Qui resta solo da ricordare che al *Conseil de Physique Solvay*, accanto a Laue e W.Henry Bragg, erano stati invitati, ed erano presenti con una propria relazione, anche Barlow e Pope.

4. Gli esperimenti dei Bragg e la nascita della spettrometria a raggi X

I Bragg introdussero varie innovazioni sia nell'aspetto concettuale che in quello tecnico dei risultati ottenuti da Laue. W.Henry (padre) abbandonò l'ipotesi corpuscolare accettando la natura ondulatoria dei raggi X. L'esperienza che aveva fatto sulle misure di ionizzazione, nelle ricerche a sostegno della ipotesi corpuscolare, gli consentì di disporre di un metodo di rivelazione della radiazione e di misura della sua intensità che era più accurato di quello fotografico. Il figlio W. Lawrence, intuì che i piani di giacitura degli atomi nei cristalli operano sulla radiazione X come piani di riflessione, cioè come lo specchio sulla luce visibile, attribuì l'interferenza alla molteplicità dei piani paralleli, così che il raggio riflesso da uno strato più profondo percorre un cammino più lungo, e decise di usare raggi X monocromatici per evitare difficoltà di attribuzione. La verifica sperimentale di tale intuizione, resa agevole dalle tecniche di misura del padre, fu la innovazione dalla quale vennero tutti i risultati. La tappa successiva fu l'adozione della **struttura morfologica** del cloruro di sodio proposta da Barlow per la determinazione della costante reticolare $d = 2,81 \times 10^{-8}$ cm, dalla quale calcolare la lunghezza d'onda λ della radiazione usata. Vedremo tra poco come questo obiettivo fu realizzato.

Lo schema del dispositivo sperimentale adottato dai Bragg è riportato nella fig.3. Il fascio rettilineo OP dei raggi X colpisce il cristallo orientato e sistemato su un goniometro

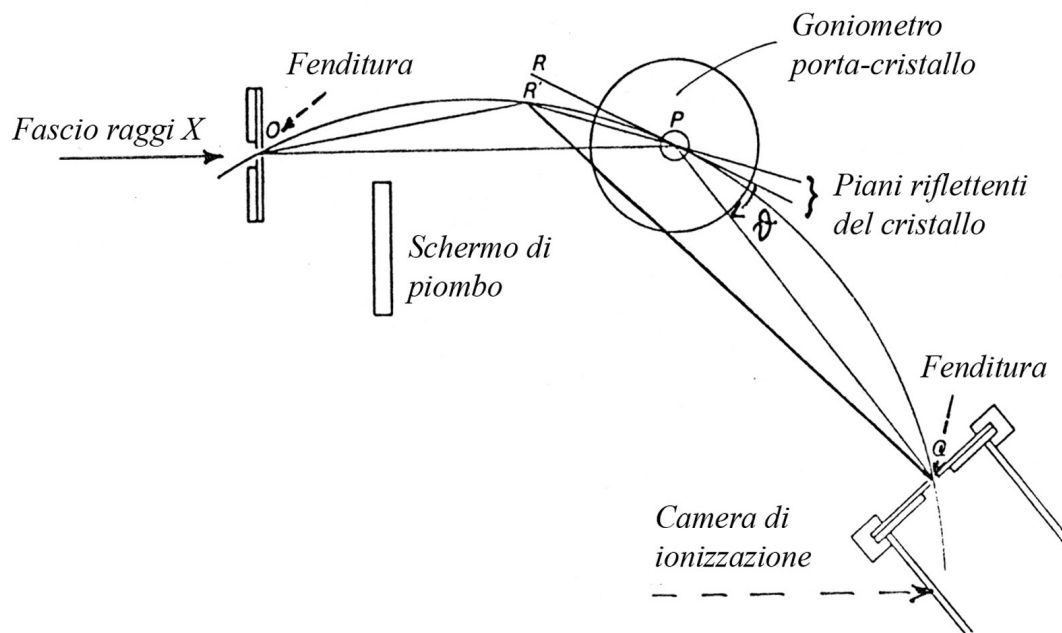


Fig.3. Diagramma dello spettrometro a raggi X costruito da W.Henry e W.Lawrence Bragg nel 1913

I raggi riflessi dal piano reticolare R emergono sotto un angolo θ e raggiungono la fenditura del rivelatore, che è la camera di ionizzazione. La relazione dalla quale calcolare la lunghezza d'onda partendo dall'angolo misurato è semplice: data la costante reticolare d del cristallo, indicando con n l'ordine dell'interferenza tra raggi riflessi, si ha:

$$n\lambda = 2d \sin\theta.$$

I Bragg selezionarono gli anticatodi più convenienti (Platino, Palladio, Rodio), in termini di monocromaticità ed intensità della radiazione X emessa, ed analizzarono in rapida successione una varietà di strutture cristalline: zincoblenda (ZnS), pirite (FeS), cloruro di potassio, spatofluore (CaF₂), calcite, diamante, zolfo, rame, quarzo, ecc. Questi lavori fecero nascere una **spettrometria dei raggi X**, nella quale la determinazione accurata della lunghezza d'onda era ridotta alla misura degli angoli di riflessione. Questi procedimenti spettrometrici furono poi la base del lavoro di Moseley e di Rutherford sulla struttura atomica.

La determinazione della costante reticolare, passaggio cruciale per lo sviluppo di tutto il lavoro successivo, derivava direttamente dalla struttura morfologica proposta da Barlow nei lavori del 1883-86, mediata dalla teoria dei volumi di valenza. Questa mediazione è riconosciuta da William Lawrence Bragg nel suo libro *The Developments of X-ray Analysis*, [London, Bell & S., 1975] (apparso postumo: il manoscritto era stato completato due settimane prima della morte, avvenuta a Ipswich il 1 luglio 1971), dove l'aiuto ricevuto per interpretare i diagrammi delle fotografie di diffrazione della zincoblenda pubblicate da Laue è riferito in questi termini (p.27):

«Il Professor Pope, capo del Dipartimento di Chimica di Cambridge, era molto interessato in queste indicazioni sulla struttura della zincoblenda poiché sembravano sostenere una teoria della struttura cristallina che lui e Barlow avevano proposto. Egli mi incoraggiò a sperimentare con i cristalli degli alogenuri alcalini che riteneva avessero strutture più semplici; di fatto essi risultarono così semplici che fu possibile analizzare in modo completo la loro disposizione atomica.»

Non è dato sapere *quando* ciò sia avvenuto. Bragg figlio dichiara che i modelli di Barlow servirono ad interpretare i diagrammi di Laue e quindi essi furono certamente la base del suo lavoro successivo. Lo svolgimento di questa vicenda però non ha altra documentazione (nessuno storico sembra aver avuto tale curiosità) e la mia ricostruzione è basata sui lavori dei Bragg pubblicati dall'aprile al giugno 1913. In essi viene citato **soltanto** il Professor Pope come pro-

La scoperta dei raggi X e la struttura della materia: 1895-1932

ponente della struttura, mentre manca ogni riferimento ai lavori di Barlow del periodo 1886-1897. Forse fu questa circostanza che indusse Barlow (persona esterna al mondo accademico, anche se membro della *Royal Society* dal 1908), dopo la riunione del *Conseil Solvay* a Bruxelles, a pubblicare (25 giugno 1914) una critica ai lavori di W. Lawrence Bragg sui *Proceedings of the Royal Society*. Dopo questa critica i Bragg interruppero di fatto la pubblicazione delle loro memorie sui *Proceedings*, interruzione che si protrasse per circa otto anni, fino al 1922! Considerata la frequenza delle precedenti memorie sulla rivista, a me sembra che a determinare una tale decisione dei Bragg come atto di protesta verso la *Royal Society*, sia stata la memoria critica di Barlow, pubblicata senza che vi fosse stata una seduta di discussione (come accadeva spesso, quasi una prassi). Di questa circostanza tuttavia non è rimasta traccia scritta negli atti interni e nei verbali delle sedute della Società.

Passiamo ora a descrivere come venne utilizzato il modello di Barlow.

I dati sperimentali di partenza dei Bragg furono i seguenti:

- la faccia (100) del cristallo come il piano riflettente;
- le immagini di diffrazione utilizzate al 1° ordine;
- l'angolo misurato: $\theta = 11,55^\circ$, $\sin\theta = 0,200$.

Per calcolare la costante reticolare era necessario ipotizzare un modello della organizzazione degli atomi nel cristallo. Nelle memorie pubblicate sui *Proceedings of the Royal Society* con la data del 7 aprile 1913 i Bragg considerarono due alternative, tra le quali non operarono una scelta. La prima (in termini atomici) è così espressa:

«I centri degli atomi di sodio e cloro, considerati come identici, sono disposti su un cubo a facce centrate... Il volume associato con ciascun punto del sistema di punti è ($a^{3/4}$), essendo a lo spigolo del cubo elementare».

Il cubo elementare contiene 4 atomi (pari a 2 molecole) sicché il volume associato ad un punto è quello di 1 atomo (mezza molecola). La densità del cloruro di sodio 2,15 (il valore attuale è 2,17), è esprimibile come prodotto della metà del peso molecolare $(35,5+23,0)/2$ per la massa dell'atomo di idrogeno, $1,64 \times 10^{-24}$ g, diviso per il volume associato ad un punto. Si calcola $a = d = 4,45 \times 10^{-8}$ cm.

La seconda ipotesi (in termini molecolari) recita:

«La più piccola unità completa del *crystal pattern* è il gruppo 4NaCl . Il singolo atomo di una delle due specie è associato ad un ottavo del volume della unità completa».

Procedendo al calcolo con gli stessi valori numerici ottengono un valore di d che è metà del precedente.

Una terza ipotesi si trova nella memoria del padre, W. Henry, pubblicata sui *Proceedings* con la data del 21-26 giugno (deposito-lettura), che utilizzò questo modello:

«Il volume elementare del salgemma è un cubo con un atomo di sodio su ciascuno dei quattro vertici ed un atomo di cloro su ciascuno degli altri quattro. ... Il numero dei volumi elementari di ogni spazio di dimensioni misurabili è eguale al numero di atomi in quello spazio».

Esso è quello proposto da Barlow sin dal 1883 e 1886 (e che aveva incontrato l'apprezzamento di Lord Kelvin); l'ultima affermazione è in consonanza con il linguaggio e con i modelli materiali di Barlow. La distanza tra i piani reticolari (100), tutti di identica composizione, è lo spigolo medio del cubo atomico. Il calcolo procede ora secondo uno schema logico diverso da quello usato nei lavori dell'aprile:

«Il numero di molecole NaCl in 1 cm^3 è il quoziente tra la densità e la massa di ciascuna molecola $2,15/(58,5 \times 1,64 \times 10^{-24}) = 2,24 \times 10^{22}$, ed il volume elementare è il suo inverso. Poiché ogni molecola contiene due atomi, il volume elementare medio diventa $1/(2 \times 2,24 \times 10^{22}) = 22,3 \times 10^{-24}$ »

Da questo si calcola il valore corretto $d = 2,81 \times 10^{-8}$ cm.

La memoria del figlio W. Lawrence (cui aveva fatto riferimento Brillouin), pubblicata anche essa con la data del 21-26 giugno 1913, segue una logica ancora diversa ed assai più elegante dal punto di vista fisico: la determinazione

degli invarianti. Per una determinata sostanza, quando sia fissata la lunghezza d'onda della radiazione X, il volume del parallelepipedo elementare misurato in unità λ^3 , cioè la grandezza V/λ^3 , deve rimanere invariata al cambiare delle facce riflettenti. Al cambiare della composizione chimica di sostanze che hanno identica struttura reticolare, deve restare invariata la «massa associata a ciascun centro diffrangente per unità di peso molecolare», cioè (V/λ^3) moltiplicato per il rapporto $(\rho/M) = (\text{densità}/\text{peso molecolare})$.

La verifica, fatta sui cristalli di salgemma (NaCl), di zincoblenda (ZnS) e di spatofluore (CaF₂), confermò le previsioni.

Nel caso del salgemma W. Lawrence trovò i seguenti dati:

faccia	θ	$\sin\theta$	d/λ	V/λ^3	
(100)	11,4°	0,198	2,53	32,5	
(110)	16,0°	0,275	1,82	33,9	media 33,3±0,7
(111)	9,8°	0,170	2,95	33,5	

L'invarianza della massa associata a ciascun centro diffrangente divisa per il peso molecolare risultò verificata con buona approssimazione:

$$\text{NaCl} : 1,22; \quad \text{ZnS} : 1,28; \quad \text{CaF}_2 : 1,18.$$

Il calcolo della lunghezza d'onda, basato sul valore medio V/λ^3 sopraindicato, cioè

$$58,5 \times 1,64 \times 10^{-24} = 33,3 \times 2,15 \times \lambda^3, \quad \text{dava} \quad \lambda = 1,10 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

Il rapporto misurato tra le distanze reticolari delle diverse facce

$$d(100) : d(110) : d(111) = 1 : 0,718 : 1,16$$

corrispondeva bene al calcolato:

$$1 : (1/\sqrt{2}) : (2/\sqrt{3}) = 1 : 0,707 : 1,15,$$

e la distanza reticolare del salgemma risultava con certezza $d = 2,81 \times 10^{-8}$ cm.

Questa è tuttora la costante di riferimento per misurare la lunghezza d'onda dei raggi X.

5. Le conseguenze dell'innovazione

Lo scoppio della guerra mondiale 1914-1918 frenò lo sviluppo delle ricerche avviate nei vari paesi per una varietà di ragioni. Molti dei giovani ricercatori lasciarono i laboratori, coinvolti nelle operazioni militari ed alcuni, come Moseley, vi persero la vita. La quasi totalità degli studiosi più anziani venne coinvolto in misura variabile, ma di regola notevole, nella ricerca di interesse militare. I raggi X trovarono un esteso impiego per la diagnosi delle lesioni ossee e per la localizzazione delle schegge metalliche nei tessuti colpiti in seguito alle esplosioni. Vi furono innovazioni nella produzione degli esplosivi, nello sviluppo della propulsione elettrica e dei dispositivi per la generazione di ossigeno e l'assorbimento di anidride carbonica nei sottomarini, nella produzione di materiali antisettici per la disinfezione delle ferite e per la bonifica sanitaria degli spazi aperti. Dopo il 1917 iniziò anche la produzione degli aggressivi chimici e dei mezzi per la protezione dai loro effetti.

L'invasione tedesca del Belgio neutrale procrastinò fino al 1921 la pubblicazione delle relazioni presentate alla riunione del *Conseil de Physique Solvay* a Bruxelles nell'ottobre del 1913. La sconfitta militare degli imperi centrali ebbe gravi conseguenze di natura politica ed economica, ma influì meno sulla ricerca, che riprese rapidamente. Alla fine del 1928 la *Faraday Society* decise di convocare un convegno per discutere il tema «Crystal Structure and Chemical Constitution» nei giorni 14-15 marzo 1929, ed affidò la relazione fondamentale a Victor Moritz Goldschmidt (1888-1947), svizzero di nascita, professore alla università di Oslo. Dopo una rassegna storica che, partendo dalla fine del secolo XVIII giunge alla tipizzazione delle strutture cristalline ricavata dalle misure di diffrazione dei raggi X, Goldschmidt formulò in questi termini il quesito al quale la 'Crystal Chemistry' doveva dare risposta:

La scoperta dei raggi X e la struttura della materia: 1895-1932

«Quali sono le cause che determinano il tipo di struttura di ogni data sostanza; perché, per esempio, il fluoruro di magnesio ha la struttura del rutilo, ed il fluoruro di stronzio ha invece la struttura della fluorite?»
[*Transactions of the Faraday Society*, 25(1929)253-283, cit. p. 256]

La sostituzione, in una serie di composti omologhi, di elementi della medesima **famiglia chimica** fu lo strumento metodologico del cristallografo per dare una risposta al quesito. Goldschmidt confrontava le costanti reticolari, la distanza tra le particelle costitutive, il numero di coordinazione e cercava di determinare le relazioni che collegano le distanze tra atomi con la loro distribuzione reticolare. La sua rassegna mostrava che le osservazioni erano tutte riconducibili alle dimensioni relative dei raggi ionici dei cationi e degli anioni e citava i lavori recenti (1927-28) di Linus Pauling (1901-1994) che «*li aveva calcolati in una memoria molto importante fondata sulla concezione della meccanica ondulatoria di Schrödinger*». Il modo di formazione dei legami era così descritto: legame ionico, con una ripartizione o polarizzazione degli elettroni di tipo neutro o di tipo dipolare; legame metallico nel quale gli elettroni appartengono all'intero cristallo. Naturalmente non tutto riusciva a rientrare in schemi così semplici, perché la stratificazione degli atomi nei vari piani poneva alcune difficoltà, ad esempio per lo ioduro di cadmio. Ma la prospettiva era ottimistica:

«Sulla base del metodo induttivo... possiamo formulare una tesi generale che condensa l'esperienza raccolta sulle sostanze eteropolari. *La struttura di un cristallo è determinata dal rapporto di numeri, il rapporto delle dimensioni e le proprietà di polarizzazione delle sue pietre costitutive. Come pietre costitutive [building stones] dei cristalli noi visualizziamo atomi (o ioni) o gruppi di atomi.* Io ho chiamato questa tesi la legge fondamentale della cristallografia, poiché essa corrisponde alla formulazione più generale circa i fattori che determinano la struttura dei cristalli come funzione della composizione chimica. Desidero sottolineare che non è il *peso atomico* che va preso in considerazione. Il cristallo non pesa le sue pietre costitutive, ma le dispone in relazione allo spazio di cui esse hanno bisogno.» (corsivo nell'originale)
[*Transactions of the Faraday Society*, 25(1929)253-283, cit. p. 267]

Ed è questa nuova norma che prendeva forma nella memoria di Pauling «*The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals*» [*J. Amer. Chem. Soc.*, 51(1929)1010]. Oggi tale norma è presentata nei testi di chimica al primo anno di corso.

Le soluzioni allora ottenute derivavano, sul piano della tecnica operativa, da lavori fondati concettualmente sulla simmetria reticolare. W. Henry Bragg, in un libro del 1928 [*An Introduction to Crystal Analysis*, G. Bell & S. London, 1928, cit. pp.64-65] le descriveva facendo riferimento ai cristalli cubici, anche se il suo discorso era estensibile a molti dei solidi ionici:

«le strutture sono così semplici che pochissime osservazioni delle riflessioni dei raggi X sono state sufficienti a determinarle completamente. In questo caso non è necessaria alcuna approssimazione per fissare le posizioni degli atomi. La ragione è che le misure mediante i raggi X sono state semplicemente un mezzo per discriminare tra un numero limitato di soluzioni possibili. Fatta la scelta, il resto era solo un problema di geometria che non richiedeva misure fisiche e perciò interamente libero da errori. Non sono molti i cristalli che possono essere esaminati in questo modo...».

La difficoltà di discriminare tra diverse alternative era stata superata stabilendo relazioni di carattere empirico tra l'intensità delle riflessioni e la natura degli atomi: i riflessi sono tanto più intensi quanto maggiore è il numero degli elettroni atomici. Le possibilità di scelta erano quindi ricondotte alle immagini reticolari che la cristallografia morfologica del secolo precedente aveva dedotto dalla geometria dei sistemi discreti di punti. Tuttavia le misure diffrattometriche degli anni '30 non avevano la precisione richiesta per ottenere la distribuzione reticolare degli elettroni atomici in termini di mappe di densità adeguate a precisare l'entità della polarizzazione degli elettroni stessi. Questo aspetto quantitativo troverà risposta soltanto verso la metà degli anni '50, soprattutto nei lavori di H. Witte e E. Wölfel al Politecnico di Darmstadt: essi determinarono la ripartizione degli elettroni nei cristalli di NaCl, LiF, e di alluminio, dimostrando, in termini quantitativi con un errore dell'1%, che, per esempio, intorno al nucleo dell'atomo di sodio vi sono 10,05 elettroni, ed intorno a quello dell'atomo di cloro 17,70 elettroni, dando conto di 27,75 elettroni su 28; oppure che nei cristalli di alluminio vi sono 2,8 elettroni di conduzione per atomo, liberi di muoversi in un reticolo cubico di cationi 'quasi' 3+. Va anche detto che il loro riferimento, per le dimensioni ioniche ricavate dalle misure, sono stati ancora i valori medi di Goldschmidt e di Pauling degli anni '30. [*Zeitschrift für physikalische Chemie*, N.F., 3(1955) 296-329; 4(1955)36-64, 65-88]

Per le molecole complesse della chimica organica fino alla metà degli anni '20 difficilmente si poteva andare oltre la determinazione delle dimensioni della cella elementare e del numero di molecole in essa contenute. Nella stessa riunione della *Faraday Society* nel 1929 veniva presentata la memoria già ricordata di K. Lonsdale sulla struttura del

nucleo benzenico, e la prima delle domande che ella si poneva era: «La molecola organica esiste nello stato cristallino come entità separata?».

W. Lawrence Bragg, nel libro del 1975 sopra citato, ricorda (p.178) quanto lui stesso aveva scritto **quarant'anni prima**:

«Il punto principale da sottolineare è che la complessità della molecola non è un ostacolo insuperabile al successo dell'analisi. Trovare tutte le posizioni [atomiche] soltanto con i metodi dei raggi X sarebbe disperatamente difficile, giacché questi metodi possono fornire l'informazione necessaria per la soluzione solo se combinati con altri dati. Di fatto i metodi dei raggi X, per essere di effettivo aiuto in chimica organica, vanno applicati a sostanze molto complesse per le quali i metodi puramente chimici danno risultati incerti, poiché la struttura delle sostanze semplici è già nota. Non c'è dubbio che si tratta di un campo di ricerca enorme, nel quale sono da attendersi risultati di grandissima importanza.»

Nel contesto di questa posizione va collocata la risoluzione, appunto nel 1935, della struttura della ftalocianina $C_{32}N_8H_{18}$, la prima **interamente determinata** con la diffrazione di raggi X da John Montheat Robertson. Il metodo adottato fu quello della sostituzione isomorfa con un atomo pesante, nel caso il nichel, che permise di ottenere una proiezione bidimensionale della densità elettronica espressa come somma di termini di uno sviluppo in serie di Fourier. La localizzazione degli atomi era ottenuta per giustapposizione di entità sferosimmetriche deformate.

La possibilità di misurare la polarizzazione degli elettroni in conseguenza della formazione dei legami divenne possibile tra gli anni 1965-70, quando le misure di densità elettronica media furono di accuratezza paragonabile ai migliori valori calcolati. La densità elettronica nella regione del legame C–N nell'anello della *s*-triazina subisce un incremento di circa l'8% rispetto a quella risultante dalla somma locale delle densità elettroniche dei due atomi isolati [P.Coppens, *Science*, 158(1967)1577-79]. Questa è stata la prima descrizione sperimentale dell'effetto prodotto dal “legame chimico” realizzato tra atomi che ‘condividono’ due elettroni, secondo l'ipotesi proposta nel 1915 da Gilbert Newton Lewis (1875-1946) [«The Atom and the Molecule», *J. Amer. Chem. Soc.*, 38(1916) pp. 762-785].

Bibliografia

G. COSMACINI, Röntgen . (Biografia) Rizzoli Editore, Milano 1984

Il sistema periodico: 1869-1914

«No law of nature, however general, has been established all at once; its recognition has always been preceded by many presentiments. When one considers carefully the genesis of any discovery, one finds that it has always been prepared by a number of smaller ones...»

George Sarton [citato da D.P. Mellor, *The evolution of the atomic theory*, Elsevier, Amsterdam 1971, p.118]

Premessa.

Questo capitolo, diversamente dai precedenti, non è basato su ricerche storiche alle quali ho direttamente contribuito, ma su quella che nel gergo della storiografia è detta letteratura secondaria. Ho infatti una conoscenza diretta solo dei lavori dal 1895 a circa il 1930, mentre per gran parte di quelli precedenti mi sono affidato soprattutto alla monografia di J.W. van Spronsen *The Periodic System of Chemical Elements. A History of the First Hundred Years*, Elsevier, Amsterdam 1969, che ho trovato accurata nei riferimenti riscontrati ed alla quale rinvio per la bibliografia delle memorie originali.

1. La traccia storica del concetto di “famiglia chimica”

La prima classificazione degli elementi chimici fu quella di Johann Wolfgang Dobereiner (1780-1849), che ne caratterizzò in modo esplicito lo scopo principale: la definizione di regole intese a permetterne la ricerca in un modo sistematico. Partendo dalla conoscenza degli elementi che si aveva negli anni 1817-1829, egli riunì in *triadi* quelli che mostravano proprietà simili. Considerati i *pesi equivalenti* degli ossidi alcalino-terrosi (riferimenti: H = 1 ed O = 7,5) egli ipotizzò che quello dello stronzio fosse la media aritmetica dei pesi equivalenti dell'ossido di calcio (27,5) e dell'ossido di bario (72,5), cioè 50. La verifica di questa previsione sui pesi equivalenti degli elementi venne pubblicata nel suo libro nel 1817. Nel 1829 egli estese poi la stessa ipotesi ai *pesi atomici* degli elementi, calcolando per esempio:

Litio 7	Sodio 23	Potassio 39	$(7+39)/2 = 23$
Calcio 20	Stronzio 44	Bario 68	$(20+68)/2 = 44$
Cloro 35	Bromo 80	Iodio 125	$(35+125)/2 = 80$
Platino 197,3	Iridio 198,2	Osmio 199,1	$(197,3+199,1) = 198,2$

L'obiettivo della teoria fondata su questa osservazione era disporre di una regola utile a prevedere l'esistenza e le proprietà di elementi sconosciuti. Tuttavia le cose non andarono in modo semplice, perché molti pesi atomici erano incerti e non sempre era facile riconoscere le analogie chimiche come noi le consideriamo oggi. Vi furono quindi confusione e casualità: per il Selenio si poteva calcolare $(Zolfo\ 16 + Tellurio\ 64)/2 = 40$, indicato all'atto della sua scoperta (Berzelius 1818), ma anche $(32,2+129,2)/2 = 80,7$, valore molto vicino al peso atomico 79,1 o 79,3 dato da Berzelius stesso nel 1827-28.

Le triadi vennero considerate anche come un “risultato” che confermava la teoria di William Prout (1785-1850), secondo la quale tutti gli elementi derivano da una materia prima comune, *πρωτη υλη*, anglicizzata in *proto hyle* e *protyle*, teoria unitaria della materia che aveva anche implicazioni mistiche e filosofiche evidenziate nella ricostruzione storica che ne fa W.H. Brock nella monografia *From Protyle to Proton* [Adam Hilger, Bristol 1985]. Di fatto nella letteratura chimica del secolo XIX esiste una sequela di lavori diretti alla ricerca di regolarità numeriche nel valore dei pesi atomici, lavori che dobbiamo considerare come parte delle speculazioni numerologiche che, dai pitagorici in poi, sembrano aver affascinato tanto la mente umana.

Nell'ambito dei pesi atomici non fu possibile mettere ordine fino a quando il *Sunto* di S. Cannizzaro nel 1858-1860 non insegnò a determinarne in modo razionale il valore. Il cap.5 del citato volume di van Spronsen, dedicato a «Gli scopritori del sistema periodico (1862-1871)», si apre con l'osservazione che «...nel 1862 era maturo il tempo per un primo tentativo di classificare tutti gli elementi. Il 1862 può correttamente essere indicato come l'anno di nascita del sistema periodico». Il primo scopritore indicato è Alexandre Emile Béguyer de Chancortois (1820-1886) che in una serie di tre note pubblicate sui *Comptes Rendus* dell'Accademia di Parigi, intese a chiarire le proprietà periodiche degli elementi in funzione del loro peso atomico [*Vis tellurique: classement naturel des corps simples ou radicaux obtenus au moyen d'un système de classification hélicoïdal et numérique*], ne dava una rappresentazione tridimensionale elicoidale sulla superficie di un cilindro, ordinando gli elementi dall'idrogeno al bismuto secondo il peso atomico [PA] arrotondato a numero intero da 1 a 205. Tra i “radicali” egli incluse l'ammonio, il metile, ecc, e nella sequenza mise il cianogeno, alcuni silicati ed altre sostanze.

John Alexander Reina Newlands (1837-1898) pubblicò negli anni 1863-64 alcuni lavori nei quali riepilogava in un modo personale le ricerche del decennio precedente la cui attenzione era concentrata sul valore numerico dei pesi atomici (ma ignorava il risultato di Cannizzaro). Nel 1865 egli enunciò la cosiddetta “legge delle ottave”, secondo la qua-

le, ordinando gli elementi secondo il peso atomico crescente si ottengono diverse “serie” degli elementi nelle quali dopo sette elementi, cioè ad ogni ottavo posto, le proprietà chimiche si trovano ripetute.

William Odling (1829-1921) riprese nel 1864 un tentativo di analisi sistematica delle proprietà degli elementi che aveva avviato nel 1857, mettendo in evidenza alcuni possibili modi di raggruppare gli elementi, disposti nell'ordine del peso atomico crescente, distribuendoli su 18 colonne; nel 1868 revisionò ulteriormente lo schema proposto.

Gustav Detlef Hinrichs (1836-1923) concentrò la propria attenzione sulle differenze tra i pesi atomici degli elementi raggruppati secondo le rispettive proprietà chimiche, ricercò per ciascun gruppo una legge numerica di generazione del peso atomico e nel 1866 pubblicò il primo lavoro nel quale la legge di generazione aveva la forma generale

$$PA = n \cdot a^2$$

dove a è un numero intero caratteristico di ciascun gruppo, ed n un numero intero che varia all'interno del gruppo. La teoria presupponeva l'esistenza di una proto-sostanza quattro volte più leggera dell'idrogeno, dalla cui aggregazione multipla avevano origine tutti gli elementi. Successivamente Hinrichs costruì uno schema grafico nel quale erano distribuiti a raggiera rispetto ad un centro gli elementi per i quali si aveva $a = 3$ (elementi trigonoidi) ed $a = 4$ (elementi tetragonoidi). Nel 1869 infine propose una tabella nella quale i gruppi evidenziati dalla classificazione precedente erano distribuiti tra “generi” e “specie” del regno minerale, in analogia alla classificazione di Linneo per i regni animale e vegetale.

Julius Lothar Meyer (1830-1895) pubblicò nel suo libro del 1864 un primo tentativo di sistema periodico nel quale utilizzava i pesi atomici corretti che aveva conosciuto direttamente dal *Sunto* di Cannizzaro al Congresso di Karlsruhe (1860). Con l'intento di organizzare l'esposizione della chimica basandola su una classificazione ragionata degli elementi, per primo introdusse nella trattazione la **valenza** [Werthigkeit] e riunì sotto una medesima colonna gli elementi che avevano proprietà chimiche analoghe e la medesima valenza. Lo schema espositivo aveva perciò come guida la seguente tabella:

4-werthig		3-werthig		2-werthig		1-werthig		1-werthig		2-werthig	
								Li	7,03	Be	9,3(?)
C	12,0	N	14,04	O	16,00	F	19,00	Na	23,05	Mg	24,0
Si	28,5	P	31,0	S	32,07	Cl	35,46	K	39,13	Ca	40,0
		As	75,0	Se	78,8	Br	79,97	Rb	85,4	Sr	87,6
Sn	117,6	Sb	120,6	Te	128,3	I	126,8	Cs	133,0	Ba	137,1
Pb	207,0	Bi	208,0								

Meyer rilevò che a partire dalla terza riga la differenza del peso atomico in una data sequenza verticale aveva un valore tra 44,0 e 47,6, quasi costante, ma non considerò che questo fosse sufficiente ad avanzare una previsione. Nel 1868 aggiunse alla tabella precedente una appendice nella quale poneva i metalli restanti, dal cromo (52,6), al mercurio (200,2), ordinati su tre righe e sette colonne. Nelle sequenze verticali si vedevano ordinati: Mn, Ru, Pt – Fe, Rh, Ir – Co, Pd, Os – Cu, Ag, Au – Zn, Cd, Hg. Questo testo, destinato al suo libro in attesa di una nuova edizione, circolò solo privatamente e tuttavia, per varie circostanze, fu pubblicato solo nel 1872.

Nel 1870 sullo *Zeitschrift für Chemie* venne pubblicata la versione tedesca del primo sistema elaborato da Dmitri Ivanovich Mendeleev (1834-1907), già apparso nel 1869 sul giornale chimico russo. Ciò indusse Meyer ad elaborare una nuova versione del proprio sistema, che pubblicò nel VII supplemento degli *Annalen* [VII(1870), p. 354], ed a preparare il grafico famoso, poi inserito nell'edizione 1872 del libro, nel quale i volumi atomici degli elementi, ottenuti dal quoziente (peso atomico/densità), venivano ordinati secondo i pesi atomici crescenti.

Anche Mendeleev aveva preparato la tavola periodica per dare un ordine razionale al testo di chimica in cui intendeva riunire le proprie lezioni. I caratteri salienti di esso erano:

- l'uso della valenza come proprietà guida (ma nei casi dubbi si servì anche di altre proprietà: isomorfismo e calori atomici);
- la distinzione tra gruppi e sottogruppi.

Mendeleev, conosciuto il lavoro di Meyer, pubblicò nello VIII supplemento degli *Annalen* [VIII(1871) p.133] una versione revisionata (Fig.1), quella che poi determinò la superiorità di fatto della sua proposta. In essa infatti egli enunciò la cosiddetta **legge periodica** che permetteva di prevedere le proprietà degli elementi sconosciuti. Essi erano col-

Il sistema periodico: 1869-1914

locati in un posto vuoto delle colonne (un posto sotto, in sanscrito *eka = uno*), ricavandone le proprietà come media rispetto alle adiacenze verticali ed orizzontali:

peso atomico 68 eka-Alluminio	Ø (1875)	Gallio, peso atomico	69,9
peso atomico 44 eka-Boro	Ø (1879)	Scandio, peso atomico	43,79
peso atomico 72 eka-Silicio	Ø (1886)	Germanio, peso atomico	72,3

REIHEN	Gruppe I - R ² O	Gruppe II - RO	Gruppe III - R ² O ³	Gruppe IV RH ⁴ RO ²	Gruppe V RH ³ R ² O ⁵	Gruppe VI RH ² RO ³	Gruppe VII RH R ² O ⁷	Gruppe VIII - RO ⁴
1	H=1							
2	Li=7	Be=94	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=273	Si=28	P=31	S=32	Cl=355	
4	K=39	Ca=40	=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59 Ni=59, Cu=63
5	(Cu=63)	Zn=65	=68	=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	=100	Ru=104, Rh=104 Pd=106, Ag=108
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	-	-	-	- - - -
9	(-)	-	-	-	-	-	-	
10	-	-	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	-	Os=195, Ir=197 Pt=198, Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Ti=204	Pb=207	Bi=208	-	-	
12	-	-	-	Th=231	-	U=240	-	- - - -

Mendeleev (1871).

Fig. 1. La forma del sistema periodico proposto nel 1871 da D. I. Mendeleev

Con Mendeleev si giunse al risultato più importante del lungo travaglio di ricerca e di riflessione sugli elementi, cioè a definire un punto fondamentale della dottrina: la identificazione univoca della **famiglia chimica**, un insieme di elementi caratterizzati da analogie di comportamento nella combinazione con ogni determinato elemento di un altro insieme. Su tale concetto si basa ancora oggi non soltanto la presentazione didattica delle proprietà chimiche degli elementi, ma anche un aspetto rilevante delle evoluzioni delle nostre conoscenze sulla natura intrinseca degli atomi.

Una difficoltà, allora non riconosciuta, e che tuttavia imponeva di non considerare quel sistema periodico come la sistemazione definitiva della classificazione degli elementi, veniva dalle cosiddette 'terre rare'. Gli elementi che noi oggi poniamo in questa famiglia sono stati identificati, e poi caratterizzati, durante un lungo arco di tempo: tra quello scoperto per primo e l'ultimo, sono trascorsi oltre 130 anni: il Cerio fu trovato nel 1814, il Promezio prodotto artificialmente nel 1947. La loro identificazione come un insieme di elementi aventi caratteri comuni è stato un processo abbastanza lungo che si connette con le vicende storiche del sistema periodico stesso.

Lantanio, Cerio, Erblio e Terbio vennero infatti considerati termini di una serie alla quale si aggiungeva anche l'ittrio. Nella versione di Mendeleev del 1871 (Fig.1) i punti interrogativi posti davanti ai simboli di Ittrio (88), Didimio (138) ["scoperto" nel 1841, ma riconosciuto come miscela nel 1878], Erblio (178), riuniti in sottogruppo nel III gruppo; poi Cerio e Lantanio, nel IV gruppo, in sottogruppo con Titanio e Zirconio; danno una idea della confusione ingenerata dalle 'somiglianze' tra questi elementi. I dubbi sulla loro corretta collocazione nascevano perché era difficile definire le loro proprietà come distinte e caratterizzanti, ed anche per il fatto che in certi casi si trattava di miscele, circostanza allora difficile da riconoscere. Le terre rare sono rimaste di fatto una difficoltà irriducibile fino a quando non venne chiarita l'origine fisica della massa atomica.

A questi problemi, negli ultimi anni del secolo XIX se ne aggiunse un altro, posto dai cosiddetti *gas inerti* dell'aria.

2. La scoperta dei gas inerti dell'aria

John William Strutt, poi Lord Rayleigh (1847-1918), professore di fisica sperimentale a Cambridge, aveva avviato sin dal 1882 ricerche sulla densità relativa di vari gas. Intendeva determinare con la massima precisione le proprietà fisiche dell'idrogeno e dell'ossigeno al fine di verificare se il rapporto H/O tra i loro pesi atomici avesse il valore intero, esatto 1:16, supposto da Prout. I risultati ottenuti dal 1888 al 1889 mostravano che tale rapporto era 15,89.

Nel 1892, dopo molti altri esperimenti, ottenne il valore 15,880, e nella comunicazione del risultato egli invitò i chimici a compiere un esame critico del suo lavoro. William Ramsay (1852-1916), professore di chimica alla *University College* di Londra, gli consigliò di esaminare con lo stesso metodo il rapporto O/N tra il peso atomico dell'ossigeno e quello dell'azoto. Nel marzo 1893, in una comunicazione alla *Royal Society* di Londra, Lord Rayleigh riferì «che l'azoto ottenuto dall'ammoniaca è decisamente più leggero» di quello ottenuto dall'aria: un litro di azoto ricavato dall'aria aveva pesava g 1,2567, mentre quello prodotto per decomposizione dell'ammoniaca pesava g 1,2505. Egli riteneva che la spiegazione fosse «da ricercare in uno stato dissociato dello stesso azoto». Ramsay chiese allora, ed ottenne, il permesso di compiere esperimenti per chiarire la causa di tale differenza, circa 1/200, ben superiore all'errore sperimentale. Rayleigh stesso continuò il lavoro decomponendo ossidi di azoto e nitrato di ammonio e, supponendo che la dissociazione di N₂ potesse produrre molecole N₃ (un supposto “stato allotropico” dell'azoto, come era ritenuto essere l'ozono rispetto all'ossigeno), sottopose a scariche elettriche l'azoto così ricavato: poiché la densità non era alterata, esclude tale spiegazione ed avanzò l'ipotesi che l'azoto dell'aria contenesse come impurezza un gas sconosciuto di densità maggiore. Rayleigh e Ramsay, lavorando ciascuno nel proprio laboratorio, riuscirono ad isolarlo. Il 13 agosto 1894, in Oxford, Rayleigh comunicò «che la dimostrazione dell'esistenza di un nuovo gas costituente dell'aria era sufficientemente chiara da rendere opportuna la comunicazione della scoperta» entro breve tempo. La memoria congiunta di Rayleigh e Ramsay venne pubblicata sulle *Philosophical Transactions* della *Royal Society* nel gennaio 1895. Gli autori ricordarono che Henry Cavendish (1731-1810) nel 1785, sottoponendo l'aria all'azione delle scariche elettriche aveva “nitrificato” l'azoto («aria flogisticata») senza tuttavia riuscire ad esaurire l'aria: «non più di 1/120 del tutto» restava irriducibile ad acido nitroso. Essi denominarono il nuovo gas Argon, dal greco α-εργον, poiché «è una sostanza sorprendentemente indifferente, nel senso che rimane inattaccato da elementi di natura opposta».

Parecchi chimici mantennero per qualche tempo seri dubbi sulla correttezza di tale risultato. L'Argon infatti era fino ad allora sfuggito ai chimici perché non si combinava con altri elementi: in termini operativi era privo di ‘proprietà chimiche’. La sua collocazione nel sistema periodico poneva vari problemi: il suo peso atomico, indicato intorno a 40 dalle misure di calore specifico, lo poneva tra il potassio ed il calcio, una collocazione chimicamente inaccettabile. Come soluzione della difficoltà fu proposto che esso potesse essere il composto triatomico di un elemento ancora ignoto, omologo di un azoto N₃ simile all'ozono rispetto all'ossigeno. Una soluzione analoga, stato allotropico dell'idrogeno, venne considerata anche per l'Elio, che Ramsay scoprì pochi mesi dopo. Infatti tra il 1895 ed il 1898 furono scoperti anche Cripto, Neon e Xenon; nel 1900 venne infine scoperto il Radon. Sulla base dei dati attuali, 1000 litri di aria contengono complessivamente meno di 10 litri di gas inerti:

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
p.a.	4,003	20,18	39,95	83,80	131,3	222
litri	0,0046	0,016	9,32	0,0011	0,00008	6.10 ⁻¹⁷

La certezza che si trattava di gas monoatomici venne dalle misure di calore specifico e di velocità di diffusione. Quando il quadro dei nuovi elementi cominciò ad essere completo fu lo stesso Ramsay ad avanzare l'ipotesi (1898) che la situazione relativa Argon-Potassio potesse essere una inversione analoga a quella, già nota e riconosciuta, Tellurio-Iodio. Gli argomenti addotti per collocare ad uno degli estremi del sistema periodico i gas inerti come elementi *zero-valenti*, apparivano insoddisfacenti a molti. La inclusione dei gas inerti nel sistema periodico come ora la conosciamo, fu definitivamente accettata dopo una prima interpretazione della loro configurazione elettronica, in base alle argomentazioni di Charles Janet (1848-1932), geologo ed entomologo francese, che nel 1928 pubblicò un *Essai de classification hélicoidale des éléments chimiques* [Beauvais, Paris 1928].

Un altro aspetto interessante della storia di questi elementi riguarda la loro inerzia chimica, sulla quale vi furono allora ben pochi dissensi. Ricordo il caso di Giuseppe Oddo (1865-1954) che nel luglio 1902 scriveva a William Ramsay motivando l'opinione che il Kr dovesse combinarsi con gli alogeni. L'argomentazione di Oddo venne condivisa da Ramsay, il quale tuttavia rispose:

«Ho avuto da lungo tempo l'idea che kripton e xenon possano entrare in combinazione molto più facilmente degli altri gas; ma come farlo? Dispongo solo di 3 o 4 cc di kripton, e spero di fare qualche esperimento nel prossimo semestre».

Ma la quantità era troppo piccola per tentare con successo una qualsiasi esperienza di combinazione [Per maggiori dettagli, e relativa letteratura, rinvio ad una mia breve nota in *J. Chem. Educ.*, 60(1983) p.758]. Dal 1962 le loro combinazioni sono note, studiate e numerose. La storia e la letteratura su questo argomento esula dalle tematiche che possiamo affrontare in questa lezione.

Intorno al 1910, quale che fosse l'opinione di ciascuno sulla collocazione dei gas inerti dell'aria nel sistema perio-

Il sistema periodico: 1869-1914

dico, tutti riconoscevano che il concetto di 'famiglia chimica' imponeva di ammettere, nell'ordine dei pesi atomici crescenti, tre eccezioni:

Argo	39,95	precede	Potassio	39,10
Cobalto	58,93	precede	Nichel	58,70
Tellurio	127,60	precede	Iodio	126,90

La maggioranza dei chimici comprendeva che il peso atomico non poteva essere la caratteristica primaria per classificare degli elementi, ma che era esso stesso un dato del quale occorreva spiegare la natura.

3. La scoperta del numero atomico e massa nucleare

Il modello atomico planetario di Ernest Rutherford (1871-1937) e la teoria di Niels Bohr (1885-1962) hanno avuto un ruolo strumentale nella interpretazione delle proprietà periodiche della struttura atomica. «Gli spettri ad alta frequenza degli elementi» studiati da Henry Gwyn Jeffreys Moseley (1887-1915) fornirono la prima osservazione che avviò a soluzione il problema. Essa è conseguente alla scoperta della natura elettromagnetica dei raggi X da parte di Max von Laue e, soprattutto alla messa a punto di procedimenti accurati sia per la loro dispersione e riflessione mediante cristalli, scoperti dai Bragg.

In precedenza nel Laboratorio di Ernest Rutherford a Manchester, erano state condotte esperienze sull'effetto diffusivo prodotto dalle lamine sottili di differenti metalli sulle particelle alfa (nuclei di elio, carica +2). Egli era riuscito a calcolare quantitativamente tale effetto, capace di deviare fino a respingerle all'indietro particelle di massa quadrupla e di carica doppia dell'idrogeno, che correvano in linea retta verso il bersaglio ad una velocità di oltre 20mila chilometri al secondo. Il modello atomico sul quale Rutherford aveva basato il calcolo supposeva

«...un atomo che contiene al suo centro una carica $\pm Ne$ circondata da una sfera di elettrificazione contenente una carica [opposta] Ne distribuita in modo uniforme entro una sfera di raggio R . Per distanze $<10^{-12}$ cm supporremo sia la carica centrale che quella delle particelle α concentrata in un punto... La carica centrale dei differenti atomi è approssimativamente proporzionale ai loro pesi atomici...»
[*Philosophical Magazine*, 21(1911) p. 669]

Nello stesso laboratorio, dopo la pubblicazione dei risultati ottenuti dai Bragg, Rutherford consentì a Moseley di costruire gli apparecchi per la misura della lunghezza d'onda ed intensità dei raggi X. Nel primo lavoro Moseley scelse dieci elementi in serie continua secondo l'ordine che avevano nel sistema periodico, dal calcio allo zinco, inserendoli come *anticatodo*, emettitore della radiazione nel tubo a raggi X. La scelta era stata fatta «...nella speranza che potesse mettere chiaramente in evidenza un qualche risultato sistematico. La inclusione del nichel era particolarmente interessante per la sua posizione anomala nel sistema periodico...». Risultò che ciascuno degli elementi esaminati dava due distinte emissioni di raggi X, una intensa ed una debole, la cui lunghezza d'onda diminuiva al crescere del numero d'ordine dell'elemento nel sistema periodico. Moseley si convinse che tale ordine doveva avere la sua origine in

«...una quantità fondamentale che cresce a gradini regolari quando si passa da un elemento al successivo. Questa quantità può essere solamente la carica sul nucleo centrale positivo, della cui esistenza abbiamo già una prova definita.»
[*Philosophical Magazine*, 26(1913) p. 1024]

Questa prova era costituita dalle esperienze di Rutherford, sopra citate, sull'effetto prodotto dalle lamine metalliche sulle particelle alfa. Moseley rilevò che il risultato ottenuto

«...inevitabilmente suggerisce che N (carica del nucleo) cresca di atomo in atomo di una singola unità elettronica. Siamo perciò condotti dall'esperimento a ritenere che N sia la stessa cosa del numero del posto occupato dall'elemento nel sistema periodico. Questo numero allora è 1 per l'idrogeno, 2 per l'elio, 3 per il litio..., 20 per il calcio, 30 per lo zinco, ecc ...». [*Philosophical Magazine*, 26(1913) p. 1024]

Questo risultato, ed anche i suggerimenti pubblicati [*Philosophical Magazine*, 27(1914) p. 455-57] subito dopo da Antonius van den Broek (1870-1926), indussero Rutherford a riformulare nel 1914 il modello atomico, in una versione assai più simile a quella che ci è familiare, cioè

«...che l'atomo consista di un nucleo carico positivamente, di piccole dimensioni, nel quale è praticamente concentrata tutta la massa. Il nucleo è ritenuto circondato da una distribuzione di elettroni che rendono l'atomo elettricamente neutro.» [*Philosophical Magazine*, 27(1914) p. 488]

Nel lavoro successivo Moseley esaminò i restanti elementi del sistema periodico noti in quel tempo, dall'alluminio all'oro, confermando le deduzioni precedenti. La radice quadrata della frequenza dei raggi X emessi da ciascun elemento cresce in modo regolare con il progredire del numero d'ordine dell'elemento nel sistema periodico.

«Questa regolarità, priva di eccezioni, equivale ad attribuire ad elementi successivi una serie di numeri interi caratteristici. Su questa base il numero N per l'alluminio, tredicesimo elemento, è stato fissato eguale a 13. ... **Usando soltanto l'evidenza derivata dalla emissione dei raggi X, senza bisogno di adottare una particolare teoria della struttura atomica, possiamo concludere che questi numeri interi sono realmente caratteristici degli elementi.** ... Il **numero atomico** dell'elemento è identificato come il numero delle unità di elettricità positiva contenute nel nucleo atomico.» [*Philosophical Magazine*, 27(1914) p. 703]

Questo enunciato costituisce la cosiddetta **legge di Moseley**, che di essa egli si servì per affermare che tra gli elementi allora noti fino all'oro ne mancavano solo tre: quelli caratterizzati dai numeri 43, 61 e 75. L'elemento 72, dato nella letteratura come noto ed accettato da Moseley senza averlo esaminato, fu più volte erroneamente identificato tra il 1845 ed il 1908 con i nomi *norium*, *jargonium*, *nigrum*, *nipponium*, con peso atomico circa 179 e densità tra 8 e 11.

Pochi mesi dopo, chiamato alle armi per le vicende della prima guerra mondiale, Moseley partiva come giovane ufficiale delle truppe britanniche impegnate contro l'impero ottomano. Morì in combattimento nella baia di Suvla, ai Dardanelli, il 13 giugno 1915.

La più estesa ed immediata applicazione delle legge di Moseley fu fatta per mettere in ordine le terre rare, gli elementi da 57 a 71. Georges Urbain (1872-1938) che lavorava a Parigi sui composti delle terre rare, appresa da Rutherford la morte di Moseley, gli rispose il 26 settembre con una lettera in cui scrive:

«La legge di Moseley, per la parte finale del gruppo delle terre rare, come per la parte iniziale, consacrava in pochi giorni le conclusioni dei miei sforzi durante venti anni di paziente lavoro.... La sua legge sostituiva alla classificazione un po' romantica di Mendeleev una precisione del tutto scientifica.»

L'elemento 72 fu effettivamente isolato nel 1923 da Georg Joseph von Hevesy (1885-1966) e denominato *Hafnium*, dal nome latino di Copenhagen. L'elemento 75 venne scoperto nel 1925 da Walther Noddack (1893-1960), Ida Tacke (1896-1978), che poi divenne la signora Noddack, e Otto Berg (1906-1961), spettroscopista di raggi X, nei laboratori chimico-fisici della Werner-Siemens a Berlino. Tale elemento, componente minore del minerale gadolinite, fu identificato grazie alla lunghezza d'onda dei raggi X emessi e denominato *Rhenium* dal nome della Renania, la regione tedesca attraversata dal fiume Reno che gli "alleati" della guerra 1914-1918 non erano mai riusciti ad attraversare.

Noddack, la Tacke e Berg, come del resto molti altri, cercarono anche l'elemento 43 e ritenendo di averlo caratterizzato da una modesta emissione di raggi X lo chiamarono *Masurium* ancora per ricordare un nome della guerra perduta dalla Germania, le paludi Masurie della Prussia orientale, mai attraversate dalle armate russe. Ma si trattava di una identificazione errata. L'elemento 43 venne scoperto nel 1937 a Palermo da Carlo Perrier (1886-1948), chimico e direttore dell'Istituto di Mineralogia, ed Emilio Segrè (1905-1989), direttore dell'Istituto di Fisica, in una lastrina di molibdeno bombardata da deutoni perchè per diversi mesi aveva fatto parte del deflettore del ciclotrone di Ernest Orlando Lawrence (1901-1958) in California. Dopo la fine della guerra, nel 1947, gli scopritori lo denominarono *Technetium* per ricordare che l'elemento è il primo creato artificialmente dall'uomo. La vicenda è descritta da Segrè nel cap.V, pp.151-154, della *Autobiografia*, pubblicata nel 1995 (Editrice Il Mulino, Bologna). Esso non esiste in natura perchè il suo nucleo più stabile ha una vita media (tempo di dimezzamento) di 2,6 milioni di anni.

L'elemento 61 venne ricercato e ritenuto scoperto tra il 1924 ed il 1926 da diversi chimici, tra i quali Luigi Rolla e Rita Brunetti a Firenze. Esso fu isolato nel 1945 tra i prodotti di fissione ottenuti dalle ricerche compiute nei laboratori connessi al Progetto Manhattan e rimaste segrete per alcuni anni. Dopo varie contestazioni, la scoperta è stata attribuita a Jack A. Marinsky e Lawrence E. Glendenin, mentre lavoravano nel gruppo di Charles D. Coryell. Così fu omologata nel 1949 dalla IUPAC, che accettò per l'elemento il nome *Promethium*, proposto da Grace Mary Coryell in omaggio al titano Prometeo che, nella tradizione mitologica greca, aveva rubato il fuoco agli dei per darlo agli uomini. Anche l'elemento 61 è inesistente in natura poiché il suo nucleo più stabile ha una vita media di appena 30 anni!

La legge di Moseley è stata applicata, oltre che nei casi sopra descritti, per la identificazione degli elementi 85 e 87, Astatina e Francio, e poi degli elementi transuranici fino al 102 ottenuti per via artificiale dal 1945 in avanti.

4. La misura della massa nucleare

Negli stessi anni in cui Rutherford e Moseley ponevano la basi teoriche e sperimentali per chiarire la natura della carica nucleare degli atomi, vennero fatte le prime osservazioni che condussero a definire l'origine della massa nucleare ed a chiarire quindi origine e significato del peso atomico. Obiettivo dell'indagine era la spiegazione della legge dello spostamento radioattivo: la perdita di una particella alfa, modificando la composizione del nucleo dell'atomo per perdita di due unità di carica positiva, provocava uno spostamento dell'elemento di due posti a sinistra (diminuzione di Z) nel

Il sistema periodico: 1869-1914

sistema periodico; la perdita di una particella atomica beta, cioè una unità di carica negativa del nucleo, spostava l'elemento a destra (aumento di Z) di un posto.

Frederick Soddy (1877-1956), che studiava le specie atomiche formate nel decadimento dei materiali radioattivi, già dal 1911 aveva previsto che il piombo presente nei minerali di uranio doveva avere peso atomico 208, mentre quello presente nei minerali di torio peso atomico 206. Nel 1913 per caratterizzare elementi di peso atomico diverso che, avendo eguale Z , occupavano lo stesso posto nel sistema periodico, enunciò il concetto di **isotopo**. Le misure accurate fatte sul piombo da Theodor W. Richards (1868-1928) nel 1914 confermarono la previsione di Soddy in un modo che non lasciava dubbi in proposito. Per alcuni anni il concetto così definito venne utilizzato solo nella interpretazione delle proprietà degli elementi originati dai processi di decadimento radioattivo che, pur occupando un identico posto nel sistema periodico, potevano avere pesi atomici diversi.

La prima dimostrazione che il peso atomico di un elemento naturale era il valore medio del peso atomico di atomi isotopi di massa differente, venne data da Francis William Aston (1877-1945) nel 1922: il peso atomico del Neon, che Ramsay aveva determinato in 20,2, era tale perché il gas naturale era costituito per il 90% da atomi di massa 20 e per il 10% da atomi di massa 22. Lo strumento che Aston aveva costruito per ottenere il risultato dimostrativo era lo spettrografo di massa.

Parecchi fisici che all'inizio degli anni '20 studiavano i processi radioattivi naturali e artificiali, avevano supposto che dovesse esistere una radiazione corpuscolare costituita da particelle prive di carica elettrica ed aventi massa vicina a quella del protone. La loro esistenza venne dimostrata nel 1932 da James Chadwick (1891-1974). La scoperta del **neutrone** chiarì completamente l'origine della massa atomica. Il nucleo atomico è pensato come aggregazione di protoni, il cui numero definisce il valore di Z , con un certo numero di neutroni. Congiuntamente il numero dei protoni e dei neutroni determina il **numero di massa** dell'atomo. Questo risultato ha aperto la strada che in seguito ha obbligato i chimici ad abbandonare come riferimento per la misura del peso atomico sia l'Idrogeno (peso = 1) che l'Ossigeno (peso = 16), ed ha fatto convenire chimici e fisici su un riferimento comune: l'isotopo del Carbonio numero di massa 12 (6 protoni e 6 neutroni).

L'abbondanza naturale degli elementi è influenzata dalle parità numeriche delle aggregazioni tra neutroni e protoni. La instabilità di certi nuclei, dimostrata dal decadimento radioattivo delle aggregazioni caratterizzate dai numeri $Z = 43$, $Z = 61$, e $Z > 83$; la ragione per la quale vi sono in natura soltanto 20 elementi che hanno un unico isotopo, mentre gli altri ne hanno due o molti di più, alcuni dei quali con nucleo instabile; restano problemi aperti. Esiste in realtà tutto un campo di studi sulla costituzione dei nuclei, con altri problemi aperti, dei quali la didattica chimica ignora l'esistenza.

5. La classificazione degli elettroni atomici

L'analisi storica svolta può considerarsi conclusa, per quanto concerne la definizione del sistema periodico, dicendo che gli elettroni atomici si distribuiscono in *strati* o *gusci* caratterizzabili da due numeri quantici n ed l . La versione comunemente adottata è quella elaborata nel 1924 da E. C. Stoner (1899-1968, studente di Rutherford e poi docente di fisica a Cambridge, non altrimenti ricordato) e basata sulla regola che ogni strato (n, l) può contenere al massimo $4l+2$ elettroni. Questa semplice regola ha ricevuto innumerevoli utilizzazioni. Tra di esse le più significative sono quelle che riguardano i potenziali di ionizzazione, dal primo ai successivi.

La *configurazione elettronica* degli atomi (introdotta persino nei corsi iniziali della scuola secondaria come una alfabetizzazione alla chimica atomica) diventa una esposizione dogmatica del concetto che ne lascia ignorati i limiti e ne nasconde le difficoltà qualora non si faccia almeno cenno alle approssimazioni implicite nelle classificazioni semplici (e quindi comode), ma incerte in termini quantitativi. Di fatto sarebbe necessario esplicitare queste approssimazioni già dai numeri atomici Z 18-20, esplicitazioni ovviamente indispensabili per trattare gli elementi dei cosiddetti gruppi di transizione, ed oltre. La prima approssimazione, detta in gergo 'mono-elettronica' (*one electron, orbital approximation*), è quella in cui la funzione d'onda atomica totale è costruita come prodotto semplice (non-antisimmetrizzato) di orbitali atomici, funzioni monoelettroniche. Si può dire, in termini semplificati, che usare tale approssimazione e trascurare le interazioni (repulsive e di altra natura) tra gli elettroni rende impossibile, ad esempio, una previsione soddisfacente dell'energia di prima ionizzazione, e ricordare che ciò accade già per l'atomo di elio!

La didattica chimica non va oltre l'informazione che i nuclei sono composti di protoni e di neutroni, integrata dalla definizione del numero atomico e del numero di massa. Rimane ignorato ed inspiegato il fatto che nel sistema periodico la successione crescente dei numeri atomici corrisponde alla formazione degli strati, o gruppi, di elettroni secondo le sequenze numeriche 2; 2, 6; 2, 6; 2, 10, 6; 2, 10, 6; 2, 14, 10, 6;... ecc. (vedere la figura 2). L'origine di queste sequenze è talora associata ai numeri-indice (n, l) delle funzioni orbitali dell'atomo di idrogeno che tuttavia, essendo generate da $4l+2$ con $l=0,1,2,\dots$, seguono nell'ordine 2, 6, 10, 14,.... Questo differisce dal dato osservazionale (l'ordine nelle sequenze sopra descritte), e quindi lo strumento interpretativo (i numeri-indice delle funzioni) risulta insoddisfacente. Ritengo sia preferibile rendere esplicite le difficoltà insite nel semplificare la teorizzazione relativa ai livelli energetici degli atomi, anziché forzare la realtà sperimentale in uno schema teorico inadeguato.

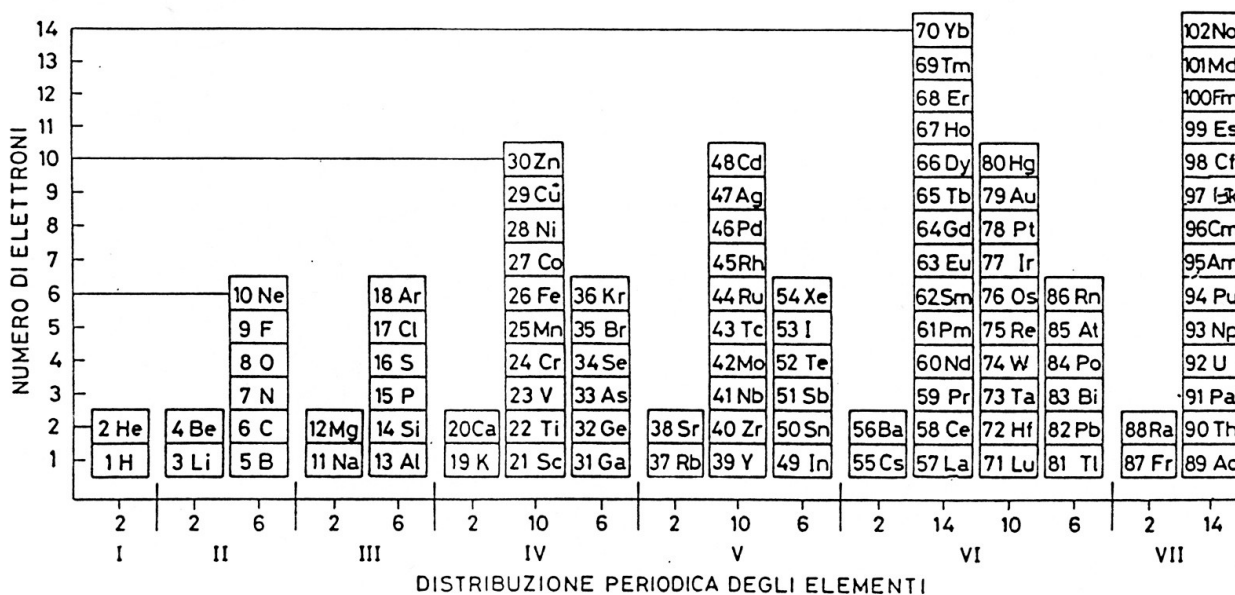


Fig. 2. La distribuzione periodica degli elementi correlata alla distribuzione per gruppi degli elettroni atomici. I gruppi sono formati in modo che tutti gli elementi di una medesima famiglia vengono a trovarsi in posizioni corrispondenti (gli alogeni ad esempio sono sempre al penultimo posto di un gruppo di sei elementi).

La parità o disparità del numero Z influisce sul potenziale di prima ionizzazione al punto di determinarne due andamenti qualitativamente simili, ma quantitativamente distinti: gli elettroni di atomi con Z pari (distribuiti in coppie) sono più fortemente legati di quelli di atomi corrispondenti con $Z \pm 1$ [vedere la nota «Electron pairing and the structure of the periodic system. An even/odd separation», *Theoretica Chimica Acta* 56(1980) pp.253-255]. Questi fatti hanno una loro rilevanza anche per alcuni aspetti chimici del sistema periodico, ed è questa la ragione del mio interesse alla sua storia, alla quale ho fatto cenno in apertura del mio discorso.

Bibliografia

Oltre ad alcuni capitoli delle opere generali in lingua italiana elencate nella prima lezione:

N. ROBOTTI, *I primi modelli dell'atomo - dall'elettrone all'atomo di Bohr*. Loescher Editore, Torino 1978.

PAOLONI, *Nuova didattica della chimica*. Bracciodieta Editore, Bari 1982, seconda edizione, Società Chimica Italiana, Roma 2005, Cap.XIII

La chimica dopo la meccanica quantistica

La fisica attuale non è una metafisica. Essa non si propone di penetrare oltre le nostre percezioni per cogliere l'essenza e la natura intima degli oggetti di queste percezioni. Il suo scopo è molto diverso. Essa si propone di costruire per mezzo di segni, presi a prestito dalla scienza dei numeri e dalla geometria, una rappresentazione simbolica di ciò che i nostri sensi, aiutati da strumenti, ci fanno conoscere. Una volta costruita, questa rappresentazione si presta al ragionamento in maniera più agevole, più rapida, e quindi più sicura, delle conoscenze sperimentali che sostituisce. Con questo artificio, la fisica prende un'ampiezza ed una precisione che non avrebbe potuto raggiungere qualora non si fosse data questa forma schematica che denominiamo *Fisica teorica* o *Fisica matematica*.

Pierre Duhem, 1902

1. La storicizzazione della chimica classica

La dottrina della chimica classica ha recepito come *dati* i risultati della indagine fisica sulla natura composita degli atomi. Da questo punto di vista è sufficiente fare riferimento a quanto stabilito da Moseley: il numero atomico, Z , valore della carica positiva del nucleo atomico, è ottenibile direttamente dalla misura della frequenza della radiazione X emessa dall'elemento usato come anticatodo. Lo stesso vale per le misure degli spettri di massa che permettono di determinare quantitativamente la composizione isotopica naturale di un elemento e quindi il valore medio della massa relativa, definito come peso atomico. Un altro aspetto rilevante del cambiamento consiste nel riconoscere che i risultati di alcune misure fisiche, per esempio le immagini ottenute per diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli di una sostanza, possono essere interpretati, dal punto di vista della chimica, per determinare in modo univoco la distribuzione spaziale di elettroni e nuclei che identifica la struttura molecolare. Questi risultati sono stati storicamente acquisiti alla chimica come conseguenza di indagini sulla struttura della materia condotte in un contesto cognitivo che ha dato risposta ai quesiti sulla natura di quelle che, nel linguaggio di Walther Nernst (1864-1941), erano le forze determinanti la composizione e la decomposizione delle molecole.

Il riconoscimento dei cambiamenti intervenuti nella conoscenza della realtà materiale particellare, di scala atomica e subatomica, apparentemente ovvio, è in verità il punto cruciale dove si incontrano (o si scontrano) la logica costruttiva della chimica come area disciplinare autonoma, e quella della meccanica quantistica che **assume** (un programma non ancora realizzato!) di poter dare una risposta ai problemi della struttura e delle trasformazioni dei corpi in termini delle leggi generali che governano l'aggregazione e la disaggregazione delle particelle elementari costitutive dei corpi stessi. In un ambito abbastanza ampio della sperimentazione chimica attuale, le particelle elementari costituenti possono essere identificate come gli elettroni ed i nuclei atomici. Ritengo tuttavia che esista un ambito di sperimentazione chimica (ricerche su nuove proprietà molecolari, sintesi di nuovi elementi transuranici e proprietà chimiche dei loro composti) nel quale hanno, o avranno presto, un ruolo significativo le leggi che governano le particelle costitutive dei nuclei.

Per concludere queste considerazioni di carattere generale farò riferimento alla data, 1902, della citazione iniziale di Pierre Duhem (1861-1916) per sottolineare che essa è tratta dalla conclusione dell'opera *Le mixte et la la combinaison chimique*. La meccanica quantistica si è costituita come settore della fisica attuale dal 1926 al 1932, oltre un quarto di secolo dopo che il chimico-fisico-filosofo francese (una vittima del conservatorismo culturale autoritario di Berthelot) ne aveva così bene definito il carattere essenziale.

2. La dottrina della chimica contemporanea

La costruzione dottrinarina della chimica classica si fondava su un certo numero di assiomi, o postulati, alcuni dei quali restano come fondamento anche nella costruzione della chimica contemporanea. Il percorso storico compiuto nel ciclo dei nostri seminari, richiamato nella premessa storicizzazione, ci permette di riconoscere ed enunciare i seguenti:

- I. *Le sostanze pure esistono sotto forma di corpi semplici o elementari, oppure sono composte di elementi.*
- II. *Gli elementi ed i corpi composti sono fatti di molecole e queste a loro volta sono fatte di atomi. Ciascun atomo è caratterizzato dal numero atomico. Esistono diverse specie atomiche di un medesimo elemento che hanno lo stesso numero atomico e massa atomica differente (isotopi).*
- III. *I modi di combinazione di ciascun atomo che conducono alla formazione delle molecole sono determinati dalla struttura elettronica dell'atomo stesso.*
- IV. *L'organizzazione spaziale degli atomi costituenti una molecola, definita come struttura molecolare, è determinata dalle interazioni tra atomi adiacenti e non adiacenti. Essa è osservabile (risultato di misure fisiche).*
- V. *Le potenzialità reattive di una sostanza sono contenute nella (o definite dalla) distribuzione elettronica della molecola.*

La formula di struttura molecolare, costruita come reticolato di legami, a loro volta identificati come relazioni di adiacenza, è unica e caratteristica di ciascuna sostanza nell'intervallo di temperatura in cui tali relazioni di adiacenza restano compatibili con l'ampiezza delle oscillazioni intorno alla posizione media di equilibrio dei singoli atomi.

Il primo assioma è recepito dalla chimica classica, mentre il secondo prende atto della natura composita degli atomi che, per gli scopi della chimica, sono caratterizzati da due grandezze misurabili: numero atomico e massa atomica. Queste affermazioni, che nella chimica classica avevano lo statuto di ipotesi, nella dottrina chimica attuale costituiscono i dati base della problematica chimica. Tutte le volte che i chimici lavorano con sostanze che hanno la composizione isotopica media corrispondente a quella naturale di ciascun elemento, le definizioni operative della massa relativa molecolare e atomica proprie del contesto concettuale della chimica classica, restano uno strumento cognitivo utile in tutti i problemi nei quali non sia necessario specificare la composizione isotopica della molecola.

L'enunciato è coerente con il fatto che nessun esperimento chimico, cioè nessun processo di trasformazione di sostanze, consente di dimostrare l'esistenza degli atomi, di studiarne l'organizzazione interna e caratterizzarne il ruolo delle particelle subatomiche. La composizione atomica o molecolare degli elementi e dei corpi composti è quindi definita dalla composizione isotopica della loro molecola, accertabile secondo la logica e con gli strumenti della fisica. Dallo studio di tali caratteristiche derivano molti risultati di interesse chimico, ottenibili sia dalla marcatura mediante isotopi o mediante traccianti radioattivi, sia dalle varie spettroscopie che misurano la intensità della radiazione assorbita o emessa in rapporto ai livelli energetici degli elettroni e dei nuclei molecolari. Rispetto a questo schema concettuale, il ruolo di strumento interpretativo è svolto dalla chimica quantistica, applicazione della meccanica quantistica allo studio delle proprietà molecolari.

Il ruolo assegnato dal terzo postulato alla struttura elettronica dell'atomo va oltre le modalità con cui esso partecipa, secondo la formulazione tradizionale, alla formazione di una molecola in base alla valenza, intesa come numero di 'legami' espressi dall'atomo (numero di atomi adiacenti), oppure come carica ionica correlata al numero di elettroni da esso trasferiti o acquistati sotto condizioni appropriate. La formulazione adottata è infatti estensibile alle schematizzazioni molecolari adottate per rappresentare sostanze la cui composizione stechiometrica è espressa da numeri non interi, e varia in maniera continua entro un intervallo di ampiezza talvolta incerta. L'enunciato comprende quindi sostanze la cui composizione richiede tale formulazione, che corrisponde a quella di alcuni materiali solidi, cristallini o amorfi, di notevole interesse per le loro utilizzazioni tecnologiche.

3. Il significato della rappresentazione della struttura molecolare

Il quarto postulato distingue la struttura molecolare, definita come osservabile fisica, dalla rappresentazione che ne viene fatta. Tale distinzione rimuove anzitutto le restrizioni, derivanti dalle regole classiche, per riconoscere ed inventare molecole. Tali regole (rimaste nella letteratura e nei libri di testo negli anni '60 ed oltre) negavano la possibilità di esistenza di sostanze nella cui formula di struttura non fosse possibile segnare graficamente i cosiddetti legami di valenza. In un volume del 1967 [A.R. Katritzky & J.M. Lagowski: *The principles of heterocyclic chemistry*, Methuen, London 1967, p.14] si legge: «Le regole della valenza non permettono l'esistenza di un analogo della piridina in cui l'eteroatomo sia un ossigeno senza carica, ... mentre l'analogo dello stesso tipo con lo zolfo è stato preparato di recente». Prescrizioni di questo tipo hanno impedito ai chimici di interpretare in termini nuovi la struttura di sostanze esistenti o di pensare a tentativi di sintesi, rendendone perciò stesso improbabile il successo. Per esempio, venne negata la validità dell'evidenza chimica ottenuta dalla sintesi dei cosiddetti sidnioni (1940), nella cui molecola l'anello eteroaromatico planare a cinque termini fu escluso fino a quando ne venne ottenuta la dimostrazione mediante diffrazione dei raggi X; fu negata la possibilità di esistenza a molecole come il 3-piridone, preparato e dimostrato nel 1969.

Prescrizioni di questo tipo sono senza fondamento dal punto di vista dei metodi della meccanica quantistica, con i quali si può calcolare la densità elettronica nell'intorno di un dato atomo nella molecola, densità che è oggetto di misura con metodi diffrattometrici. Questo dato è correlabile, tramite i dati sui livelli energetici molecolari e/o con i metodi della termodinamica statistica, agli estremi dell'intervallo di temperatura nel quale è possibile l'esistenza molecolare di una sostanza. Per esempio, i composti conosciuti nella cui molecola è presente un anello di cinque atomi di azoto, esplodono a temperature superiori a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; le molecole CH esistono nelle fiamme di idrocarburi, ma hanno vita media brevissima perché sopravvivono solo ad un piccolo numero di collisioni con altre molecole. Aggregati di atomi, o molecole, che non possono esistere sono soltanto quelli la cui energia totale di formazione non consente, in un dato intervallo di temperatura, un guadagno rispetto all'energia totale degli atomi separati.

Un altro aspetto della distinzione tra la struttura molecolare, osservabile fisica, e la sua rappresentazione, concerne i modelli interpretativi utilizzati dalla meccanica quantistica come sostituti dell'oggetto-molecola. Che non si tratti di una distinzione formalistica lo si può comprendere richiamando la considerazione sopraccitata di Pierre Duhem: «...la rappresentazione simbolica si presta al ragionamento in maniera più agevole, più rapida, quindi più sicura, delle conoscenze sperimentali che sostituisce...». Il 'reticolato di legami' che usiamo per rappresentare l'organizzazione spaziale degli atomi ha avuto, storicamente, due modi di interpretazione quantomeccanica, corrispondenti a due differenti modelli della struttura, modi i cui nomi tradizionali sono "metodo del legame di valenza" e "metodo dell'orbitale molecolare". Ne farò cenno nel modo più semplificato possibile.

Il **metodo del legame di valenza** è la trascrizione quantomeccanica dell'ipotesi di Gilbert Newton Lewis (1875-1946) che «il legame chimico sia una coppia di elettroni congiuntamente posseduta da due atomi» [*Valence and the structure of atoms and molecules*. The Chemical Catalog Co., New York, 1923, p.78], applicato per la prima volta alla molecola di idrogeno nel 1927 da Walther Heitler (1904–1982) e Fritz London (1900-1954) [*Zeitschrift f. Physik*, 44(1927) 455-464]. Nella versione interpretativa data da Linus Pauling (1901-1994) nel 1931-33, la correlazione stabilita da tale metodo tra 'legame' e 'risoluzione quantistica' del problema per molecole con più di due atomi, veniva riconosciuto che essa «non è esatta nel caso delle molecole poliatomiche poiché sono necessarie anche funzioni che corrispondono a modi differenti di **disegnare** i legami di valenza». Ciò significava che per costruire correttamente la funzione d'onda era necessario includervi tutti i possibili modi di accoppiamento degli elettroni di valenza della molecola, ossia «disegnare» le 'strutture risonanti' in cui a ciascuna «coppia di elettroni congiuntamente posseduta» corrispondeva una linea – rappresentativa di un legame nel senso dell'ipotesi di Lewis. Nella esposizione sistematica del metodo, il suo limite era riconosciuto così:

«In un certo senso l'uso del termine risonanza è uno sforzo per estendere l'utilità dell'immagine della valenza, che per altri aspetti risulta essere un modo imperfetto per descrivere lo stato di molte molecole»
[L.Pauling & E.B.Wilson, *Introduction to quantum mechanics with applications to chemistry*. McGraw Hill Book Co. New York 1935, pp. 380-81]

Il **metodo dell'orbitale molecolare** ha avuto come maggiore esponente Robert Sanderson Mulliken (1896-1986). Invitato a tenere una conferenza sull'argomento alla 81ª riunione della *American Chemical Society*, a Indianapolis il 31 marzo 1931, egli rilevava «l'essenziale arbitrarietà del concetto di valenza e la impossibilità di accettarlo come se corrispondesse sempre ad un numero intero», ed esponeva in questi termini il senso dell'aggettivo *molecolare* con cui qualificava la funzione orbitale base del metodo:

«Secondo il punto di vista 'molecolare' qui proposto, viene data enfasi all'esistenza della molecola come individualità distinta fatta di nuclei e di elettroni, mentre dal punto di vista atomico consueto la molecola è considerata composta di atomi o di ioni tenuti insieme da legami di valenza. Dal punto di vista molecolare è di importanza secondaria determinare attraverso quale meccanismo intermedio (unione di atomi o di ioni) la molecola sia ottenuta nel modo più conveniente. Non è affatto necessario pensare che i legami di valenza esistano nella molecola». [*Chemical Review*, 9(1931) 347-388, cit. p.369]

Ambedue i metodi riconoscono quindi la molecola come individuo a se stante.

La condizione intrinsecamente dinamica di tutti gli aggregati di particelle, implicita nell'enunciato del quarto postulato, supera anche un altro limite della rappresentazione tradizionale della struttura molecolare che ha manifestazioni sperimentali ben note alla chimica classica: l'osservazione che una medesima sostanza (individuo chimico della scala macroscopica) forma derivati compatibili con due o più formule di struttura della molecola (individui chimici della scala microscopica). Per esempio, la presenza nella formula di un gruppo -NH-C=O , rende una sostanza capace di dare anche derivati corrispondenti anche alla presenza di un gruppo =N-C-OH [F. Heinrich, *Theorien der organischen Chemie*, Verlag F. Vieweg, Braunschweig 1912, p.133]. A fronte di questo fatto, per mantenere la corrispondenza biunivoca tra sostanza e formula di struttura della molecola, fu necessario inventare il **processo tautomerico** per dare atto che **una medesima sostanza** è compatibile con due formule di struttura, che il processo rende connesse. Il fatto 'fisico' è che l'atomo H (ovvero il protone) non ha una posizione molecolare relativa unica e definita (come la chimica classica postulava), ma è in una condizione dinamica alla quale corrisponde una collocazione relativa definibile solo in media, in relazione alla temperatura e ad altre condizioni.

Esempi più recenti della stessa situazione dinamica sono quelli delle 'strutture fluenti', di cui sono esempio cospicuo i valeni, o isomeri di valenza. Anche attualmente l'interpretazione chimica di queste osservazioni è data in termini di un meccanismo di rottura-formazione di legami. Tuttavia la loro radice sta nel fatto che le interazioni di volume [*bulk interactions*] coinvolgono proprietà essenziali delle particelle elementari (elettroni e nuclei) che limitano la validità stessa dello schema rappresentativo della struttura molecolare. Si tratta di sostanze nelle quali alcuni processi elementari restano inavvertiti a livello delle osservazioni chimiche perché lasciano immutate le proprietà evidenziabili attraverso i processi di trasformazione. Il caso più classico è quello dell'acqua, per la quale si va dalle anomalie evidenziate nelle proprietà del solido, sia cristallino che amorfo, allo scambio isotopico che avviene nel liquido e nel vapore. La molecola schematizzata come H-O-H si riduce perciò ad una convenzione. La rivelazione dei processi in cui sono coinvolte le particelle costituenti si basa infatti su caratteri 'residenti' nei nuclei delle sostanze stesse e nella interazione tra nuclei ed elettroni. Di tutti questi fenomeni dinamici esiste una doppia lettura: – quella della chimica, in termini di strutture e di processi; – quella della fisica, di regola in termini di sezioni d'urto riferite alle collisioni tra le particelle coinvolte.

I chimici tuttavia tardano a prendere atto che tale doppia lettura ha alcune rilevanti conseguenze. Recentemente Alan L. Mackay (cristallografo del Birkbeck College, London University) ha commentato la circostanza che David Mermin e la sua scuola (Cornell University) hanno rifatto la teoria della simmetria, derivando i 230 gruppi spaziali nello spazio inverso [*reciprocal space*]. Essi sono partiti dalle relazioni di fase della trasformata di Fourier anziché dalle relazioni tra assi elicoidali di rotazione e piani di simmetria dei reticoli, nello spazio fisico coperto dalla geometria euclidea. La nuova formulazione utilizza direttamente le immagini diffratte, separando il punto di vista del cristallografo, che colloca gli atomi nello spazio, da quello del fisico dello stato solido, che considera l'aggregato cristallino in termini di ordine-disordine. Questa descrizione permette di 'vedere' fisicamente i cosiddetti quasi-cristalli, le cui immagini diffratte 'manifestano' assi di simmetria di ordine 5, 8, 10 e 12, impossibili nei cristalli ordinari. Mackay non condivide l'opinione di Mermin che si tratti di una 'rivoluzione copernicana' nella cristallografia. Resta tuttavia il fatto che lo stesso risultato sperimentale, dal quale i chimici deducono la distribuzione elettronica intorno ai nuclei atomici, ammette una lettura in termini differenti, più utili ai fisici di quelli della cristallografia chimica tradizionale [*Nature*, 356(1992) 566-67]. Torneremo più avanti su questo problema dopo aver esaminato alcuni aspetti concettuali della meccanica quantistica rilevanti per confrontare la scala temporale dei processi molecolari con la persistenza nel tempo dei caratteri chimici (macroscopici) di una sostanza.

4. Il significato della densità elettronica nello studio dei processi

L'enunciato del quinto postulato, che connette le potenzialità reattive di una sostanza alla distribuzione elettronica della molecola, segna la transizione più marcata dalla chimica classica a quella presente. Nel contesto storico in esame ed in quello attuale, esso non va letto nel senso che la conoscenza della distribuzione elettronica, sperimentale o calcolata, sia utilizzabile per prevedere ed interpretare il decorso di reazioni chimiche, ma ha ambizioni molto più modeste.

La storia della correlazione tra la polarizzazione degli elettroni molecolari ed i fattori rilevanti per l'andamento ed il risultato di una reazione, credo sia stata avviata da Louis Plack Hammett (1894-1987) alla Columbia University, quando descrisse l'effetto di un sostituito in meta o in para sulla velocità o sulla costante di equilibrio di una reazione che aveva luogo sulla catena laterale di un nucleo aromatico [L.P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1940]. L'uso continuato di questo approccio da parte dei chimici è attestato dalle monografie, pubblicate successivamente, sulle numerose varianti interpretative dei parametri ρ e σ introdotti da Hammett, per esempio: J.E. Leffler & E. Grönwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, J. Wiley & S., New York, 1963; Viktor Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Publishing Co., New York 1978.

Un altro esempio cospicuo dello stesso tipo, con un livello di elaborazione più aderente alla immagine quantochimica della molecola, è il cosiddetto principio di **conservazione della simmetria orbitale** di Robert Burns Woodward (1917-1979) e Roald Hoffman. Sulla applicabilità generalizzata di tale principio gli autori si esprimono in questi termini: «Poiché ogni gradino elementare di *qualsiasi* reazione chimica è un processo concertato, idee correlative debbono essere applicabili a *tutte* le reazioni» [*The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie & Academic Press, Weinheim 1970, cit. p.178]. Un'estensione correlativa dello stesso tipo è anche la teoria dell'orbitale di frontiera, elaborata da Keinichi Fukui [*Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag, Berlin 1973].

Un passo notevole nella stessa direzione è stato fatto da Robert G. Parr e dalla sua scuola seguendo un approccio metodologico differente. Egli è partito dalla equazione differenziale che, in linea di principio, esprime l'energia totale della molecola E come funzione del numero totale N degli elettroni molecolari, risolvendo il problema della determinazione di $E(N)$ direttamente in termini della funzione densità elettronica $\rho(N)$, anziché della funzione d'onda [**metodo del funzionale densità**]. La previsione dell'andamento di un processo viene ridotta alla conoscenza della derivata prima e della derivata seconda della funzione $E(N)$ rispetto alla variazione di N ed alla valutazione conseguente dei cambiamenti che avvengono nella funzione $\rho(N)$ sui singoli siti molecolari. Per i processi riducibili allo schema 'donatore-accettore' di elettroni, come il processo acido-base, Robert G. Parr e Ralph G. Pearson hanno mostrato che il calcolo del valore delle predette derivate può essere semplificato prendendo, rispettivamente, per la derivata prima la semisomma del potenziale di ionizzazione e dell'affinità elettronica, e per la derivata seconda la loro semidifferenza [*J. Amer. Chem. Soc.*, 105(1983) 7512-16]. Questo metodo ha condotto alla definizione di una scala di *durezza assoluta* [hardness], misura della resistenza di una molecola al cambiamento del numero dei suoi elettroni. Questo approccio ha condotto alla definizione di una *funzione di fukui* [R.G. Parr & W. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 106(1984)4049-50] che permette di collegare i processi di sostituzione elettrofila, nucleofila e radicalare alla variazione locale della densità elettronica nell'orbitale molecolare di frontiera, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital).

Un carattere comune a tutti questi modi di affrontare il problema della previsione della reattività di una sostanza in termini della densità elettronica molecolare, anche se espressi a livelli di formalizzazione via via più generali, è di **non essere connessi** alla *frequenza degli eventi collisionali* tra le molecole reagenti e quindi ai parametri che determinano la **velocità di un processo**, misurata alla scala del laboratorio. Si tratta quindi di metodi previsionali intrinsecamente 'statici', di un collegamento tra distribuzione elettronica e reattività basato su un formalismo simbolico di tipo quantochimico connesso ai caratteri della struttura molecolare. Questi metodi possono dare indicazioni sulla plausibilità

La chimica dopo la meccanica quantistica

del complesso reattivo che è ritenuto formarsi nello stadio determinante la velocità del processo. Il loro limite concettuale ha la sua radice nel fatto che la rappresentazione della struttura molecolare è parte della **scienza chimica in quanto interpretazione dei processi** che trasformano ogni data sostanza in una differente.

5. Il rapporto tra chimica e meccanica quantistica

Pensare di svolgere questo tema nello spazio di un paragrafo è per molti versi un atto tra il presuntuoso ed il temerario. Per evitare questi due estremi spiego subito che mi limiterò ad illustrare, con alcune citazioni di carattere generale, le tesi che si confrontano.

Un punto di vista assai diffuso tra coloro che si occupano delle applicazioni della meccanica quantistica alla chimica muove, verosimilmente, dalla ben nota affermazione fatta nel 1929 da Paul A.M. Dirac (1902-1984) che «le leggi fisiche necessarie per una teoria matematica... di tutta la chimica sono completamente note». [*Proc. Royal Society*, A-123(1929) 714-733]. Una espressione compiuta della cultura ad essa è ispirata è fornita da Bernard d'Espagnat [*Enciclopedia Einaudi*, vol.6, p.223]. Egli scrive (1979):

«Secondo le vecchie definizioni le scienze della materia inanimata erano essenzialmente due, la fisica e la chimica. La prima trattava dei fenomeni naturali su grande scala, la seconda riguardava le relazioni tra corpi puri (o “sostanze chimiche”), in particolare le loro trasformazioni gli uni negli altri. L'evoluzione delle conoscenze ha reso antiquata questa suddivisione. Oggi, in conformità coll'etimologia, per fisica s'intende in generale la scienza che ha per oggetto l'insieme di quei fenomeni che comunemente vengono detti naturali, ivi compresi quindi anche quelli chimici».

(...) «Calcolo delle proprietà chimiche dei corpi. ... Qui la limitazione è costituita dalla complessità dei calcoli, che cresce molto rapidamente quando ci si allontana dai corpi di più semplice composizione chimica. Il principio ...risiede semplicemente nella soluzione della equazione di Schrödinger per un sistema costituito da nuclei atomici dati e da un numero dato di elettroni».

Come primo commento a questo approccio alla chimica cito il giudizio di John Clark Slater (1900-1976), uno dei creatori dei procedimenti moderni di calcolo chimico quantistico. Nelle prime pagine della sua biografia scientifica egli qualifica coloro che assumono questo atteggiamento «gli scienziati più superficiali» (*the more glib scientists*) [J.C. Slater, *Solid State and Molecular Theory. A Scientific Biography*, Wiley-Interscience Publ., New York 1975, p.3]. Una analisi più sistematica ed approfondita sullo stesso argomento è stata svolta da Hans Primas in un libro del 1983. Nel primo capitolo, trattando dei problemi della chimica teorica contemporanea egli scrive:

«Non dobbiamo confondere un utile strumento teorico con la teoria. La meccanica quantistica numerica è uno strumento importantissimo per la chimica, ma non può sostituire il pensiero... I concetti importanti della chimica non sono stati mai trattati bene dalla chimica quantistica dei calcoli *ab initio*, giacché la meccanica quantistica non è diventata lo strumento primario del chimico per comprendere le proprietà della materia. Difficilmente la sola forza della chimica quantistica numerica può rendere giustizia agli aspetti qualitativi della chimica. Senza una comprensione dei concetti qualitativi noi perdiamo la chimica. I pretesi metodi di base spesso non riescono ad illuminare la funzione essenziale di una molecola o di una reazione che risulta invece evidente allo scienziato sperimentale. Di conseguenza il chimico pratico ha cercato altrove la propria ispirazione ed ha generato i metodi semiempirici *ad hoc* della chimica quantistica. Questo approccio “è diventato una parte della teoria chimica della struttura, che ha essenzialmente una base empirica (induttiva); essa è stata suggerita dalla meccanica quantistica, ma non è più una branca della meccanica quantistica” (Linus Pauling, 1959)

[questa frase, citata da Primas, si riferisce alla teoria della risonanza, qui accennata nel paragrafo 3].

Malgrado la erudizione, l'immaginazione ed il buon senso usati per creare i metodi semiempirici della meccanica quantistica, il successo di questa tecnica resta per i teorici un enigma. I modelli della chimica quantistica semiempirica sono costruiti su una base concettuale inadeguata, ed il loro fondamento matematico è così vacillante che essi sono spesso fonte di frustrazione. Inoltre essi danno una immagine della materia non conforme a quella che ci si aspetta dalla meccanica quantistica. Ma gli sperimentali non sono affatto impressionati da questi scrupoli. *E fanno bene*.

Alcuni teorici contemporanei hanno tentato di restringere l'obbiettivo della ricerca scientifica chiedendo definizioni operative e sostegni di principio per tutti i concetti. Nella chimica teorica è distintamente visibile una tendenza a gettare via variabili tipicamente chimiche, riconoscendo che esse hanno avuto in passato una funzione utile, ma affermando che esse sono oramai obsolete. La premessa di tale opinione è che il solo significato valido di qualsiasi concetto chimico è quello che può essere univocamente definito dalla chimica quantistica *ab initio* oggi in voga. Questo metodo di risolvere un problema mediante esclusione [*rejection*] è stato proposto per concetti come la valenza, il legame, la struttura, gli orbitali localizzati, la aromaticità, l'acidità, il colore, l'odore, la idrorepellenza, ecc. ... Noi abbiamo bisogno di un approccio creativo nel ricco campo della chimica, e non

Soltanto di uno critico che ci spinge a scartare la maggior parte dei problemi della chimica come privi di senso. *Il compito della chimica teorica è di rendere penetranti e spiegare i concetti della chimica e non di gettare via interamente un'area di ricerca*». (corsivi come nell'originale)
 [Quantum Mechanics and Reductionism. Perspectives in Theoretical Chemistry. Springer-Verlag, II edizione, Berlin 1983, pp. 8-9]

Io spero che questa ampia citazione del punto di vista di Primas solleciti i chimici sperimentali ad uno studio più approfondito degli aspetti concettuali della meccanica quantistica, e li aiuti anche liberarsi dal senso di imbarazzo che molti di loro sembrano provare di fronte ad alcune sue elaborazioni fisico-matematiche.

6. Considerazioni conclusive

La letteratura chimica attuale è assai ricca di processi per la sintesi di sostanze alla cui molecola viene imposto di avere una 'forma' prestabilita: per esempio, prismani, cubani, barileni, eliceni, fullereni; oppure gabbie, nodi, farfalle, ecc. Di ben maggiore rilevanza questo fatto: sono state inventate molecole che hanno conferito alle corrispondenti sostanze proprietà prestabilite: caratteristiche meccaniche, ottiche, elettriche, magnetiche, farmaco-dinamiche, ecc., con vincoli specifici rispetto agli impieghi cui sono destinate. Può apparire paradossale, di fronte a questi successi della inventiva chimica, concludere questo mio discorso parlando del rischio che il modo di concepire la struttura molecolare si ponga come ostacolo allo sviluppo del nuovo. Voglio tuttavia puntualizzarne i limiti, perché riconoscerli è condizione necessaria per superarli.

Nella molecola della tradizione classica gli atomi sono legati, fissati cioè da relazioni di adiacenza ritenute immutabili nel tempo fino a che persiste l'individualità chimica della sostanza corrispondente. Le sue molecole sono, per definizione, entità statiche, in condizione di equilibrio con l'ambiente in cui esistono. Nella traduzione della struttura molecolare in termini di particelle subatomiche sorgono vincoli nuovi conseguenti al fatto che elettroni e nuclei sono entità dinamiche in perenne movimento. Un **postulato implicito della chimica quantistica** afferma che la materia confinata in un volume finito, cioè l'*insieme* di particelle corrispondente ad una quantità finita di sostanza, può sempre essere suddiviso in *sotto-insieme*, ciascuno con un numero definito di nuclei ed elettroni. Questi sotto-insieme di composizione identica costituiscono le molecole della specie S. L'evoluzione temporale di ogni sotto-insieme S è descritto dalla funzione d'onda $\Psi(q,t)$, soluzione della equazione di Schrödinger. Tale sotto-insieme è considerato in uno stato stazionario quando osservazioni ripetute, di durata Δt , mostrano che esiste un parametro E_S , dipendente dalla densità di energia nel volume considerato, tale che sia soddisfatta la ben nota equazione

$$H\Psi(q,t) = E_S\Psi(q,t).$$

Lo stato stazionario è quindi la conseguenza di un vincolo imposto sulle condizioni della nostra osservazione, non una proprietà intrinseca del sotto-sistema di elettroni e nuclei che facciamo corrispondere alla molecola. Tale vincolo è soddisfatto quando la dipendenza dal tempo è espressa da una funzione periodica complessa del rapporto (t/τ) , essendo τ la vita media dello stato molecolare di energia E_S , definito dalla relazione

$$\tau = h/E_S,$$

dove h è la costante di Planck. Il vincolo imposto si traduce nella condizione che la durata Δt della nostra osservazione sia molto maggiore della vita media, cioè

$$\Delta t \gg \tau.$$

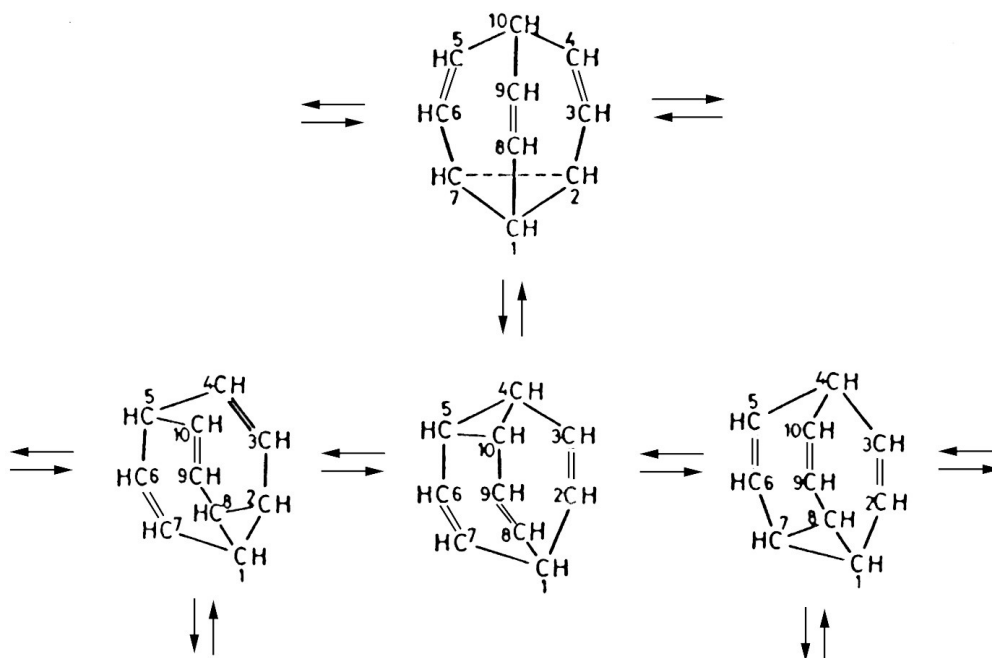
Se questa condizione non è soddisfatta è impossibile "osservare" uno stato stazionario.

Dobbiamo ora considerare un altro fatto: il procedimento formale di partizione dell'insieme in sotto-insieme non è definibile in modo univoco quando «... le interazioni di volume [*bulk interactions*] coinvolgono proprietà essenziali delle particelle elementari (elettroni e nuclei) che limitano la validità stessa dello schema rappresentativo della struttura molecolare» (vedere il paragrafo 3). In questo caso l'immagine molecolare da noi imposta sul volume finito di materia è un artefatto. Abbiamo già rilevato che molte sostanze mantengono la loro identità chimica anche quando le relazioni di adiacenza espresse dalla formula di struttura non sono invarianti nel tempo, citando come esempi l'acqua, i valeni ed in generale i composti con molecole a struttura fluente. In tutti questi casi la 'condizione' definita come 'struttura molecolare' corrisponde ad una media, riferita a tempi di osservazione Δt che siano sufficientemente più estesi della vita media di ciascuna adiacenza schematizzata nella formula.

Il caso più studiato è quello del bullvalene $C_{10}H_{10}$, idrocarburo formato da dieci gruppi CH distribuiti su una superficie ovoidale (fig.1). La sua scoperta e la sintesi (1971) sono state realizzate attraverso un processo sequenziale di rottura e formazione di legami che lascia la molecola strutturalmente inalterata (trasposizione degenera di Cope).

Fig.1. Schema del processo di isomerizzazione del bullvalene

Questo schema interpretativo è in accordo con le misure di risonanza magnetica nucleare di ^1H e ^{13}C . Dal punto



di vista del formalismo chimico si tratta tuttavia di una reazione molto singolare, perché la sostanza iniziale è assolutamente identica a quella finale. Le righe di risonanza magnetica cambiano di posizione e di intensità con la temperatura ed in relazione allo stato fisico della sostanza; la localizzazione di un sostituito è puramente formale, poiché ogni atomo H occupa successivamente tutte le posizioni relative nella molecola. Gli spostamenti dei nuclei atomici sulla superficie ovoidale avvengono in relazione ai modi normali di vibrazione senza che ciò sia rivelabile chimicamente. In termini fisici il processo che produce questo effetto è perciò interpretabile come una "inversione", attraverso un *effetto tunnel* del tutto analogo a quello ben noto nel caso dell'ammoniaca. L'esempio considerato mostra che le immagini usate dai chimici per **rappresentare** la realtà microscopica delle molecole dipendono quindi in modo essenziale dal rapporto tra la scala temporale dei tempi t di osservazione e la scala temporale intrinseca, o vita media $\tau = h/E_S$, dell'oggetto osservato, quindi dalla frequenza $1/\tau$ della radiazione usata per effettuare l'osservazione.

Per superare questo limite dobbiamo dunque riuscire a pensare la medesima realtà (nuclei-elettroni) usando immagini compatibili con le osservazioni che risolvono eventi la cui vita media è dell'ordine dei pico- o dei femto-secondi. Questa è la scala temporale alla quale si concatenano i processi elementari che determinano quei fatti che i nostri sensi percepiscono come cambiamento della composizione dei corpi. L'uso di nuove immagini avrà notevoli implicazioni in ogni campo della scienza ed apre il discorso sulle prospettive. Non si tratta di profezie, che sono fuori della scienza, ma di ciò che dà significato al lavoro quotidiano di chi fa ricerca. La condizione per andare avanti proficuamente è che se ne discuta.

Bibliografia

Testi nei quali ho sviluppato alcune parti del tema qui trattato:

1. Meccanica classica e meccanica quantistica: un confronto dei due punti di vista. *La Chimica nella Scuola*, 1980, n.4-5, pp. 20-29
2. La vicenda storica dell'impatto tra meccanica classica e meccanica quantistica (1930-1950). *Ciència e Cultura*, 33 (1981) 809-820
3. *Nuova didattica della chimica*. Bracciodieta Editore, Bari 1982, seconda edizione, Società Chimica Italiana, Roma 2005, cap XV-XVI

La fenice more e poi rinasce

Episodi di storia della chimica del Novecento

Luigi Cerruti

Dipartimento di Chimica Generale e Chimica Industriale
Università di Torino

Sommario.

Intenzioni di scrittura. I ferri del mestiere. L'elettrone e i modelli atomici. Bohr, Lewis e il legame chimico. La reattività organica e la nascita della chimica fisica organica. La trasformazione del laboratorio. *Ersatz! Ovvero: prassi e ideologia dei chimici.* Nuove classi di sostanze. La sostituzione delle sostanze: l'equivoco del cortisone. La nascita della chimica macromolecolare. La sostituzione dei materiali: dall'avorio alla gomma. Manca qualcosa? PVC, polietilene, polipropilene ... *Che la fenice more.* La devastazione dell'ambiente. Chimico \equiv Cancerogeno. *Notizie dal mondo di mezzo.* Macchie sulla carta, ovvero come ti cambio le scienze della vita. La biologia molecolare, ovvero quasi una biochimica travestita. *Siparietto epistemologico.* Teoria, teorie, frammenti di teoria. A proposito dell'autonomia disciplinare. *E poi rinasce.* La chimica supramolecolare. Le sintesi asimmetriche. La Gaia scienza. *Conclusioni.* Responsabilità dei chimici e cultura scientifica dei cittadini.

Intenzioni di scrittura

Così per li gran savi si confessa
che la fenice more e poi rinasce,
quando al cinquecentesimo anno appressa
Dante, *Inferno*, c. XXIV, vv. 106-108.

La chimica è per sua natura una scienza 'intermedia', in quanto indaga un ampio dominio conoscitivo, con confini piuttosto sfumati e storicamente mutevoli con la biologia e la fisica. Alcuni tratti epistemologici l'accomunano alle scienze della vita, ad esempio l'estremo interesse alla moltitudine di 'oggetti' singoli che si ritrovano nei 'tre regni' della natura, dalle specie minerali, agli alcaloidi vegetali, alle innumerevoli proteine animali. Mentre questo stesso interesse porta a permanenti problemi di classificazione, simili a quelli di tutte le scienze naturali, la chimica si distingue nettamente da queste ultime per la pratica costruttiva di nuovi sistemi molecolari, che costituiscono il suo campo più specifico di azione. Con la fisica condivide la tendenza alla rappresentazione modellistica 'esatta' di ciò che studia, questo però più da un punto di vista 'topologico' (le relazioni) che da un punto di vista 'geometrico' (i rapporti numerici); quest'ultima osservazione risulterà più chiara se si considera uno strumento teorico tipico della chimica classica: la formula di struttura di una molecola organica. In essa non compaiono valori numerici di angoli e di lunghezze di legami, vi si descrive invece un insieme di relazioni fra coppie di atomi, insieme che definisce la *struttura chimica*, fin dalla prima articolazione esplicita data dal chimico russo Butlerow nel lontano 1861. Nelle pagine che seguono emergerà più volte l'importanza conoscitiva, sociale ed economica della teoria della struttura.

Anche le relazioni della chimica con la produzione materiale sono del tutto caratteristiche, strettamente collegate alle pratiche conoscitive della disciplina e alla natura epistemica della conoscenza che essa produce. Siamo così abituati a definire la chimica come 'la scienza che studia le sostanze e la loro trasformazione', da perdere di vista le profonde implicazioni tecnologiche che la definizione comporta. Infatti è facile constatare che non vi è comparto industriale che 'tratti' o 'trasformi' i materiali più disparati, in cui le conoscenze e le pratiche chimiche non siano di casa: dall'industria tessile a quella siderurgica, dall'industria mineraria a quelle dei materiali ceramici e del vetro.

Il saggio che qui presento non è una 'storia della chimica del Novecento'. Saranno infatti raccontati solo alcuni episodi, organizzati però con una intenzione retorica ben precisa: dimostrare che la potenza conoscitiva della chimica ha radici proprie, intrecciate ma indipendenti da quelle di altre scienze sperimentali, e che questa autonomia disciplinare ha favorito l'attuale rinascita della nostra disciplina. Un certo spazio sarà dato alle ombre gettate sull'immagine della chimica sia dai gravi problemi ambientali, sia dalla dannata equazione chimico \equiv cancerogeno, entrata nel senso comune ed assai difficile da controbattere.

I ferri del mestiere

All'inizio del Novecento i chimici possedevano già potenti mezzi conoscitivi del mondo atomico-molecolare, primi fra tutti il sistema periodico di Dmitri Mendeleev e la teoria dei complessi di Alfred Werner (enunciata nel 1894) per quanto riguarda la chimica inorganica, mentre la chimica organica, guidata dalla teoria della struttura molecolare, aveva a sua disposizione un impressionante numero di reazioni e di reagenti, il cui impiego era ben codificato, e che erano quasi sempre designati con il nome dello scopritore. La rilevanza di questo ultimo aspetto delle pratiche conoscitive della chimica è messa ben in luce dal caso di Victor Grignard. Il primo lavoro sui reattivi organomagnesi fu comuni-

Episodi di storia della chimica del novecento

cato da Henri Moissan alla Académie des Sciences di Parigi l'11 maggio 1900. Malgrado il grande successo della sua scoperta la carriera accademica di Grignard non fu rapidissima, diventando professore ordinario solo nel 1910 nella sede periferica (rispetto a Parigi!) di Nancy. Forse la cattedra era una scelta inevitabile per le rigide gerarchie accademiche francesi visto che a Grignard fu assegnato il premio Nobel per la chimica, condiviso con Paul Sabatier nel 1912. Vale la pena di trascrivere le motivazioni con cui il premio fu assegnato ai due scienziati francesi: a Grignard "per la scoperta del cosiddetto reagente di Grignard che in anni recenti ha fatto grandemente avanzare il progresso della chimica organica"; a Sabatier "per il suo metodo di idrogenazione dei composti organici in presenza di metalli finemente suddivisi mediante i quali il progresso della chimica organica è stato fatto grandemente avanzare in anni recenti". Al di là dello scarso repertorio linguistico degli accademici svedesi, la duplice designazione sottolinea il valore cruciale dei protocolli di laboratorio nello sviluppo della chimica.

L'enorme estensione della base sperimentale della chimica e la sua irriducibilità alla presunta, se non famigerata, semplicità della natura, sono uno temi ricorrenti dell'analisi storiografica che cercherò di condurre nella presente ricerca. Una volta che estensione ed irriducibilità siano accettate, esse - come vedremo - assumono anche un fondamentale ruolo epistemologico.

L'elettrone e i modelli atomici

Per molti anni, dopo aver determinato nel 1897 il rapporto fra massa e carica della prima particella subatomica, Joseph John Thomson credette che l'intera massa atomica fosse dovuta a quelli che chiamava 'corpuscoli'. Vedremo subito che i chimici furono molto parsimoniosi nell'uso modellistico degli elettroni.

Nel 1899, due chimici tedeschi avviano la ricerca sugli elettroni in chimica, ma non partono dai lavori di Thomson, bensì da un suggerimento di Walter Nernst, l'indiscusso maestro tedesco della chimica fisica e della chimica teorica. Nella *Theoretische Chemie* (1898) il chimico-fisico tedesco aveva sostenuto che l'invariabilità della carica minima trasportata da uno ione fa sì che si debba "ascrivere alla stessa elettricità una struttura atomistica, ed anche ammettere l'esistenza di particelle elementari positive e negative.[1] Richard Abegg e Guido Bodländer ritennero la proposta di Nernst molto interessante perché, mentre l'affinità chimica fra gli atomi non poteva essere determinata in modo esatto, l'affinità verso l'elettrone poteva essere espressa numericamente per una serie di atomi e di radicali attraverso la misura delle energie di dissociazione e delle forze elettromotrici. Gli Autori sfruttarono a pieno questa assunzione per costruire una nuova sistematica degli elementi, che da una parte rendesse quantitativa la teoria elettrochimica di Berzelius, e che dall'altra potesse assumere come guida più adeguata (*zweckmässiger Führer*) il sistema periodico degli elementi[2]. L'ampissimo articolo dei due chimici era giunto alla redazione della *Zeitschrift für anorganische Chemie* il 19 aprile 1899; i lavori di Thomson sui corpuscoli[3] non sono citati, ed è evidente che la loro elaborazione si stava muovendo su linee epistemologiche interne all'elettrochimica 'particellare' tedesca, che aveva avuto una spinta fortissima dal grande Hermann Helmholtz. Il 6 aprile 1881, nel corso di una Faraday Lecture tenuta alla londinese Royal Institution, Helmholtz aveva affermato: "Il risultato più stupefacente della legge di Faraday è forse questo. Se accettiamo l'ipotesi che le sostanze elementari siano composte da atomi, non possiamo non giungere alla conclusione che anche l'elettricità, tanto positiva quanto negativa, è divisa in definite porzioni elementari, che si comportano come atomi di elettricità".[4] Questa sostanziale 'autonomia' dell'elettrone degli elettrochimici dai corpuscoli di Thomson si conferma in un successivo lavoro del 1904 di Richard Abegg.

Il contributo di Abegg è nello stile di quello scritto in collaborazione con Bodländer, cioè monumentale. La *Zeitschrift für anorganische Chemie* vi dedicò 51 pagine. Il chimico tedesco tratta la questione dei composti 'molecolari' (cioè facilmente decomponibili), argomenta a lungo sulla definizione di valenza normale e di controvalenza, e qui riprende la 'regola dell'ottetto', che può essere fatta risalire a Lothar Meyer e quindi alla costituzione del sistema periodico. La regola dell'ottetto affermava essere eguale a 8 la somma delle valenze normali (rispetto ad elementi elettronegativi come l'ossigeno e il fluoro) e delle controvalenze (rispetto ad elementi elettropositivi). Nel corso della ricerca il chimico-fisico tedesco solleva più volte l'interrogativo di quali forze siano all'opera in legami fra atomi eguali, tipicamente nelle molecole degli elementi. In un paragrafo dal titolo "C'è una affinità non polare?", si chiede "se la coesione (*Zusammenhalt*) delle molecole degli elementi non sia dovuta ad una cosiddetta affinità atomica (*Atomaffinität*), cioè ad una forza di natura non polare". L'incomprensibilità a livello fisico del legame fra atomi identici rimarrà fino alla metà degli anni 1920, con l'avvento della fisica quantistica; ciò che qui ci interessa è sottolineare che i chimici ne erano ben consapevoli. Nelle ultime pagine del lungo saggio Abegg tratta i rapporti fra "valenza e teoria dell'elettricità"; qui prende in considerazione le teorie di Helmholtz, di Nernst, e del fisico tedesco Johannes Stark, ed infine viene proposto un modello generale di atomo:

"La somma [eguale a] 8 delle nostre valenze normali e delle controvalenze acquista allora il semplice significato del numero che rappresenta per tutti gli atomi i punti di attacco (*Angriffsstellen*) degli elettroni, e il numero del gruppo o la valenza positiva indica quanti degli 8 punti di attacco devono tenere elettroni affinché la sostanza appaia come elemento elettroneutrale, gli elementi "positivi" usano a questo fine pochi elettroni (1-3), i "negativi" molti (5-8)".[5]

È evidente l'estrema parsimonia di Abegg per quanto riguarda il numero di elettroni da dover prendere in considerazione al fine di discutere valenza e periodicità degli elementi.

Rivolgiamo ora la nostra attenzione a quanto avveniva oltremarica, nell'Isola fisico-matematica di Thomson e di Lord Kelvin. Nel 1902 il *Philosophical Magazine* pubblicò un articolo affascinante del settantottenne Kelvin.[6] Leggendo l'articolo si ha la certezza che il vecchio drago non aveva cessato di emettere fantastiche fiamme. Nell'*Aepinus Atomized* Kelvin trova nell'atomo di Boscovich il modello più adatto per muoversi con la massima libertà nel mondo degli atomi: "per le forze reciproche fra due atomi che si sovrappongono (*overlapping atoms*)[2] dobbiamo ritenerci liberi di aggiungere una attrazione o repulsione secondo una qualsiasi legge della forza che noi si possa trovare conveniente per la spiegazione delle proprietà elettriche, elastiche e chimiche della materia". Vi sono qui due punti di grande rilievo. Il primo punto è che Kelvin sta proponendo un modello di materia in cui le nuove leggi della forza si manifestano soltanto in presenza di atomi *overlapping*, in linguaggio chimico soltanto quando si forma un legame chimico. Il secondo punto diviene rilevante se si tiene conto che i precedenti interessi teorici di Kelvin avevano riguardato esclusivamente la fisica: si vede che ora, all'inizio del Novecento, sono chiamate in causa non soltanto le proprietà elettriche e meccaniche della materia, ma anche quelle chimiche. Che Kelvin si trovi adesso ad aver a che fare con le idiosincrasie della chimica diventa chiaro subito dopo. Ogni atomo avrà il *quantum* di elettroni (*elettrions*) necessario per neutralizzare la propria carica di segno opposto, ma se è possibile che "le differenze di qualità degli atomi delle differenti sostanze" siano dovute ad un differente numero di elettroni, è anche possibile che le differenze possano essere "completamente spiegate in modo meramente Boscovichiano dalle differenze nelle leggi della forza fra gli atomi". Si tenga conto che il *quantum* di elettroni appartenenti ad un singolo atomo è per Kelvin una "moltitudine" di "migliaia o milioni" di particelle. L'orizzonte di ricerca che si prospetta non è comunque senza difficoltà, come si può capire da questo lungo passo che merita di essere citato nella sua interezza:

"Potremmo essere tentati di assumere che tutta l'attività chimica sia elettrica, e che tutte le varietà di sostanze chimiche siano da spiegare con il numero di elettroni necessari per neutralizzare un atomo o un insieme di atomi; ma non riusciamo ad essere soddisfatti da questa idea quando consideriamo la grande e selvaggia varietà (*great and wild variety*) di qualità e affinità manifestate dalle differenti sostanze o dai differenti «elementi chimici»; e poiché stiamo assumendo che gli elettroni siano tutti eguali, dobbiamo ripiegare (*fall back*) su Padre Boscovich, e chiedergli di spiegare la differenza di qualità di differenti sostanze chimiche con differenti leggi di forza fra atomi differenti".

Il passo non richiede particolari commenti, dato che è del tutto esplicito il senso di avventura (*wild*) e di resa (*fall back*) che Lord Kelvin vuol trasmettere ai suoi lettori. Il grande fisico si sentiva piuttosto indifeso rispetto alla "selvaggia varietà" della chimica, ma non al punto di rinunciare a fare qualche calcolo sulla stabilità e la disposizione nello spazio di gruppi di elettroni vincolati su una superficie sferica. Kelvin afferma esplicitamente: "Ci si presentano problemi statici molto interessanti considerando l'equilibrio di due o più elettroni all'interno di un atomo". Gli esiti dei calcoli sono raccolti in una tabella, da cui veniamo a sapere che la configurazione più stabile per quattro elettroni è quella tetraedrica equilatera, per sei quella di un ottaedro equilatero e per otto quella di un cubo. Ovviamente il cubo con otto elettroni ai vertici richiama irresistibilmente il futuro contributo di Lewis, messo a stampa 14 anni dopo l'*Aepinus Atomized* di Kelvin.

Il modello di Thomson ebbe una lunga gestazione, affatto diversa dall'approccio immediatamente fisico-matematico di Kelvin. Infatti fin dal 1883, quando aveva pubblicato una impressionante elaborazione matematica del modello di atomo-vortice l'allora giovane Thomson aveva trovato modo di citare il fisico americano A.M. Mayer, che con l'aiuto di un potente elettromagnete era riuscito ad 'organizzare' in disposizioni a cerchi concentrici gruppi di magnetini infilzati su sugheri e galleggianti in una bacinella. Nel contesto della scoperta del 1897, gli inaspettati "atomi primordiali" di elettricità sono subito contrapposti agli "atomi chimici ordinari", e i magnetini di Mayer sono chiamati a rappresentare visivamente le *configurations* di atomi primordiali.[8] Dall'immagine del 1897 al modello fisico-matematico di atomo sviluppato pienamente nel 1904 trascorre un lungo periodo di tempo, e non è escluso che Thomson sia stato incoraggiato a spingersi sul terreno dei calcoli dall'articolo di Kelvin sul *Philosophical Magazine* nel 1904. Il modello consisteva in una sfera di carica positiva priva di massa e di *decine di migliaia* di corpuscoli che si muovevano al suo interno su orbite circolari disposte sullo stesso piano e concentriche. I 'corpuscoli' di Thomson, quali unici portatori di massa, non differiscono dagli 'elettroni' di Kelvin. Il modello di Thomson poteva vantare alcuni successi. L'aspetto che interessava maggiormente il fisico inglese era la deduzione della periodicità delle configurazioni assunte dai corpuscoli, una deduzione che risulta invero imperfetta perché contraddittoria al suo interno. Negli atomi che hanno un numero di corpuscoli che va da 59 a 67 si forma un anello esterno con 20 particelle cariche, e con le rimanenti disposte in numero decrescente su quattro altri anelli interni concentrici. Passando da 59 a 67 l'anello esterno rimane immutato, mentre cambia in vario modo l'occupazione degli anelli interni. Qui Thomson afferma: "abbiamo all'inizio e alla fine sistemi che si comportano come gli atomi di un elemento i cui atomi sono incapaci di trattenere una carica di elettricità positiva o negativa", e "questa sequenza di proprietà è molto simile a quella osservata nel caso degli

Episodi di storia della chimica del novecento

atomi degli elementi". La sequenza calcolata potrebbe rappresentare un buon modello per un periodo del sistema di Dimitri Mendeleev e Lothar Meyer, e tuttavia contraddice una regola di ricorsività che lo stesso Thomson si era data nel corso dell'articolo:

"Consideriamo una serie di atomi formata in questo modo, cioè quando l'atomo del p-esimo membro [del sistema periodico] è formato da quello del (p-1)-esimo mediante l'aggiunta di un singolo anello di corpuscoli, come appartenente agli elementi del medesimo gruppo nella disposizione degli elementi secondo la legge periodica; cioè essi formano una serie che, disposta secondo la tavola di Mendeléef, sarebbe tutta nella stessa colonna verticale" (Thomson, 1904 b).

Thomson indica i sistemi con 59 e 67 corpuscoli come modello per le coppie successive nella colonna della tavola periodica dove si trovano i gas nobili, tuttavia i due sistemi hanno lo stesso numero di anelli e quindi non rispettano la regola della "aggiunta di un singolo anello di corpuscoli". Si tratta di una incoerenza assai poco innocente, ma che potrebbe essere interpretata solo rifacendo i calcoli di Thomson. Il modello però spiegava bene il legame polare, e - fatto importante! - era stabile, pur utilizzando solo le leggi dell'elettromagnetismo classico. La stabilità era ottenuta considerando i *corpuscoli in movimento su orbite circolari*, in numero crescente dal centro verso l'esterno. L'immagine didatticamente consolidata dei canditi e del panettone è semplicemente e stupidamente falsa; per nostra 'consolazione' posso dire che la si ritrova ovunque, e non solo nell'ambito della didattica della scuola secondaria.

Genialità di progettazione, parsimonia di mezzi ed esecuzione accurata, fecero sì che gli esperimenti di Ernest Rutherford furono spesso dei veri capolavori, anche se non mancarono difficoltà e vicoli ciechi. Un'analisi epistemologica dettagliata di tutte le sue esperienze ci darebbe un ritratto di scienziato tutt'altro che oleografico, ma già il caso del modello di atomo nucleare è lontanissimo dall'attuale paradigma filosofico, che fa precedere sempre la teoria all'esperimento, e che assume in modo dogmatico che il nostro sistema di conoscenze non debba ammettere contraddizioni.

Nel giugno del 1909 Geiger (che aveva 27 anni) e Marsden (che aveva 20 anni) pubblicarono sul *Philosophical Magazine* un articolo in cui veniva annunciato che un certo numero di particelle alfa invece di passare con traiettorie quasi indenni attraverso una sottile lamina d'oro, 'rimbalzavano' con deviazioni nettissime e inaspettate. Nel settembre successivo Rutherford aveva ancora congetturato che fossero in effetti possibili 'scontri' numerosi fra le particelle alfa e atomi 'soffici' sul modello di Thomson. Solo nel maggio 1911, a quasi due anni di distanza dalle esperienze dei suoi giovani collaboratori, Rutherford trovò il coraggio di pubblicare le sue deduzioni. Le difficoltà non erano state di tipo fisico-matematico, perché la trattazione dell'interazione particella alfa-nucleo è del tutto elementare. Il fatto fondamentale è che un atomo nucleare, con elettroni in movimento intorno ad una carica centrale è *instabile secondo la fisica classica*, in quanto le cariche in movimento curvo qualunque sarebbero sottoposte ad accelerazione, e quindi emetterebbero energia elettromagnetica. Rutherford pone a sua scusante l'ignoranza delle forze che agiscono effettivamente a livello microscopico, e cerca di attenuare lo sconcerto ipotizzando un nucleo con possibili masse minori come satelliti.

Il modello di Rutherford ci permette due osservazioni epistemologiche di grande rilievo: è stato concepito dopo l'acquisizione di *una nuova base sperimentale* e si fonda esclusivamente su questi stessi dati sperimentali. Ritengo che a livello didattico si dovrebbe insistere molto di più, in questo e in altri casi, sulle pratiche reali di laboratorio (sono indispensabili le fotografie degli apparati!), con lo scopo esplicito di dimostrare che la scienza quasi sempre non è fatta da spiriti angelici, nutriti di puro pensiero matematico, ma da uomini che lavorano con le mani e con i sensi oltre che con il cervello. Si ricordi, a proposito dei sensi, che Rutherford, Geiger e Marsden conteggiavano le scintillazioni delle particelle alfa su schermi di solfuro di zinco *guardando* lo schermo attraverso un oculare.

Bohr, Lewis e il legame chimico

I due soggiorni inglesi in cui Niels Bohr maturò il primo modello quantistico sono emblematici della rilevanza dei rapporti umani, e degli stili di ricerca, anche quando si tratta di persone sicuramente fuori del comune. La prima scelta di Bohr fu per Cambridge, dove Thomson dirigeva il Cavendish Laboratory, ma fra i due scienziati non si stabilì nessun rapporto reale, in quanto Thomson era e rimase impermeabile alla teoria dei quanti. Bohr quindi si trasferì a Manchester, il regno di Rutherford. Qui il ventottenne fisico danese portò a compimento la trilogia di articoli che apparve sulle pagine del *Philosophical Magazine* nel 1913.

Il primo articolo era radicalmente innovativo. Bohr introdusse *ad hoc* la quantizzazione del momento angolare degli elettroni circolanti intorno al nucleo. A partire da questa procedura (che ha come giustificazione esclusivamente l'efficacia fisico-matematica) e dalle costanti fondamentali Bohr calcola il raggio dell'atomo di idrogeno. Si tratta del primo calcolo di una grandezza microscopica. Questo successo è accresciuto e amplificato dal calcolo praticamente esatto della costante di Rydberg, e quindi delle righe dello spettro dell'atomo di idrogeno. Il secondo articolo riguarda gli atomi polielettronici, ed è particolarmente interessante dal nostro punto di vista perché le configurazioni elettroniche calcolate sono poi 'aggiustate' in base alle proprietà chimiche degli elementi. Bohr precisa le condizioni poste per deter-

minare la stabilità dei sistemi, ma come ammette dopo dieci pagine di calcoli tutto questo "in molti casi non è sufficiente a stabilire completamente la costituzione del sistema", per cui si deve far ricorso alla "conoscenza delle proprietà degli elementi corrispondenti". Per il litio i calcoli darebbero come configurazione più stabile 3 elettroni sulla stessa orbita, ma saggiamente Bohr guarda al sistema periodico e afferma che la configurazione deve essere di due elettroni interni e di un solo elettrone esterno. Del terzo articolo, dedicato a sistemi con più di un nucleo, vale la pena di sottolineare che il legame chimico è dato da un numero variabile di elettroni, e che per molti aspetti è inconclusivo. Infatti qui le difficoltà del modello si moltiplicano e il suo aspetto 'obbligato', cioè fisico-matematico, ci appare più evidente. In una decina di pagine di argomentazioni e di calcoli Bohr ricava che H_2 è stabile (ed è un risultato magnifico) e che H_2^- è più stabile dei due atomi di idrogeno e dell' elettrone separati, mentre H_2^+ è instabile rispetto ai due nuclei e all'elettrone separati. Il giovane danese non tralascia di mettere in rilievo la difficoltà di accettare gli esiti del calcolo, in quanto l'esistenza di H_2^+ era sperimentalmente accertata nei 'raggi positivi' di Thomson, mentre di H_2^- non vi era traccia.

Fra le diverse proposte dei primi decenni del '900 l'elettrone trova la sua giusta connessione con il legame chimico solo nel modello che Gilbert Newton Lewis propose nel 1916. Con il passare degli anni la mia stima per questo modello si è trasformata in ammirazione, in quanto esso è argomentato su un terreno in cui l'epistemologia chimica diventa militante, indifferente alla nuova moda quantistica. L'epistemologia chimica viene impegnata piuttosto per esplorare tutte le possibilità aperte dall'interpretazione a livello elettronico del sistema periodico, già avanzata da Abegg nel 1904, e concepita nello stesso periodo anche da Lewis (ma da lui non pubblicata).

Si tratta di un modello assiomatico (Tabella 1), in cui i postulati guidano la *formulazione di regole*, e non l'*esecuzione di calcoli*. Postulati e regole portano a molti risultati di grande significato, sia sul piano della struttura, sia su quello della reattività (ad esempio, delle molecole con elettroni che noi diremmo 'spaiati!').

Tabella 1
I sei postulati di Lewis, 1916

	Tema del Postulato				
	Struttura elettronica	Proprietà della struttura elettronica	Proprietà degli elettroni	Le forze	Intenzioni conoscitive di Lewis
<1>	Nocciolo	Inalterabile nel nocciolo			Spiegano il mutamento chimico
<2>	Guscio	Variabile nel guscio			
<3>			Parità		Spiegano le proprietà degli atomi e delle molecole
<4>		Comprenetabilità			
<5>			Mobilità		
<6>				Forze modificate	Costituisce lo scarto epistemologico

Il risultato più importante, fertilissimo, è che il legame chimico è dovuto ad una coppia di elettroni. La particolare stabilità che Lewis attribuisce al 'doppietto' elettronico anticipa di un lustro la scoperta dello spin elettronico, e di un decennio il principio di esclusione di Pauli che portò ad assegnare non più di due elettroni ad una funzione caratterizzata da un dato insieme di numeri quantici.

Il modello è statico, e da questo punto di vista si differenzia totalmente dai modelli che abbiamo visto finora, con l'eccezione delle configurazioni di 'elettroni' calcolate da Kelvin. Ma ancora un altro risultato va enfatizzato. L'accoppiamento degli elettroni giustifica la configurazione tetraedrica dei legami dell'atomo di carbonio, con un elegante passaggio dagli otto elettroni sui vertici di un cubo, a quattro coppie di elettroni disposte opportunamente sugli spigoli. Con questa mossa sulla scacchiera conoscitiva Lewis recupera l'intera, immensa tradizione strutturalista e stereochimica della chimica organica. Lasciatemelo dire: una mossa da Maestro.

La reattività organica e la nascita della chimica fisica organica

È negli anni fra il 1924 e il 1926 che va posta l'origine di alcuni modi di pensare la reattività in chimica organica, modi che diventeranno fondamentali nella chimica organica fisica. Il processo di formazione di questi concetti fu accelerato da una dura polemica che vide R. Robinson fronteggiare gli attacchi di un Ingold petulante e impreciso. Dopo che Robinson ebbe descritto gli effetti di mobilità elettronica, assegnando loro anche le 'freccie' che tuttora li caratterizzano, Ingold con un voltafaccia improvviso si impadronì della teoria, e a partire dal 1926 se ne fece paladino.

Episodi di storia della chimica del novecento

L'incontro, o meglio lo scontro, di Ingold con le teorie elettroniche della valenza avvenne sul permanente problema della reattività del benzene, un problema su cui fin dalle proposte geniali di Kekulé si cimentava l'acume e la cultura di tutti i chimici. Fra il 1924 e il 1925, nel corso di diciotto mesi, Ingold presentò alla Chemical Society 14 lunghi lavori sperimentali, ma proprio davanti a questo supremo 'tribunale' professionale le sue opinioni teoriche si trovarono sempre davanti ad uno sbarramento di dure obiezioni da parte di Arthur Lapworth e di Robert Robinson.

Ingold fece anche ricerche sperimentali esplicitamente indirizzate a confutare le teorie 'polari' - per altro non identiche - dei due scienziati, e annunciò l'ottenimento di reazioni di addizione, fra il nitrosobenzene e certi composti insaturi, reazioni che dovevano contraddire le loro previsioni. Lapworth tuttavia dimostrò subito che i prodotti della reazione non erano stati identificati correttamente da Ingold. Si avviò così una sfida che sfociò in vero e proprio odio. Nel maggio 1925 Ingold affermò che la nitratura di certe benzilammine non seguivano le regole proposte da Lapworth e Robinson. Questa volta Robinson ammise l'impossibilità di spiegare le reazioni sulla base della propria teoria; imbarazzato e incredulo si mise al lavoro al bancone, e nel gennaio 1926 poté annunciare che i risultati presentati da Ingold erano completamente opposti alla realtà sperimentale. Un vero trionfo che però in quegli stessi mesi doveva assumere un sapore amarissimo per il vincitore.

Robinson, che era già allora un nome celebre nel campo della chimica delle sostanze naturali, stava portando a compimento una lunga riflessione sull'influenza della polarizzazione dei legami nei meccanismi delle reazioni organiche. In due articoli, consegnati al *Journal of the Chemical Society* il 6 aprile e il 13 maggio 1925, Robinson offriva alla comunità scientifica diversi contributi fondamentali, destinati a rimanere nel patrimonio chimico di teorie e di notazioni fino ai giorni nostri. Nella prima di queste due memorie, è discussa la particolare stabilità di certi gruppi di elettroni, fra cui "il paio o doppietto, l'ottetto", e sostenne che "il possesso di simili gruppi conferisce stabilità chimica". Qui Robinson giunge ad una conclusione importante:

"Naturalmente queste sono le caratteristiche principali dei sistemi benzenoidi, e qui la spiegazione è ovviamente che sei elettroni sono capaci di formare un gruppo che si oppone alla disgregazione, e che può essere chiamato *sestetto aromatico*".[9] (Armit e Robinson, 1925).

Il corsivo è nel testo originale. Per costringere il lettore ad una specifica attenzione iconografica Robinson inserisce *nel testo* alcune formule, fra cui quelle di Figura 1:

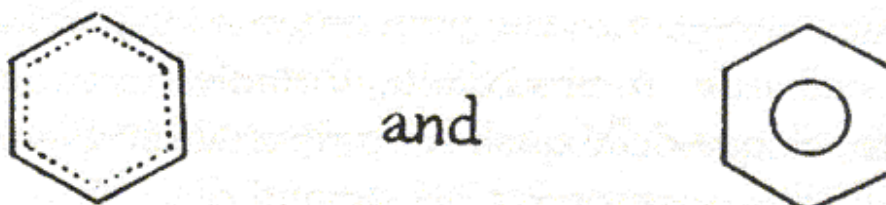


Figura 1 Il 'sestetto' elettronico del benzene (Armit e Robinson, 1925)

L'associazione stabile di sei elettroni nel benzene rende conto anche del "carattere *aromatico* della sostanza"; il corsivo del testo originale segna il battesimo del sestetto aromatico, divenuto nei decenni insostituibile nel pensiero dei chimici organici. Il 18 giugno 1925, davanti alla Chemical Society, Robinson propone ancora due novità. La prima riguarda la notazione grafica, dove in alcuni casi compaiono i segni delle cariche sui diversi atomi interessati al trasferimento di elettroni; le cariche comunque non vanno intese con valori 'interi': "l'ossigeno acquista una carica negativa minore o una carica effettiva negativa". La seconda innovazione è cardinale, infatti introduce nell'ambito della teoria elettronica un "effetto polare generale". Esso è dovuto a "spostamenti elettronici che non coinvolgono cambiamenti di covalenza [...] possono essere continui ma in diminuzione lungo una catena [...] e saranno propagati da induzione (*induction*) elettrostatica".[10] Si tratta dell'*effetto induttivo*, uno strumento interpretativo fondamentale della mobilità elettronica, che si aggiunge agli altri ben definiti da Robinson, quali lo spostamento di elettroni lungo doppi legami e la partecipazione dei *lone-pairs* a questi spostamenti. Nell'articolo che stiamo considerando gli Autori assegnano come notazione una *freccia* lungo il legame interessato (vedi Figura 2). Il simbolo apparterrà da allora in poi alla comunicazione iconica dei chimici.

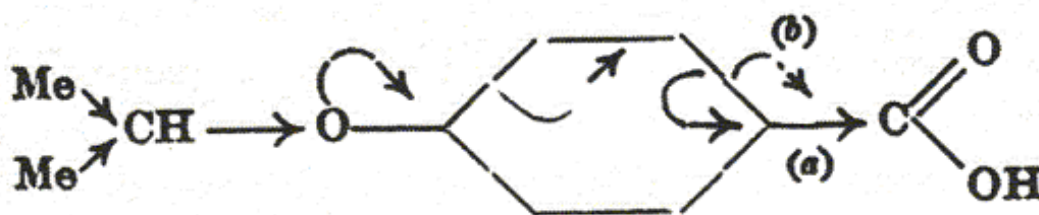


Figura 2 Effetto induttivo e mobilità elettronica (Allan, Oxford, Robinson, e Smith, 1925)

Con questo si conclude la fase creativa di Robinson nel campo delle teorie elettroniche, e così si chiude anche l'aspetto positivo, costruttivo della disputa sulla sostituzione benzenica. Si apre invece una pagina oscura, che peserà non poco, e da molti punti di vista, sul futuro dell'antagonista di Robinson. Ingold assistette alla presentazione della teoria elettronica nella seduta del 18 giugno 1925 alla Burlington House, e si complimentò con Robinson per la plausibilità dei suoi ragionamenti.

Si è già accennato che nel gennaio del 1926 Robinson comunicò trionfante alla Chemical Society che i dati sulla nitratura delle benzilammine su cui Ingold aveva basato il suo ultimo attacco erano – semplicemente – sbagliati: Ingold aveva sintetizzato un para-derivato e non un meta-derivato! La data di questo 'trionfo' è importante, perché il 10 febbraio successivo Ingold fece pervenire al *Journal of the Chemical Society* un articolo in cui *faceva propria* l'intera teoria di Robinson. Forse più che di una conversione sarebbe meglio parlare di una 'annessione', perché da allora in poi Ingold fu il principale alfiere della teoria elettronica in chimica organica, ed iniziò un'opera continua e accurata per cancellare ogni traccia delle origini 'Robinsoniane' della teoria stessa.

Nella possibilità di comunicazione con la comunità internazionale dei chimici Ingold aveva nei confronti di Robinson un vantaggio formidabile, non solo per le sue superiori capacità nel maneggiare i dati che in numero crescente provenivano dalle misure chimico-fisiche, ma anche dal fatto che fra il 1924 il 1928 collaborò agli *Annual Reports*, con resoconti della letteratura corrente, magistrali per chiarezza critica, capacità sintetica e ricchezza di idee. Ma la visibilità del maestro inglese nei confronti della nuova teoria non fu certo dovuta soltanto a capacità 'letterarie'.

Prima a Leeds, e dal 1930 in poi al University College di Londra, Ingold seppe arricchire le sue ricerche con misure di momenti di dipolo, di paracoro, di calori di reazione, di rifrazione molare, di spettroscopia infrarossa. Fra il 1926 e il 1934 dalla sua scuola, con un totale di 46 colleghi e collaboratori, uscirono 178 pubblicazioni, di cui 110 firmate da Ingold stesso. La data del 1934 può essere presa effettivamente come punto di arrivo del nostro breve resoconto perché allora Ingold pubblicò sulle *Chemical Reviews* i *Principles of an Electronic Theory of Organic Reactions*, un lungo saggio che per molto tempo sarà il vangelo degli adepti della nuova disciplina. Negli anni 1930 Ingold e il suo *partner* Edward Hughes studiarono mediante tecniche cinetiche i meccanismi di reazione, formulando la tipologia delle sostituzioni nucleofile ed elettrofile. Il contributo complessivo di Ingold è di livello talmente alto da rendere (quasi) incomprensibile il suo accanimento contro qualsiasi avversario, anche di poco conto, e nel cancellare ogni traccia di Robinson nel passato della disciplina. Un aspetto di grande rilievo epistemologico dell'impresa conoscitiva condotta da Robinson e da Ingold è che essa si realizzò negli stessi anni in cui nasceva e fioriva la meccanica ondulatoria. La *totale indipendenza* delle procedure conoscitive di Robinson, Ingold e Hughes dalla fisica quantistica è una delle massime testimonianze dell'autonomia epistemologica della chimica.

D'altra parte la chimica organica fisica non fu esclusivamente una creatura inglese, né si interessò della reattività organica solo dal punto di vista meccanicistico. È sufficiente ricordare il contributo dell'americano L.P. Hammett, che nel 1940 pubblicò una *Physical Organic Chemistry*, [11] il primo testo che porta questo titolo e che dà una panoramica completa della nuova disciplina. È già significativa l'indicazione dei temi trattati da Hammett nei 12 capitoli del suo testo, perché qualifica come appartenenti alla chimica organica fisica anche temi di elettrochimica (Cap. II, elettroliti) e di termodinamica (Cap. III, equilibrio ed energia di reazione). [12] Il conteggio dettagliato delle citazioni di riviste inglesi, statunitensi e tedesche è di qualche interesse, perché chiarisce come, ancor prima del consolidarsi dell'emigrazione forzata dei ricercatori dall'Europa agli Stati Uniti, [13] la chimica americana stesse crescendo impetuosamente in quantità e qualità. Nei quattro capitoli dal IV al VII è evidente la supremazia dei contributi apparsi sulle riviste inglesi, nell'VIII inglesi e americani 'pareggiano', in sei altri capitoli primeggiano i ricercatori statunitensi, mentre su un solo tema, gli elettroliti del capitolo II, gli articoli tedeschi sono i più citati. Nei vari capitoli le differenze quantitative fra i contributi delle diverse comunità nazionali sono così accentuate da risultare una traccia storica preziosa. Mentre su un piano complessivo la chimica organica fisica tedesca dà un apporto non secondario alla presentazione di Hammett, la debolezza della produzione scientifica della Germania è palese in sei capitoli su dodici. Questo indica una

situazione di crisi della più forte comunità chimica dell'epoca, molto di più di quanto indichi la cifra totale dei contributi in lingua tedesca citati da Hammett. Però un discorso in parte analogo potrebbe essere fatto per la comunità britannica, sostanzialmente assente nelle tematiche dei primi tre capitoli. Taccio sulla sostanziale assenza degli italiani.

La trasformazione del laboratorio

Dopo la seconda guerra mondiale, nel corso di una generazione, sono state introdotte strumentazioni che hanno modificato profondamente le procedure sperimentali del laboratorio di chimica organica. Non solo l'analisi elementare è stata automatizzata, ma molte e diverse strumentazioni hanno grandemente semplificato il compito di determinare la struttura dei composti. IR, UV, NMR, cromatografie, GC-MS hanno spossessato il chimico organico di una parte cospicua della sua professionalità, cambiando i cardini stessi della sua affermazione all'interno della comunità scientifica.

È un fatto accertato che il coinvolgimento degli Stati Uniti nella seconda guerra mondiale accelerò grandemente la messa a punto di strumenti per il laboratorio chimico. Nello sviluppo della spettroscopia molecolare nella zona dell'ultravioletto-visibile ebbe un ruolo fondamentale il Beckman DU. In questo caso come in altri casi è certo che la progettazione dello strumento precedette l'attacco di Pearl Harbour, infatti già entro la fine del 1941 furono consegnati 18 spettrofotometri DU, al prezzo di 723 \$ ciascuno. Uno dei problemi di interesse militare a cui fu ampiamente applicato il Beckman DU fu quello del controllo della presenza dei richiesti additivi alimentari nelle razioni per i soldati. Con semplici alterazioni, 'cosmetiche', lo strumento rimane in produzione fino al 1975, per un totale di oltre 35.000 esemplari venduti. Chi scrive utilizzò ancora negli 1960 un Beckman DU, giunto nel laboratorio di chimica fisica di Torino con il Piano Marshall.

La spettroscopia nell'infrarosso fu utilizzata inizialmente come strumento analitico nell'industria petrolchimica. Il primo Perkin-Elmer Model 12A fu consegnato nel 1944; fino al 1947 ne sarebbero stati prodotti oltre 500. La Perkin-Elmer mise in commercio il PE Model 21 a doppio raggio nel 1950, corredato di un registratore automatico, e nel 1964 N. Colthup pubblicò la sua *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, un testo che riportava gli spettri infrarossi di centinaia di sostanze organiche, e le 'carte' inventate da lui stesso all'American Cyanamid. Per molto tempo il testo di Colthup fu una specie di Bibbia per tutti coloro che lavoravano nel campo delle applicazioni della spettroscopia infrarossa a problemi di interesse chimico.

Lo sviluppo della spettrometria di massa seguì un percorso più complesso di quello delle spettroscopie IR e UV-Visibile. Da una parte questo tipo di strumentazione fu utilizzata per controllare in tempo reale il funzionamento di reattori, di impianti di cracking, di torri di distillazione. Dall'altra si costruirono intere batterie di grandi spettrometri di massa (chiamati *calutrons*) a scopo preparativo per isolare in quantità macroscopiche l'isotopo 235 dell'uranio. A Oak Ridge furono impiegati due gruppi di *calutrons* per produrre uranio 'fissile', cioè con la purezza isotopica superiore al 90% necessaria per la costruzione di bombe atomiche. La prima batteria di alfa *calutrons* arricchiva l'uranio proveniente dagli impianti di diffusione con una concentrazione dell'8.0% di U-235, e lo portava ad una concentrazione fra il 12 e il 20% di U-235. La seconda batteria di beta *calutrons* prendeva il prodotto alfa e lo arricchiva fino al 90% di U-235. Questo tipo di processo di arricchimento fu dismesso non appena l'impianto di diffusione gassosa fu in grado di raggiungere la 'purezza'[14] necessaria per l'uso bellico. In ogni caso l'uranio ottenuto con i *calutrons* entrò a far parte della carica nucleare di Little Boy, la bomba atomica sganciata su Hiroshima il 6 agosto 1945. Malgrado la diffusione della tecnica le maggiori innovazioni nella spettrometria di massa si realizzarono nel dopoguerra.

Nell'aprile 1946, il fisico William Stephens presentò le basi teoriche di un *time-of-flight mass spectrometer* (TOFMS). Il progetto di uno strumento in grado di operare effettivamente fu abbastanza laborioso, e finalmente nel novembre 1951, S.A. Goudsmit pubblicò spettri degli isotopi dello xeno che dimostravano un'accuratezza straordinaria. La produzione commerciale dovette attendere ancora una riprogettazione, e solo nel dicembre 1955 sulla *Review of Scientific Instruments* fu pubblicato un progetto di strumento TOFMS lineare. Finalmente nel settembre del 1958, alla prima Conferenza Internazionale di Spettrometria di Massa tenuta a Londra, la Bendix presentò lo strumento, con un opportuno accessorio che permetteva l'uso di campioni solidi. Come si vede fu necessaria una dozzina di anni per risolvere i problemi tecnici del TOFMS, e - contestualmente - per preparare un mercato adeguato. Accenno soltanto al fatto che l'accoppiamento fra gas cromatografia e spettrometria di massa, che ora ci pare assolutamente 'naturale', divenne realtà solo a metà degli anni 1960. Nel 1964 viene progettato e costruito il primo sistema GC/MS di successo ad opera di Ragnar Ryhage del Karolinska Institute, e nel 1966 lo strumento di Ryhage è commercializzato dalla svedese LKB-Producter AB.

Veramente affascinante è la storia dello sviluppo di una strumentazione in grado di registrare le variazioni della risonanza magnetica nucleare (NMR) in funzione dei 'dintorni chimici' dei nuclei. Una parte cospicua di questo fascino è data dal fatto che la fenomenologia NMR è stata studiata dai fisici e dai chimici con esiti epistemologici del tutto diversi, deludenti (nell'immediato) per i primi, entusiasmanti (nel lungo periodo) per i secondi. La vicenda dell'NMR inizia nel 1924, quando il fisico teorico tedesco W. Pauli deduce dalla struttura iperfine degli spettri atomici che i nuclei atomici debbano possedere un *Kernspin*, uno spin nucleare. Il passo ulteriore viene compiuto da Otto Stern nel 1933, che con il suo metodo dei raggi molecolari conferma la predizione di Pauli misurando il momento magnetico del proto-

ne.[15] Successivamente negli Stati Uniti Isidor Isaac Rabi associa ai raggi molecolari una nuova tecnica di 'risonanza'. Dal 1937 egli utilizza frequenze dell'ordine delle onde radio per mutare l'orientamento dello spin nucleare; variando la frequenza può misurare le energie coinvolte in queste transizioni e ottenere i primi 'spettri di risonanza'. Ancora negli Stati Uniti poco dopo la fine della guerra due gruppi di fisici, diretti da Edward Purcell, di Harvard e da Felix Bloch di Stanford, sviluppano un metodo per osservare la risonanza magnetica dei nuclei in sostanze allo stato liquido o solido, in particolare per studiare la risonanza del protone. Nel 1945, nel giro di tre settimane l'uno dall'altro Purcell e Bloch raggiunsero il loro intento, i risultati pubblicati nel 1946 li avviarono verso il Nobel per la fisica nel 1952.

La questione dello spin nucleare doveva sembrare di preminente importanza perché il Nobel per la fisica era già stato assegnato a Stern nel 1943 e a Rabi nel 1944. La ricerca dei fisici si orientò verso la determinazione sempre più accurata dello spin nucleare del protone e di altri nuclei, però presto emerse un fenomeno piuttosto fastidioso per questi ricercatori, perché nuclei identici davano risonanze diverse se il loro 'intorno' elettronico era diverso. I fisici chiamarono questo effetto *chemical shift*, 'spostamento chimico', e così 'spostarono' il fenomeno verso la disciplina che più aveva a che fare con gli elettroni negli atomi e nelle molecole. I fisici avevano ben ragione, perché risultò che il riferimento migliore per calcolare un *chemical shift* è *relativo* alla risonanza del nucleo di interesse in un composto scelto in modo opportuno. Ma lo 'spostamento' verso la chimica non era finito. Nel 1950 fu scoperto un ulteriore fenomeno: a seconda dell'orientamento di una molecola rispetto al campo magnetico venivano osservate delle variazioni delle frequenze di risonanza; il tensore che descriveva l'effetto fu chiamato *chemical shielding*, essendo dipendente dalla struttura molecolare della sostanza in esame. Nel 1951 il gruppo di Purcell pubblicò uno spettro di risonanza dell'alcool etilico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, in cui comparivano tre picchi che per posizione e intensità potevano essere correlati ai tre 'tipi' di atomi di idrogeno presenti nella molecola. Ce n'era abbastanza per suscitare l'interesse dei chimici e dopo qualche anno questo interesse cominciò a diffondersi concretamente – cioè nei laboratori – ad opera dei fratelli Varian e di William Hansen, uno dei collaboratori di Bloch nelle pionieristiche ricerche del 1945.

Russell Varian era un fisico e il fratello Sigurd Varian un ingegnere. Poco prima dello scoppio della seconda guerra mondiale i due fratelli avevano progettato e costruito il klystron, un tubo a vuoto, a emissione termoelettronica, che amplifica o genera onde elettromagnetiche ad altissima frequenza, nella zona delle microonde. Il klystron fu un componente essenziale nella costruzione dei radar di piccole dimensioni che permisero ai piloti della RAF di individuare i bombardieri notturni della Luftwaffe nella battaglia di Inghilterra. Russell e Sigurd Varian e William Hansen fondarono il 20 aprile 1948 la Varian Associates, con la prospettiva di commercializzare il klystron per scopi civili e militari e di costruire apparecchi NMR (la sigla stessa si deve alla Varian). Preveggenza, coraggio imprenditoriale, competenza scientifica e tecnologica furono le doti di questo gruppo, che per diversi anni alimentò con i profitti del klystron una linea di ricerca su strumenti che erano ancora di avanguardia nei centri di eccellenza della ricerca fisica. Il primo spettrometro NMR ad essere venduto fu consegnato nel 1952 ad una impresa petrolifera texana, la Humble Oil. Ancora nel 1958 il modello HR-60 era di dimensioni e costo non accessibile ad un normale laboratorio chimico, però gli uomini della Varian avevano pensato giustamente che il vero mercato per l'NMR era formato proprio dai laboratori 'normali', e nel 1957 avevano avviato il progetto di uno spettrometro che sarebbe stato in grado di individuare *solo* i segnali provenienti dai protoni, ma con le stesse prestazioni dell'HR-60. Il nuovo modello, delle dimensioni di un paio di scrivanie, fu chiamato A-60 (A per *analytical*), fu presentato nel 1961 e venduto con il corredo di un catalogo che riportava gli spettri NMR di 700 sostanze. Nel primo anno di vita furono venduti 120 esemplari dell'A-60, con una produzione complessiva di oltre 1000 strumenti. L'NMR era finalmente entrato nei laboratori chimici.

A metà degli anni 1960 la trasformazione del laboratorio era ormai compiuta negli Stati Uniti, e si era realizzata anche in Europa laddove i fondi destinati alla ricerca lo avevano permesso. Dieci anni prima, un grande protagonista della sintesi organica del Novecento salutava con grande favore l'invasione della strumentazione chimico-fisica nei laboratori di chimica organica. Nel 1956 Robert Woodward scriveva: "Nessun altro mezzo ha avuto un impatto sulla chimica organica più drammatico di quello delle misurazioni nell'infrarosso". I nuovi strumenti "hanno permesso nel lavoro di sintesi organica un livello di controllo analitico e strutturale, immediato e continuo, che quindici anni prima sarebbe stato letteralmente inimmaginabile". Non si trattava solo di un benvenuto, ma anche di un invito alla comunità dei chimici: "In ogni caso, i metodi fisici, e il principio che essi dovrebbero essere usati ovunque sia possibile, sono ora parte del nostro armamentario, e non ci possiamo attendere pause negli ulteriori sviluppi in questa direzione", e con grande intuito concludeva:

"La risonanza magnetica nucleare è già ora all'orizzonte, e saremmo sorpresi se non permettesse un altro grande passo in avanti".[16]

Generalizzando, d'allora in poi il chimico organico dimostrerà la sua eccellenza operando nell'arte della sintesi, sia nel senso stretto di costruire nuove strutture molecolari o di riprodurre quelle complesse e delicate di certi prodotti naturali, sia nel senso più ampio di aprire mediante nuove reazioni la via di accesso a composti di difficile sintesi.

Nei suoi effetti professionali ed epistemologici questo processo di trasformazione è ormai concluso. Gli studen-

Episodi di storia della chimica del novecento

ti dei corsi di storia della chimica sono stupiti, e forse affascinati, quando si racconta come a partire dal 1860 venissero determinate in laboratorio le strutture dei composti organici, senza avere a disposizione una qualsiasi delle nostre spettroscopie più usuali.

Ersatz! Ovvero: prassi e ideologia dei chimici

La riproduzione di *una* sostanza naturale, od anche di una miriade di sostanze naturali, non implica il passaggio ideologico che i chimici hanno compiuto dal *fatto* sperimentale della *riproduzione*, sempre particolare, di singole sostanze alla *pretesa* della *riproducibilità* di tutte le sostanze naturali. Qualche citazione sarà sufficiente per indicare le lontane radici e l'andamento nel tempo di questo atteggiamento ideologico in favore di un *mondo sostituito*. Nel 1841 J.B.Dumas era appena giunto in possesso dei primi dati precisi sulla composizione dell'indaco, un colorante vegetale di notevole importanza economica; il contesto della citazione è un articolo scientifico pubblicato sui prestigiosi *Annales de Chimie*: “sono fatti che promettono una soluzione prossima ai problemi che si pongono sulla natura intima dell'indaco o relativamente ai processi che permetteranno di produrlo artificialmente”. La ‘natura intima’ dell'indaco sarà resa nota da Adolf Baeyer solo nel 1881, e l'immissione sul mercato dell'indaco sintetico dovrà attendere ancora quasi venti anni. Al momento della pubblicazione che ho citato Dumas era l'indiscusso caposcuola della chimica francese, e da almeno quattro anni si professava acceso anti-atomista.

Una seconda citazione può essere tratta da un discorso del ‘successore’ di Dumas come *patron* della chimica francese. Fino alla morte avvenuta nel 1907 Marcelin Berthelot si mantenne ai vertici del potere accademico, e solo intorno al 1897 cominciò ad accettare le formule di struttura che da quasi quaranta anni guidavano i chimici organici lungo i complicati percorsi che portavano a nuove sintesi. Nell'aprile del 1894, quando tenne una conferenza su “La chimica nell'anno 2000” davanti alla Camera Sindacale dei prodotti chimici di Parigi, Berthelot, che pure non aveva ancora superato i suoi dubbi sul pensiero strutturale, proclamava: “nell'anno 2000 [...] il problema dell'esistenza fondato sulla cultura del suolo sarà stato soppresso dalla chimica!”. Per il maestro francese l'unico limite alla potenza sintetica della chimica era dato dal costo dell'energia: “Il giorno in cui l'energia sarà ottenuta economicamente non si tarderà un istante a fabbricare degli alimenti, col carbonio attinto all'acido carbonico, coll'idrogeno e l'ossigeno presi dall'acqua, coll'azoto estratto dall'atmosfera”. E subito dopo aggiungeva: “*Noi facciamo già* quanto i vegetali hanno fatto sino ad ora con l'aiuto dell'energia presa dall'universo ambiente, e lo *faremo ben presto meglio, in modo più largo e perfetto che non la natura*, poiché è tale appunto la potenza della sintesi chimica”. [17] Erano i tempi del balletto *Excelsior*, che celebrava il trionfo del Progresso, e si sarebbe potuto attribuire il medesimo titolo a molte conferenze tenute dai chimici in tutta Europa; qui ho sottolineato in corsivo un'espressione utilizzata da Berthelot per due motivi: il ‘perfezionamento’ della natura è un tema ricorrente, tradizionale nel discorso sulla trasformazione ‘artificiale’ delle sostanze fin dai tempi dell'alchimia (fu un grido costante di Paracelso); a questo tema per così dire ortodosso lo scienziato francese premette un formidabile *già* del tutto propagandistico, privo di qualunque consistenza documentaria.

In realtà la chimica era in grado di produrre ‘miglioramenti’ locali, e di portarli - non senza contraddizioni - al livello della produzione materiale. La saccarina era stata sintetizzata nel 1879 da Fahlberg e Remsen. Fahlberg aveva ottenuto un brevetto nel 1884 e nello stesso anno aveva iniziato la produzione in grande del dolcificante. Nel 1902 il cartello tedesco dello zucchero da barbabietola ottenne la messa fuori legge della produzione della saccarina, se non a fini dietetici. Un rimborso di 4 milioni di marchi tacitò i produttori tedeschi, e la produzione industriale della saccarina si spostò in Svizzera e negli Stati Uniti. Ma forse l'ambito in cui più orgogliosamente i chimici ‘miglioravano’ la natura era quello del tempo necessario alla preparazione delle sostanze: le ricerche sulla catalisi si svilupparono a pieno nel volgere del secolo decimonono, spinte - come vedremo - dalla necessità di accelerare la velocità di reazione dei processi industriali. Al di là delle pretese ideologiche degli scienziati, però, la ricerca di una *sostanziale* autonomia dalla natura era una cosa seria e da prendere piuttosto seriamente, da parte degli imprenditori, non meno che da parte dei politici. Nel corso dell'Ottocento infatti si andò stabilendo una connessione particolare fra chimica, ingegneria chimica e produzione materiale, una connessione contraddistinta appunto da questo tratto: la ricerca, lo sviluppo e il controllo delle risorse non davano in nessun modo per scontato l'esistente e il noto, anche quando essi - l'esistente e il noto - erano incardinati in un presunto monopolio naturale. Negli anni 1830 il destino dello zolfo siciliano fu messo nelle mani di un sindacato francese che ne controllava la commercializzazione, ma per reazione al demenziale aumento dei prezzi si sviluppò in tutta Europa la produzione di anidride solforosa a partire dall'arrostimento delle pirite, i cui giacimenti si trovarono ovunque al centro di nuove iniziative di coltivazione. In Piemonte, ad esempio, gli Sclopis ottennero la concessione delle miniere di pirite di Brosso, vicino ad Ivrea, nel 1839, rendendosi anch'essi autonomi dalle importazioni siciliane e rinvigorendo così la loro produzione di acido solforico. L'esercizio dei monopoli ‘naturalisti’ divenne più rischioso, proprio perché essi furono l'obiettivo più visibile sull'orizzonte produttivo della grande industria chimica.

Nuove classi di sostanze

Qualche attenzione va dedicata alla biochimica negli anni 1900-1920 per un paio di motivi. Il primo è di sottolineare che il periodo non fu caratterizzato soltanto dall'intervento massiccio della fisica nel mondo del discontinuo microscopico, che fino ad allora era stato dominio esclusivo della chimica. Il secondo buon motivo è tutto interno alle

finalità conoscitive della chimica. All'inizio del Novecento la *biochimica* non era ancora riuscita ad entrare in profondità nell'analisi delle funzioni fisiologiche delle varie classi di composti di interesse biologico. Molto di ciò che si sapeva riguardava l'alimentazione. La distinzione fra proteine, zuccheri e grassi, sia pure con varie denominazioni, si era affermata fin dagli anni 1830; tutte e tre le classi erano state oggetto di intense ricerche e di vivaci polemiche, però tutto si focalizzava su un singolo aspetto del metabolismo, quello appunto della nutrizione. Molti altri stimoli erano giunti dalla chimica clinica, ma in generale senza esiti che andassero oltre l'ausilio diagnostico. Questo quadro, variopinto ma un po' chiuso in se stesso, cambia completamente all'inizio del secolo scorso, con l'affiorare di nuovi oggetti molecolari di straordinario interesse.

In effetti la biochimica del Novecento ha origine da tre campi di ricerca piuttosto lontani fra di loro. Per primi sono caratterizzati gli enzimi, come agenti del metabolismo cellulare. La scoperta dell'azione catalitica della zimasi, dovuta a Eduard Büchner risale al 1897 (lo stesso anno della 'scoperta' dell'elettrone). L'esperienza fattualmente semplice di Büchner[18] dimostrò che era possibile ottenere una fermentazione alcolica in un ambiente privo di cellule, quindi abiotico. L'ubiquità dell'azione enzimatica divenne presto evidente, anche se la natura molecolare degli enzimi rimase per molti anni misteriosa. Non necessita di commenti la relazione 'natale' fra enzimi e reattività.

Un'interazione complessa all'interno della medicina, fra pratica terapeutica e indagine patologica, porta a definire gli ormoni. La spinta più forte allo studio degli estratti delle ghiandole a secrezione interne venne dalle esperienze (anche su se stesso) di Charles Brown-Séquard sull'azione di 'ringiovanimento' degli estratti di testicoli di tori (nel 1889, Brown-Séquard aveva 72 anni). Nello stesso anno i tedeschi O. Minkowski e J. von Mering scoprirono il rapporto fra la mal-funzione del pancreas e il diabete. Nel 1894, da parte degli inglesi Sharpey-Schaffer e Oliver fu provata l'azione fisiologica di aumentare la pressione sanguigna per l'adrenalina (il nome è successivo. Nel 1901 il chimico giapponese Jokichi Takamine isolò il principio attivo di midollo delle surreni. La determinazione della struttura e la sintesi dell'adrenalina seguì negli anni 1904-1905, e Takamine vi costruì sopra una piccola fortuna. Il concetto di ormone fu definito da Ernest Starling nel 1905.

La scoperta delle vitamine è un'altra pagina straordinaria dell'efficacia del pensiero chimico in campo medico. L'aspetto straordinario è dato dal fatto che l'azione di queste sostanze deve essere individuata *in absentia*. All'inizio della storia vi sono le osservazioni di un medico olandese, Christiaan Eijkman, che nel 1897 lavorava nell'attuale Indonesia (allora colonia olandese) e riuscì a collegare una grave forma di polinevrite, chiamata beri-beri, all'alimentazione basata su riso brillato. Le successive ricerche rivolte a caratterizzare la sostanza che mancava nella dieta a base di riso brillato furono in qualche modo inconsistenti, ma altre evidenze si accumularono nei confronti di particolari e sconosciute sostanze presenti in vari alimenti (per il latte arriviamo al 1905). Nel 1912, in contributi diversi, l'inglese Gowland Hopkins e il polacco Casimir Funk descrivono compiutamente le malattie derivate da deficienze alimentari, e Funk, che lavorava in Inghilterra, propone il termine *vitamin*. Così epidemiologia e chimica affrontarono congiuntamente il problema di gravi patologie, quali il rachitismo e lo scorbuto, e giunsero a scoprire le vitamine.

Assumiamo come significative tre delle date citate, 1897 per gli enzimi, 1905 per gli ormoni, 1912 per le vitamine, vediamo come tra la fine dell'Ottocento e l'inizio del Novecento si concretano per i biochimici i termini di un ampio programma di ricerca, i cui primi risultati scientifici (ed economici) saranno ottenuti nel periodo immediatamente successivo.

La sostituzione delle sostanze: l'equivoco del cortisone

L'itinerario che portò alla scoperta del cortisone vide protagonisti scienziati di cultura chimica tedesca e di cultura chimica americana: Tadeus Reichstein, di origine polacca e docente a Basilea, e Edward Kendall, ricercatore presso la Mayo Clinic negli Stati Uniti. Lo scenario scientifico in cui in due scienziati si mossero all'inizio degli anni 1930 potrebbe essere descritto come quello di una vera e propria corsa all'oro 'molecolare'. Il valore della scoperta degli ormoni sessuali era stato immediatamente economico oltre che sociale, e nel contesto delle ricerche sugli ormoni rimanevano del tutto sconosciuti i componenti attivi secreti dalla corteccia delle ghiandole surrenaliche. Di essi si sapeva 'solo' che erano indispensabili per la vita.

Fin dalla seconda metà del secolo XIX gli scienziati impegnati nello studio delle secrezioni endocrine hanno costituito una comunità informale assai composita, e per questo piuttosto interessante. Utilizzando le denominazioni professionali a noi contemporanee vi si ritrovano biochimici, chimici organici, fisiologi, endocrinologi, clinici. Gli estratti corticosurrenalici in particolare, e la 'cortina' stessa, hanno la loro lontana origine nelle ricerche di un medico inglese di nome Thomas Addison. Nel 1855 egli pubblicò un'importante monografia in cui descriveva i sintomi di 11 pazienti colpiti da una particolare malattia di esito sempre infausto, pazienti la cui autopsia aveva rivelato gravi disordini nelle ghiandole surrenaliche. Fra i sintomi i più rilevanti erano una particolare colorazione bronzea della pelle, anemia ed una generale debolezza muscolare.[19] Nel 1930 per la prima volta vennero somministrati a malati del morbo di Addison estratti corticosurrenalici in grado di mantenerli in vita. Fu l'inizio di una corsa al riconoscimento e all'isolamento dell'ormone secreto dalle cortecce surrenaliche, battezzato 'cortina' in assonanza con l'insulina (bovina) che pochi anni prima si era dimostrata in grado di contrastare l'insufficienza cronica dei diabetici. In realtà nulla era noto

sull'attività fisiologica della 'cortina', ed anzi si poteva dubitare della sua stessa esistenza, in quanto si sapeva solo che l'organo che - forse - la produceva era indispensabile a mantenere in vita gli esseri umani e gli animali.

La risposta alle nuove opportunità sperimentali sul secreto delle surreni fu ampia, sia da parte della comunità scientifica, sia da parte dell'industria farmaceutica, senza il cui sostegno l'indagine stessa - in questo campo difficilissimo - non era concepibile. Sulla linea di partenza si schierarono quattro gruppi, tre dei quali operavano negli Stati Uniti ed uno solo in Europa. Edward C. Kendall, guidava il gruppo del laboratorio biochimico della Mayo Clinic di Rochester, Minnesota, un grande complesso ospedaliero privato che operava anche nel campo della ricerca e dell'insegnamento. Kendall era in contatto con l'impresa farmaceutica Parke Davis, e in un secondo tempo lo sarà con la più robusta Merck. Fin dall'inizio dell'indagine Kendall appuntò la sua attenzione sulla sostanza da lui denominata *Compound E* (il futuro cortisone), ma era in un certo senso una attenzione chimicamente avventata, punteggiata da numerosi suggerimenti strutturali dimostratisi poi errati. Gli altri due gruppi americani operavano in laboratori dell'industria farmaceutica: J. J. Pfiffner e O. Wintersteiner lavoravano per la Squibb, G. Cartland e M. Kuizenga per la Upjohn; sia la Squibb, sia la Upjohn si ritirarono dalla corsa per l'ottenimento della cortina dopo i primi, notevoli contributi provenienti dall'Università di Basilea. In questa Università lavorava Tadeus Reichstein, uno scienziato di origine polacca che avviò la ricerca sulla cortina con un certo ritardo rispetto ai ricercatori americani; il collegamento ricerca-produzione si realizzava con la CIBA svizzera, e con la Organon, un'impresa olandese specializzata in preparati opoterapici e ormonali.

La prima fase della competizione fra Kendall e Reichstein fu vinta dal chimico svizzero, che riuscì ad isolare circa trenta composti cristallini dagli estratti delle ghiandole surrenaliche e a determinarne la struttura. Tadeus Reichstein avviò la ricerca sugli ormoni corticosurrenalici nel 1936, e subito la sua indagine fece un salto di qualità con l'utilizzo di una nuova tecnica di isolamento e separazione di aldeidi e chetoni, messa a punto e brevettata in Francia nel 1935 da A. Girard e G. Sandulescu. Con questo nuovo metodo di separazione il chimico svizzero ripercorre l'intero cammino che porta dagli estratti ai composti cristallini, e aggiunge nuove sostanze alla notevole collezione già segnalata dalle due parti dell'Atlantico. Nella collezione il campione più rilevante è quello denominato da Reichstein *Substanz F.a.*; per tutte le caratteristiche chimico-fisiche la sostanza coincide con il *Compound E* di Kendall, però per l'aspetto cruciale dell'attività fisiologica il ricercatore svizzero si trova in aperta contraddizione con i risultati della Mayo Clinic. Vi è qui un nodo epistemologico molto interessante, perché sottolinea la difficoltà di assegnare un significato fisiologico univoco agli esperimenti sugli animali, e quindi di confrontare i risultati ottenuti in laboratori diversi. La contraddizione era tanto più netta quanto più i test fisiologici impiegati in Europa e negli Stati Uniti parevano simili, e fu solo con grande riluttanza che fisiologi e biochimici si convinsero che questi test - come parecchi altri - dovevano essere correlati *in grado diverso* ad attività fisiologicamente diverse. Nel 1937 Reichstein e la sua giovane collega Marguerite Steiger compirono un vero capolavoro conoscitivo sintetizzando il desossicorticosterone (DOC) a partire da un derivato degli acidi biliari; l'attività biologica di questo 'composto modello' lo classificava fra gli ormoni corticali, tuttavia la conferma della sua presenza negli estratti del surrene venne solo nel 1938, *dopo* la sintesi al bancone. Il DOC aveva comunque già superato le prove cliniche per la cura del morbo di Addison e stava entrando in commercio sotto forma di acetato.

La ricerca continuò intensa a Basilea e a Rochester, e con una certa lentezza si venne chiarendo che i composti isolati dalla corteccia surrenalica avevano due azioni fisiologiche diverse; la prima azione era legata al metabolismo degli zuccheri, e riguardava in particolare il *Compound E*; la seconda azione interessava l'equilibrio elettrolitico del sangue, e si riscontrava per il DOC sintetizzato da Reichstein. Nel 1943 la distinzione fu chiarita inequivocabilmente da Reichstein, ma nel frattempo l'entrata in guerra aveva prodotto negli Stati Uniti un interesse verso la cortina che nulla aveva a che fare con i suoi possibili impieghi terapeutici. Alcune 'voci', probabilmente messe in giro dall'Abwehr, il controspionaggio tedesco, avevano convinto i servizi segreti americani che gli ormoni corticosurrenalici avessero un ruolo ben preciso nella medicina militare. Nel maggio 1941 si tenne una conferenza a Yale, in cui gli ufficiali americani spiegarono agli attoniti scienziati civili che i piloti della Luftwaffe potevano raggiungere grandi quote, e sopportare grandi accelerazioni, sorretti da una pozione basata su 'qualcosa' contenuto nelle ghiandole surrenali. Fu così che venne costituito un comitato che aveva come compito di fornire alle forze armate americane l'ormone miracoloso; la serietà dell'obiettivo 'cortina' si riteneva paragonabile all'isolamento e la produzione della penicillina e alla messa a punto di un agente antimalarico. Il comitato governativo per la 'cortina', cui partecipò in posizione preminente Kendall, si sciolse con un nulla di fatto nel 1944. A partire dall'ottobre 1942 le ricerche di Kendall erano state sostenute in vario modo dalla Merck, e proprio nei passi finali dell'ardua sintesi del *Compound E* l'appoggio dell'impresa farmaceutica risultò decisivo, in particolare per l'intervento di un chimico organico abilissimo come Lewis H. Sarett. Nella primavera del 1948 Sarett poteva consegnare a Kendall qualche grammo del *Compound E*, la sostanza chimica che ostinatamente il chimico della Mayo Clinic aveva ritenuto essere l'ormone miracoloso. I medici della grande clinica americana non furono minimamente interessati a provare quale fosse l'efficacia terapeutica della nuova sostanza, ma una serie di acute osservazioni cliniche ed un incontro fortuito con Kendall portò il reumatologo P. S. Hench ad usare il *Compound E*, su una donna gravemente ammalata di artrite con esiti miracolosi. Era iniziata la fulminea carriera del cortisone. Sotto questo nuovo nome la Merck commercializzò la *wonder drug*, la 'medicina miracolosa' come fu battezzata dai giornali. Sarett però aveva utilizzato nei 32 passaggi intermedi della sua sintesi diverse reazioni messe a punto e brevettate da Reichstein e da altri chimici. Su ciascuna delle reazioni e su molti composti erano stati acquisiti brevetti da Kendall e

dalla Mayo Clinic; da Sarett e dalla Merck; da Reichstein e dalla Organon; da E. Schewenk e dalla Schering; da C. Meystre, K. Miescher e dalla CIBA. In definitiva la sintesi del cortisone fu l'esito di un poderoso lavoro collettivo, mentre la scoperta delle sue proprietà antinfiammatorie fu per molti aspetti casuale.

Vale la pena di segnalare un aspetto curioso dell'intera vicenda: il cortisone non è affatto un ormone secreto dalle ghiandole surrenaliche, così come non lo è il DOC, che per altro contribuì immediatamente alla terapia del morbo di Addison. Il cortisone e il desossicorticosterone sono in effetti soltanto prodotti di catabolismo del cortisolo, l'ormone naturale che partecipa al metabolismo degli zuccheri. Quindi, mentre si cercava un vitale composto naturale da sostituire con un prodotto di sintesi, si ottennero e utilizzarono composti 'degradati' dal nostro normale metabolismo.

In Tabella 2 ho riportato gli esiti fino al 1960 della *roulette* strutturale su cui giocarono chimici e imprese farmaceutiche impegnate nel campo degli ormoni steroidei. Senza dubbio la ricerca sui corticoidi fu la più seguita e fu pure quella con gli esiti più incerti. Abbiamo comunque qui una riprova quantitativa dei tentativi dei chimici di 'perfezionare' la natura.

Tabella 2
***Roulette* strutturale. Analoghi sintetici degli ormoni steroidei (1960)[20]**

Categoria	In articoli (A)	In brevetti (P)	A + P	Commercializzati
Androgeni	124	186	310	28
Estrogeni	52	86	120	17
Progestogeni	66	96	162	15
Corticoidi	174	278	452	24
Corticoidi minerali	52	27	79	4
			1.123	88

La nascita della chimica macromolecolare

All'inizio degli anni 1920 ben poco si sapeva, oltre la composizione elementare, di materiali/sostanze naturali di enorme importanza come la cellulosa e il caucciù. L'avvio di una poderosa ricerca in questa direzione si deve interamente a Hermann Staudinger, un chimico tedesco che fino ad allora si era occupato con successo di sintesi di nuove sostanze organiche. Va subito detto che le ricerche di Staudinger incontrarono prima la diffidenza e poi l'aperta ostilità della comunità dei chimici tedeschi. I motivi erano essenzialmente epistemologici, in quanto una regola rigidamente rispettata dai chimici organici era che si potesse studiare una sostanza solo dopo averla ottenuta allo stato cristallino, essendo questa una garanzia indispensabile per la purezza della sostanza stessa. Le sostanze trattate da Staudinger erano colloidali e da esse si ottenevano campioni solo in parte cristallini, ma il chimico tedesco non era persona che si arrendesse facilmente. In un decennio di indagini, fortemente finanziato dalla grande industria chimica del suo Paese, egli fu in grado di aprire un intero orizzonte conoscitivo al centro del quale vi erano nuovi, straordinari oggetti: le macromolecole.

La teoria standard all'interno della quale veniva considerata la costituzione del caucciù e della cellulosa era la teoria micellare, secondo la quale le loro proprietà colloidali erano dovute all'aggregazione in micelle di molecole semplici, addensate in una particella colloidale a causa di valenze residue. Staudinger, per certi aspetti era un 'fondamentalista', ossia credeva nell'efficacia esplicativa assoluta della teoria della struttura in chimica organica, una teoria che lui battezzava 'di Kekulé'. Le 'valenze parziali' erano state proposte essenzialmente per spiegare la particolare reattività dei composti insaturi, ma al nostro chimico parevano pure invenzioni. Nel 1922 Staudinger ottenne un risultato sperimentale eccellente, in quanto riuscì a realizzare l'idrogenazione totale del caucciù. Le nuove molecole non potevano più essere 'tenute insieme' da valenze parziali perché non esistevano più doppi legami; i campioni idrogenati non davano più le reazioni tipiche dei doppi legami, e tuttavia mantenevano le proprietà colloidali del caucciù. L'articolo pubblicato sugli *Helvetica Chimica Acta* certifica la nascita della parola *Makromolekel*. La parola è citata una volta sola e tra virgolette, ma due anni dopo Staudinger è più sicuro, e trattando ancora della costituzione del caucciù scrive:

"Per tali particelle colloidali proponiamo il nome di macromolecole. Le particelle colloidali, così costituite, che proprio per le possibilità di legame del carbonio si presentano soprattutto nella chimica organica e nella natura organica, risultano essere l'effettiva sostanza colloidale".[21]

Episodi di storia della chimica del novecento

La battaglia culturale condotta da Staudinger ebbe il suo punto più aspro nel 1926, quando egli si trovò completamente isolato all'interno della sua comunità, ma all'inizio degli anni 1930 si verificò una svolta decisiva, anche per merito di nuove ricerche condotte oltreoceano.

Wallace Carothers era un chimico organico di provenienza accademica, entrato nei laboratori della Du Pont nel 1928. Ricercatore brillante ed elegante affrontò il problema delle sostanze polimeriche da un punto di vista diverso da quello seguito da Staudinger, giungendo a sintetizzare polimeri con alte prestazioni come il nylon, utilizzato per le calze da donna (e i paracadute) all'inizio degli anni 1940. Si deve a Carothers una prova sperimentale dell'infondatezza della teoria micellare del tutto diversa da quella offerta da Staudinger, più elegante e più generale. Dall'ipotesi micellare si dovrebbe dedurre che se due diversi polimeri $(A)_n$ e $(B)_m$, sono mescolati in soluzione o allo stato liquido, si dovrebbero instaurare due diversi equilibri:



mentre nella miscela risultante le valenze residue attive in A e in B dovrebbero portare in una certa parte al copolimero $(AB)_p$. L'esperienza fu eseguita con due distinti poliesteri; essi, pur fusi insieme, non avevano affatto dato origine all'atteso copolimero; questo, sintetizzato a parte, non risultava in nessun modo confondibile con i polimeri di partenza.

In Germania, le ricerche condotte nell'industria portarono alla produzione di massa di gomma sintetica (la Buna di cui ci ha parlato Primo Levi), ma questo episodio va trattato a parte nel contesto più ampio della sostituzione dei materiali naturali.

La sostituzione dei materiali: dall'avorio alla gomma

La marea di nuove sostanze plastiche cominciò ad alzarsi impercettibilmente in un'occasione 'ludica'. Negli Stati Uniti era stato offerto un premio di 10.000 \$ per chi avesse trovato un materiale sostitutivo dell'avorio, di cui si avvertiva grande penuria per la fabbricazione delle palle da biliardo. John Wesley Hyatt puntò a vincere il premio e, fra le varie sostanze prese in considerazione, studiò la nitrocellulosa; egli scoprì che la soluzione di canfora in etanolo era un solvente perfetto e un plastificante ideale della nitrocellulosa. Nel 1872 Hyatt mise in commercio i primi articoli di celluloidi, una soluzione solida di nitrocellulosa e canfora; malgrado l'estrema infiammabilità, l'eccellente stabilità dimensionale della celluloidi la rese insostituibile nei lavori fotografici di precisione, fin quando fu sostituita, nel secondo, dopoguerra dal triacetato di cellulosa, molto meno infiammabile.

Un secondo materiale plastico destinato a una lunghissima vita sul mercato fu ottenuto da Leo H. Baekeland, un geniale chimico belga emigrato negli Stati Uniti, che con i suoi brevetti del 1907 aprì il nuovo settore delle sostanze termoplastiche. All'inizio del nostro secolo aveva già guadagnato - come dicono gli americani - il suo primo milione di dollari cedendo a G. Eastman il brevetto di una speciale carta fotografica, e si era concesso un periodo di studio a Berlino. Di ritorno negli Stati Uniti aveva constatato che il suo paese d'adozione importava 27 milioni di chilogrammi di gomma lacca, e si era impegnato nella ricerca di un sostituto. La reazione fra fenolo e formaldeide era già stata studiata, fin da quando Baeyer aveva segnalato nel 1871 la formazione di una sostanza scura e catramosa, ma nessuno era giunto a controllarla con la maestria di Baekeland: in presenza di alcali aveva ottenuto un materiale resinoso che una volta riscaldato diventava duro, insolubile e non più fusibile. Il nuovo materiale era un ottimo isolante; immesso in stampi sotto forma di polvere dava per semplice aumento di temperatura oggetti di buona resistenza meccanica, sagomati e complicati a piacere. Come si è detto il successo della bachelite fu duraturo; al momento della morte del suo scopritore nel 1944, erano prodotte in tutto il mondo 125.000 t di resine fenoliche.

Per i consumi di massa l'inizio della sostituzione avvenne in un territorio classico, quello dell'industria tessile. Hilaire Bernigaud de Chardonnet, un discepolo di Pasteur, disciolse il dinitrato di cellulosa in alcool e etere; la soluzione, molto densa, veniva forzata attraverso una filiera in un apposito bagno, ed era così ottenuta una «seta artificiale» commerciabile. I nuovi tessuti spuntarono un certo successo perché la fibra era estremamente lucente, ma erano anche piuttosto pericolosi per l'infiammabilità intrinseca della nuova fibra. Con Chardonnet l'idea tecnica di base era formulata con chiarezza: dissolvere la cellulosa o qualche altra sostanza simile in una soluzione viscosa e trafilare in fibre. Il passo successivo fu compiuto in Inghilterra a opera di due chimici industriali, C.F. Cross e E.J. Bevan. Nel loro laboratorio privato scoprirono che la cellulosa, trattata con soda, reagisce con il solfuro di carbonio dando un composto solubile in acqua (debolmente alcalina). La soluzione sciropposa (*viscosa*) poteva dare una fibra continua se iniettata in un bagno di acido solforico e solfato di sodio (1892). Il brevetto fu ceduto a Samuel Courtauld, che avviò la produzione nel 1906; alla vigilia della prima guerra mondiale questo processo controllava l'80% del mercato della seta artificiale.

Fra i maggiori frutti della collaborazione tra Staudinger e l'industria chimica dobbiamo ricordare la produzione di massa del Buna-S (5.000 t nel 1938), un elastomero che si otteneva dalla co-polimerizzazione del butadiene e dello stirene, e che si dimostrò un buon sostituto del caucciù. L'interesse della Bayer alla ricerca sulla gomma sintetica risaliva al 1906, però il crollo dei prezzi del prodotto naturale dopo il 1910 aveva messo in ombra l'ipotesi di uno sviluppo commerciale. La situazione drammatica dei rifornimenti durante la prima guerra mondiale aveva permesso la

produzione di 2.350 t di gomma metile, derivata dalla polimerizzazione di 2,3-dimetilbutadiene. Il progresso fra questa situazione e quella nella seconda guerra mondiale può essere visto (oltre che nella qualità del prodotto) nei *tempi* di polimerizzazione. Per la gomma metile erano necessari da 3 a 5 *mesi* per la polimerizzazione al 97% di una carica; nel primo dopoguerra l'impiego del butadiene e del sodio come catalizzatore fece scendere i tempi a due *settimane*. Il passo decisivo avvenne nel 1927 quando alla Bayer (allora 'inclusa' nell' IG Farben) venne messa a punto la nuova tecnologia della polimerizzazione in emulsione; durante la seconda guerra mondiale la reazione richiedeva solo più 30 *ore* negli impianti tedeschi di Schkopau, e appena 14 negli Stati Uniti. Qui, oltre Atlantico, la situazione delle applicazioni della chimica macromolecolare era piuttosto diversa da quella tedesca.

Le ricerche sviluppate da W.H. Carothers per conto della Du Pont, condotte in un laboratorio industriale, risultarono più specializzate. Ne derivarono due prodotti di qualità; nel 1931 Carothers sintetizzò un elastomero derivato dal cloroprene; esso fu commercializzato come gomma per usi speciali (neoprene) nel 1935, anno in cui il chimico della Du Pont brevettò una serie di nuovi polimeri poliamidici. La produzione del nylon 66 iniziò nel 1938, dopo quattro anni di lavoro di sviluppo, costato alla Du Pont 27 milioni di dollari. Malgrado questi successi (o forse proprio per questi!) al momento dell'invasione giapponese delle Indie olandesi gli Stati Uniti non possedevano conoscenze 'indigene' atte a sopperire ai mancati rifornimenti di caucciù; la produzione a scopi militari di gomma sintetica fu quindi alimentata con i brevetti del Buna-S. Al termine della guerra la produzione mondiale di Buna-S era di 756.000 t all'anno, quella di neoprene di 45.000 t.

Manca qualcosa? PVC, polietilene, polipropilene ...

Già le vicende del Buna-S e del nylon ci hanno messo sull'avviso che lunghi tempi di ricerca e sviluppo, e fortissimi investimenti, erano divenuti componenti essenziali delle innovazioni legate ai nuovi materiali. Prima di fare qualche osservazione a questo proposito ci soffermeremo ancora su tre 'casi': PVC, polietilene e polipropilene.

La prima sintesi del cloruro di vinile risale alle ricerche giovanili di H. Regnault, condotte nel 1835 nel laboratorio di Liebig. Le proprietà di polimerizzazione di questa sostanza rimasero incontrollabili fino agli anni 1912-1913, quando la Höchst prese una serie di brevetti che puntavano alla polimerizzazione fotochimica del cloruro di vinile; il polivinilcloruro così ottenuto risultava però intrattabile: instabile alla luce, difficile da lavorare, e liberava acido cloridrico se riscaldato. Fu nei laboratori dell'IG Farben che si trovò una soluzione a tutti questi problemi, al seguito dei progressi della chimica macromolecolare di Staudinger. L'avanzamento cruciale avvenne nei laboratori della BASF di Ludwigshafen (1929-31), con il trasferimento alla sintesi del PVC delle conoscenze acquisite nella polimerizzazione in emulsione del Buna-S. La commercializzazione iniziata nel 1933 poteva avviarsi anche per l'intensa ricerca condotta dal cartello chimico tedesco sui plastificanti del PVC, che lo trasformavano in un materiale adatto agli usi più svariati. Troviamo nel caso del PVC, allo stato nascente, la valorizzazione di un singolo materiale che con opportune manipolazioni chimiche dà origine ad una intera famiglia, in sé illimitata, di nuovi materiali.

Del tutto diverso fu il contesto scientifico e tecnologico in cui fu scoperto il polietilene. Alla vigilia della fondazione (1926) della ICI, l'oligopolio chimico inglese, nell'Alkali Division aveva iniziato a lavorare un giovane chimico, R.O. Gibson, specialista delle tecniche di sintesi ad altissime pressioni. Nato dall'interesse verso il processo Haber per la sintesi dell'ammoniaca, il suo studio si era rivolto allo studio delle reazioni di addizione fra etilene e altre molecole quali la benzaldeide. Nel marzo 1933 fu notato che una cera bianca ricopriva le pareti di un reattore che aveva contenuto etilene e benzaldeide ad una pressione superiore alle 1.000 atmosfere; l'analisi rivelò che era un polimero dell'etilene, però solo nel dicembre del 1935 l'etilene fu fatto reagire da solo, con l'ottenimento di 8 g di polimero. Il problema tecnologico di rendere il processo sicuro, con compressori affidabili, impegnò la ICI fino al marzo 1938, quando fu avviata la produzione su piccola scala. La prima tonnellata di materiale dimostrò che questo aveva qualità impareggiabili come isolante elettrico, e nell'agosto del 1939 iniziò la fabbricazione industriale del nuovo materiale, che fu poi quasi interamente impiegato in prodotti collegati al funzionamento operativo del radar. Finita la guerra il polietilene rischiò di scomparire dai prodotti della ICI ma i risultati delle ricerche su possibili nuove applicazioni dimostrarono che il polietilene era un materiale assai più versatile di quanto si fosse pensato - esattamente come era avvenuto con il PVC. E d'altra parte uno sviluppo imprevisto venne dalle ricerche di Karl Ziegler.

Ziegler si era occupato nel 1928 dell'attività catalitica del sodio nella preparazione del Buna, e non aveva mai abbandonato il campo dei composti metallorganici. Dal 1945 si era dedicato a ricerche sui composti organici dell'alluminio, e nel 1953 stava cercando di sintetizzare derivati tri-alcilici superiori dell'alluminio scaldando i termini inferiori con etilene, quando si imbatté in un risultato sorprendente: la dimerizzazione completa dell'etilene in butilene. Seguendo questa traccia Ziegler scoprì che il tetracloruro di titanio favoriva la formazione di alti polimeri *lineari* dell'etilene in condizioni di temperatura e pressione assai blande. La scoperta della reazione detta di *Aufbau* fu l'inizio di un vero salto di qualità nella chimica macromolecolare e nelle sue applicazioni industriali. Il nuovo processo di sintesi del polietilene fu avviato con grande successo dalla Höchst nel 1955, ma ad essere sconvolgente fu il formidabile effetto amplificatore che ebbero queste scoperte nel laboratorio milanese di Giulio Natta. Natta da tempo era in contatto con Ziegler attraverso la mediazione della Montecatini, ed estese la reazione di Ziegler al propilene, scoprendo un'intera nuova classe di polimeri, e spiegandone le eccezionali proprietà attraverso una precisa indagine strutturale.

La parte avuta da Natta nel creare una inedita classe di sostanze e di materiali va vista più da vicino. La conclusione della guerra aveva posto tutta l'Europa di fronte agli immensi problemi della ricostruzione, e fu in un clima di attesa e di impegno che avvenne l'incontro tra Natta, già allora scienziato di fama, e Pietro Giustiniani, l'imprenditore che di lì a poco sarebbe andato a dirigere la Montecatini, la maggiore industria chimica italiana. L'incontro non fu casuale, dato che i due personaggi erano figure di riferimento nei loro rispettivi campi di attività. Nell'estate del 1947 Natta e Giustiniani andarono insieme negli Stati Uniti per un lungo 'viaggio di scoperta' della grandiosa realtà industriale uscita rinvigorita dallo sforzo bellico. I due 'esploratori' constatarono che in America si stava portando a compimento una duplice trasformazione: il passaggio dal carbone al petrolio come materia prima, e l'uso massiccio nei laboratori di ricerca di strumentazioni chimico-fisiche, dalla spettroscopia nell'infrarosso, alla spettrometria di massa, alla strutturistica diffrattometrica automatizzata. Tornati in Italia Natta e Giustiniani concordarono una collaborazione sinergica e strategica fra la Montecatini e l'Istituto di Chimica industriale del Politecnico di Milano.

Natta aveva lavorato e ottenuto importanti brevetti nel campo della polimerizzazione, e si orientò decisamente verso il problema dell'ordine cristallino nei polimeri solidi. Su questo preciso orientamento di Natta pesò la sua formazione di cristallografo, però vi era in lui anche l'intuizione della profonda rilevanza scientifico-tecnologica della questione apparentemente astratta dell'ordine spaziale dei polimeri. Nel 1952 il nostro chimico partecipò con il suo assistente Piero Pino ad un convegno a Francoforte, dove ascoltò una conferenza di Karl Ziegler sulla reazione di *Aufbau* da lui recentemente scoperta. Le parole di Ziegler non colpirono nessuno, eccetto Natta che convinse Giustiniani ad invitare Ziegler a Milano. Fu qui firmato un accordo con il quale la Montecatini acquistava i diritti per lo sviluppo industriale in Italia delle scoperte di Ziegler, e Natta otteneva l'accesso agli studi del chimico tedesco, in un campo che fu – tecnicamente e legalmente – mal definito come "trasformazione delle olefine". Come conseguenza dell'accordo alcuni chimici italiani avrebbero potuto lavorare nell'Istituto di Ziegler, e così nel febbraio 1953 tre giovani ricercatori del gruppo di Natta si trasferirono in Germania.

A Milano Natta era costantemente informato sui progressi di Ziegler dai suoi allievi, e così venne subito a sapere che il chimico tedesco aveva ottenuto polietilene lineare in condizioni di temperatura e pressione blande, utilizzando il tetracloruro di titanio come catalizzatore. Natta e Piero Pino erano interessati alla sintesi di materiali elastici, così il propilene fu il monomero scelto per le ricerche 'esplorative' da condurre a Milano. L'undici marzo 1954, per 'vedere' cosa era successo, Paolo Chini eseguì un frazionamento particolare, ed isolò una polvere bianca, chiaramente cristallina e con alto punto di fusione. Il giorno dopo Paolo Corradini ottenne un diagramma di diffrazione da un campione stirato cinque volte la sua lunghezza, e il diagramma confermò un alto grado di cristallinità. La proprietà più straordinaria del nuovo polimero venne alla luce quando gli spettri di diffrazione con i raggi X furono interpretati assumendo che *tutti* gli atomi di carbonio asimmetrici della catena principale avessero la stessa configurazione sterica. Si trattava della scoperta straordinaria di *un ordine totalmente inaspettato* e completamente 'artificiale', nel senso che una simile regolarità sterica non era presentata da nessuna macromolecola naturale.

Tra il marzo 1954 e il giugno successivo tutto il laboratorio di Natta fu mobilitato con un lavoro quasi frenetico, e presto si inviarono le prime richieste di brevetti. Nel dicembre 1954 Natta presentò i principali risultati all'Accademia dei Lincei, e mandò una breve lettera alla più diffusa rivista chimica del mondo, il *Journal of the American Chemical Society*. Nel fascicolo del 20 marzo 1955 veniva proposta una struttura ad elica per il polimero; il risultato eccezionale della stereoregolarità era opportunamente sottolineato, ed era coniato un nuovo termine tecnico, destinato ad entrare a pieno titolo nel linguaggio scientifico:

"Proponiamo di designare come 'catene isotattiche' [...] le catene polimeriche che hanno una struttura così eccezionalmente regolare, contenente serie di atomi di carbonio asimmetrici con la medesima configurazione sterica".[22]

L'impatto sulla comunità internazionale fu notevolissimo, rafforzato da un continuo flusso di articoli e di brevetti provenienti dal gruppo di Milano. Sotto la guida di Natta furono pubblicati oltre 1200 articoli; egli stesso ne firmò 540, oltre a circa 500 brevetti. La Montecatini cominciò la produzione commerciale del polipropilene nel 1957. Nel 1962 la produzione mondiale del polietilene ad alta densità di Ziegler e del polipropilene di Natta raggiungeva le 250.000 t; l'anno successivo i due scienziati ricevettero congiuntamente il premio Nobel per la chimica.

Siamo ora in grado di fare un paio di osservazioni. I processi di innovazione con cui i nuovi materiali polimerici furono portati sul mercato sono stati tortuosi, punteggiati da eventi inaspettati, e spesso vissuti dalle imprese con ritmi decennali. Sono i segni vistosi di uno sconvolgimento scientifico, che metteva in discussione il concetto classico di molecola e di una rabbiosa evoluzione tecnica *coeva*, che doveva gestire nello stesso momento nuovi processi e nuovi prodotti. Un'analisi attenta e puntuale dei principali 'avanzamenti tecnici' nel periodo fino al 1955 (117 in tutto) ha dimostrato la presenza dominante di tre soli paesi, e quella rilevante di poche grandi imprese: su un totale di 51 innovazioni originate in Germania, 30 si erano realizzate all'interno dell'IG Farben; sul totale americano di 43 la Du Pont ne poteva rivendicare 12; in Inghilterra 7 innovazioni su 15 avevano avuto origine all'interno della ICI. A tutti gli altri paesi rimanevano solo 8 innovazioni.

Per quanto riguarda i tempi di trasferimento delle scoperte di laboratorio alla produzione industriale, la commercializzazione dei risultati di Ziegler e Natta appare particolarmente rapida. A questo hanno contribuito diversi

fattori: innanzi tutto le condizioni blande in cui si realizzavano le reazioni di polimerizzazione, e un generale progresso delle pratiche costruttive degli impianti chimici, ma forse il fattore essenziale è stato la flessibilità conseguita dall'industria petrolchimica nella produzione delle diverse classi di idrocarburi.

Che la fenice more

Da più di un quarto di secolo la chimica opera in una situazione estremamente contraddittoria. Le sue conquiste scientifiche hanno continuato a stimolare nuove produzioni industriali, utili o addirittura indispensabili in moltissimi campi del vivere civile. Nel contempo la sua immagine pubblica è crollata, con un diffuso ed esplicito rifiuto di tutto ciò che è 'chimico'. "Tutto è chimica!" hanno gridato i chimici e l'industria chimica, ma il loro grido di protesta è rimasto inascoltato. Per altro il crollo di immagine ha avuto i suoi gravi motivi, e in questa sezione ne illustrerò alcuni.

La devastazione dell'ambiente[23]

Hai mai visto Bormida? Ha l'acqua color del sangue raggrumato, perché porta via i rifiuti delle fabbriche di Cengio e sulle sue rive non cresce più un filo d'erba. Un'acqua più porca e avvelenata che ti mette il freddo nel midollo, specie a vederla di notte sotto la luna.

Beppe Fenoglio, Un giorno di fuoco, 1963

L'evento cruciale che portò davanti all'opinione pubblica mondiale la devastazione dell'ambiente fu la pubblicazione nel 1962 di *Silent Spring*, uno dei libri del Novecento con maggiore impatto politico. L'autrice, Rachel Carson, era una naturalista americana che aveva lavorato a lungo nel Fish and Wildlife Service degli Stati Uniti, e che nel 1951 era diventata un'autrice di bestseller con *The Sea Around Us*, un'opera splendida, più poetica che scientifica. Ma il nuovo volume, curato in quattro anni di lavoro aveva ben poco di poetico. La sua ricerca era dedicata ad una esplorazione degli effetti dei pesticidi sulla catena alimentare, e sui danni che ne derivavano per molte specie di pesci e di uccelli. Inizialmente lo scritto fu pubblicato in tre puntate sul *New Yorker*. Ancora prima che fosse a stampa la terza e ultima parte le *Chemical & Engineering News*, la rivista ufficiale dell'American Chemical Society, pubblicarono una recensione di *Silent Spring* dal titolo *Silence, Miss Carson*, di tono duro e denigratorio. La Monsanto fece circolare in 5000 copie una parodia di *Silent Spring*, intitolata *The Desolate Year*, in cui era descritto un mondo affamato e piagato dalle malattie, un mondo in cui erano stati banditi i pesticidi. La denuncia di Carson in realtà era ben documentata e per certi aspetti era assolutamente doverosa; in effetti avrebbe dovuto colpire il fatto che era una privata cittadina a mettere in luce i danni ambientali dei pesticidi e non una istituzione degli Stati Uniti. Il libro suscitò un'ampia ondata emozionale, amplificata dalla biografia militante dell'autrice e dalla sua morte per cancro, avvenuta a 57 anni nel 1964.

La portata dell'effetto di *Silent Spring* sull'opinione pubblica americana è stata paragonata a quella dell'*Uncle Tom's Cabin* di Harriet Beecher Stowe, il libro che nei dieci anni che precedettero la guerra civile alimentò potentemente nei cittadini degli Stati del Nord il disgusto verso la schiavitù. In ogni caso lo scenario sociale ed economico in cui si collocò il dibattito suscitato dall'opera di Carson era tale da permettere rotture clamorose di un equilibrio già assai precario. Nei due decenni fra le due guerre si erano levate molte voci in difesa della salute dei cittadini e dell'integrità dell'ambiente. In particolare la questione delle acque industriali e urbane era stata al centro di dibattiti, polemiche e iniziative, complessivamente inconcludenti. La guerra, e ancor più il dopoguerra con la svendita di impianti di 'emergenza', aveva rimpinguato le finanze della grande industria chimica americana, che per di più si era trovata a dominare i mercati mondiali essendo sostanzialmente distrutte le industrie europee e giapponesi. Vi erano quindi le condizioni economiche per una sterzata 'ecologista' dell'industria statunitense. Ma anche nelle imprese più attente ai problemi ambientali l'orientamento messo in pratica fu ben diverso. In una dichiarazione dell'ufficio delle pubbliche relazioni della Du Pont, rilasciata nel febbraio 1961, si leggeva: "Per quanto sia indesiderabile, l'inquinamento può essere cancellato solo abbandonando i nostri standard di vita, disperdendo la nostra popolazione, e, in effetti, restituendo la terra agli indiani".[24]

Merita almeno un cenno a parte il problema dell'impiego del DDT sollevato con forza da Rachel Carson. Va da sé che le reazioni delle imprese produttrici furono estremamente negative. La maggiore produttrice mondiale era la Montrose Chemical; nel rapporto annuale per gli azionisti si leggeva: "Malgrado il furore contro l'uso degli insetticidi, le autorità responsabili generalmente riconoscono che il DDT, opportunamente usato, è sicuro, efficace, e, per molti scopi, è l'insetticida più economico".[25] Gli stessi dirigenti che facevano appello alle 'autorità responsabili', avevano ricevuto un generoso aiuto dalla Los Angeles County, che aveva permesso il collegamento dello stabilimento con il sistema fognario della città, sistema che a sua volta scaricava tutto nell'oceano. Così per decenni grosse quantità di DDT si erano concentrate nei sedimenti dell'Oceano pacifico al largo delle coste di Los Angeles. Saltando tutti i passi intermedi si può rilevare che nel dicembre 2000 la Montrose Chemical ha concordato con una Corte federale di pagare 73 milioni

di dollari per la bonifica di 17 miglia quadrate di sedimenti inquinati da DDT.

Fra le conseguenze negative di *Silent Spring* e della successiva campagna 'verde' sono spesso esibite cifre drammatiche. Nello Sri Lanka vi furono 2,8 milioni di casi di malaria nel 1948; l'uso del DDT aveva ridotto i casi a 17 nel 1963. Nel 1964 l'irrorazione del DDT nelle zone malariche fu sospesa e il numero di casi nel 1969 salì nuovamente a 2,5 milioni. Questi dati così drammatici diventano anche un po' misteriosi se si tiene conto che, nello stesso periodo, il consumo mondiale di DDT scese da 400.000 tonnellate nel 1963 ad una cifra oscillante fra i robusti valori di 200-250.000 tonnellate nel 1971. Si direbbe che l'impiego del DDT sia stato sospeso proprio là dove ce n'era più bisogno, e che altrove (un 'altrove' vasto) si sia continuato ad usarlo. La realtà della lotta alla malaria è assai più complessa, e l'*Encyclopedia of Medical History* (1985), malgrado non sia stata scritta da ecoterroristi, propone come unica vera possibilità di prevenzione *an extended period of prosperity, peace, and economic growth*, un lungo periodo di prosperità, pace e crescita economica. La polemica comunque continua, ininterrotta, mentre un sicuro ancoraggio è dato - per ora - dall'atteggiamento prudente di diverse agenzie interessate alla questione. In un documento pubblicato nel 2003, e tuttora in rete,[26] lo statunitense Department of Health and Human Services (DHHS) confermava la pericolosità del DDT, del DDE (diclorodifenildicloroetilene) e del DDD (diclorodifenildicloroetano): "il DHHS ha stabilito che si può ragionevolmente anticipare che il DDT sia un cancerogeno umano. La International Agency for Research on Cancer ha stabilito che il DDT può probabilmente causare il cancro negli umani. La Environmental Protection Agency ha stabilito che DDT, DDE, e DDD sono probabili cancerogeni umani". Nel sito ufficiale della Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare viene sottolineato che "Il DDT viene rapidamente assorbito nell'organismo dell'uomo e degli animali; l'emivita del DDT va da un mese nel ratto a quattro anni nell'uomo. [...] I principali organi bersaglio sono il sistema nervoso e il fegato. Il DDT ha inoltre effetti negativi sui tessuti ormonali, la riproduzione, lo sviluppo fetale e il sistema immunitario".[27]

Altri 'eventi' scandalosi, deliranti contribuirono al crollo dell'immagine della chimica. Fra il 1969 e il 1970 alcuni articoli su *Science* denunciarono gli effetti devastanti delle 80.000 tonnellate di defoglianti riversate sulle foreste vietnamite dall'aviazione statunitense; il defogliante conteneva tracce di diossina, e non solo devastò le risorse naturali del Vietnam ma colpì pesantemente le popolazioni locali e gli stessi soldati americani.

Nel 1973, dopo una lunga e disperata lotta legale, condotta da un'intera povera popolazione, furono condannati a Tokio i responsabili della 'malattia' di Minamata. La 'malattia' era caratterizzata da paralisi progressiva, follia, e portava a terribili malformazioni genetiche nei neonati, ed era dovuta ad inquinamento da mercurio, riversato insieme ad altri metalli pesanti nella baia di Minamata da un'industria chimica giapponese. La malattia era stata descritta 'scientificamente' per la prima volta nel 1956, ma l'inquinamento delle acque aveva avuto inizio nel 1933 e la concentrazione del mercurio nei pesci di cui vivevano i pescatori di Minamata continuò fino al 1968. Il 'bilancio' della malattia di Minamata al 2001 era di 2.265 vittime 'certificate', fra cui 1.784 morti.

Nel 1974 (più di 30 anni fa!) veniva reso noto il primo rapporto sull'impoverimento dell'ozono atmosferico da parte dei clorofluorocarburi; il 10 luglio 1976 un impianto di pesticidi della svizzera Givaudan-La Roche, a causa di una 'disattenzione', scatenava su Seveso una nube carica di diossina; il 2 dicembre 1984 dalla ciminiera di una fabbrica di pesticidi dell'americana Union Carbide si riversavano su Bhopal 40 tonnellate di un gas tossico, il metilisocianato, colpendo non meno di 200.000 abitanti, e causando la morte di 2000 persone nelle prime 24 ore.

Governi, imprese e comunità internazionale dei chimici condividono pesanti responsabilità per aver 'trascurato' molti aspetti di sicurezza ambientale, proprio nei decenni di più rapida trasformazione ed espansione dell'industria chimica. Se è ovvio che la rete di interessi personali e collettivi che legava i chimici all'industria e ai governi trattenne le comunità scientifiche da un'azione più incisiva, è tuttavia importante notare che molte volte furono dei chimici a cercare di fermare la 'mano invisibile' dell'economia di mercato in favore della salvaguardia dell'ambiente. Il caso più rilevante fu quello già menzionato di Mario Molina e Sherwood Rowland che nel 1974 con un articolo sulla prestigiosa rivista inglese *Nature* collegarono la pervadente presenza dei composti tipo freon con la distruzione dell'ozono; la successiva ed eccessiva cautela delle istituzioni scientifiche è dimostrata emblematicamente dal fatto che l'Accademia delle Scienze di Stoccolma assegnò a questi due ricercatori il Nobel per la chimica solo nel 1995.

Quando il volto pubblico della chimica fu (quasi) irrimediabilmente sfigurato da 'eutrofizzazione', 'piogge acide', 'buco dell'ozono' - ed analoghi terrori ambientali -, l'industria chimica finalmente scoprì di dover affrontare in modo sistematico il problema del rischio chimico. Solo l'immensa tragedia di Bhopal scosse la coriacea coscienza dei dirigenti della grande industria chimica, e nel 1985 la Canadian Chemical Producers Association lanciò un programma di sicurezza degli stabilimenti e di affidabilità dei prodotti, con gravissimo ritardo rispetto un quarto di secolo di denunce. In Italia il programma fu avviato molto più tardi, nel 1994. Il *Responsible Care Program* vincola le imprese aderenti ad una serie di severi codici di autoregolamentazione su temi che vanno dal rispetto per l'ambiente, alla sicurezza sul posto di lavoro, all'informazione scientifica e tecnica per gli acquirenti dei prodotti.

Negli Stati Uniti la complessità dei codici di autoregolamentazione dell'industria si aggiunse a quella delle leggi federali, e dei regolamenti vincolanti della Environmental Protection Agency, costituita fin dal 1971. Anche l'Europa comunitaria ha cercato di adeguarsi alla crescente consapevolezza scientifica e pubblica rispetto ai problemi di

un'ecologia profonda, che tuteli la natura, il nostro corpo fisico, e il corpo sociale umano, integrati in un'unica, estesa 'natura'. (I credenti qui parlerebbero di 'salvaguardia del Creato'). Il versante 'chimico' di questa necessaria consapevolezza potrebbe essere racchiuso in un'unica cifra, risultata da un censimento del National Research Council: nel 1987 erano state usate in prodotti commerciali 53.500 sostanze chimiche diverse, di cui poco o nulla si sapeva per quanto riguardava gli effetti 'profondi' di lunga durata.[28]

Chimico \cong Cancerogeno

Quasi a contrasto con l'enorme e persino eccessivo successo del cortisone, nel 1961 furono ritirati dalle farmacie tutti i medicinali contenenti talidomide. Commercializzato fin dal 1957 questo principio attivo si era dimostrato responsabile di gravissime malformazioni in migliaia di neonati. I casi di focomelia imputabili alla tali-domide furono, in tutto il mondo, circa 15.000 di cui 10.000 con gravissime deformità, con una concentrazione di 6.000 casi in Germania. Si valuta che molti bambini deformati non siano sopravvissuti, in numero analogo ai casi più gravi. Le 'responsabilità' di una simile tragedia collettiva sono ampiamente distribuite, a partire dalla impresa tedesca che commercializzò la talidomide. La Chemie Grunenthal, pur avvisata da rapporti medici interni piuttosto negativi, commercializzò in varie forme medicinali contenenti talidomide fra il novembre 1956 e l'ottobre 1957. La Chemie Grünenthal combinò la talidomide con composti attivi (aspirina, fenacetina, chinino, ecc.), così che i 'consumatori' tedeschi potessero curare con il nuovo sedativo disturbi come raffreddore, tosse, influenza, nervosismo, nevralgie, emicrania e asma. Con l'ampliarsi dell'uso, come sedativo e contro la nausea delle gestanti, cominciarono ad essere noti 'effetti collaterali' negativi, in particolare nevriti e malformazioni nei neonati. Ma la campagna pubblicitaria della Chemie Grünenthal fu martellante, sia sui medici sia sui farmacisti. Il successo presso i medici fu tale che altre imprese farmaceutiche chiesero e ottennero la licenza per la produzione di medicinali con talidomide. I rapporti sfavorevoli e preoccupati dei medici crebbero di numero nel 1959 e 1960, con un costante atteggiamento negativo da parte dell'impresa produttrice - cosa 'comprensibile' in termini di profitto, dato che nel maggio 1960 quasi metà del fatturato era collegato a prodotti con talidomide. Fu solo nel novembre 1961, ad un congresso di pediatria, che si cominciò a connettere l'uso della talidomide con la crescita esplosiva dei casi di focomelia. Anche di fronte a queste nuove prove la Chemie Grünenthal si rifiutò di ritirare il prodotto, ma l'edizione domenicale del diffusissimo giornale conservatore *Welt* ruppe il muro di silenzio. Il 26 novembre 1961 la *Welt am Sonntag* pubblicava un articolo dal titolo: "Malformazioni causate da pillole - allarmante sospetto di un medico nei confronti di un farmaco distribuito in tutto il mondo", in cui poteva leggere che: "Ogni mese di ritardo nel prendere una decisione significa che nasceranno da cinquanta a cento bambini orribilmente mutilati. E' ora che le autorità intervengano, e senza perdere un minuto di tempo!".[29] Il 27 novembre 1961 il medicinale incriminato, utilizzato contro la nausea da gravidanza, veniva ritirato dal commercio sul mercato tedesco; seguirono prima della fine dell'anno Gran Bretagna e Svezia. Il ministro della Sanità italiano, il democristiano Jervolino, si mosse con otto mesi di ritardo, nel luglio 1962. Di fronte alla tragica massa di dolore creata dalla talidomide non si può non ritenere indecente il fatto che la Chemie Grünenthal si presenti in rete come "esperta di medicinali per la cura del dolore e in ginecologia"[30]

La storia della talidomide non finisce qui, e la riprenderò più avanti; probabilmente fu questo il primo caso in cui i cittadini dei paesi industrializzati si accorsero che i prodotti dell'industria farmaceutica potevano essere gravemente insicuri. Vicende umane terribili come quelle legate all'uso della talidomide cancellarono d'un tratto 30 anni di meravigliosi progressi terapeutici, ma nel contesto del nostro racconto il 'caso talidomide' si raccorda fin troppo bene con i casi delle denunce dell'uso indiscriminato dei pesticidi e della nocività del VCM, il cloruro di vinile monomero.

Due storici americani hanno recentemente pubblicato un'importante ricerca che racchiude il Novecento chimico americano fra due diverse tragedie collettive, gli avvelenamenti da piombo nella prima parte del secolo e da VCM/PVC nella seconda parte. *Deceit and Denial*: il titolo dell'opera di Markowitz e Rosner indica quale sia stato il comportamento *reale* delle imprese chimiche, al di là degli obblighi poi assunti *oborto collo* con il programma *Responsible Care*. *Ingannare e negare*, queste due parole potrebbero riprendere il senso del titolo di Markowitz e Rosner, e potrebbero anche essere intese come indicative del comportamento compulsivo di molte grandi imprese chimiche. Quasi fossero condannate a ripetere gli errori del passato venti delle maggiori imprese chimiche americane hanno organizzato una campagna di discredito sia contro l'opera di Markowitz e Rosner, sia contro i cinque docenti universitari che hanno consigliato alla University of California Press la pubblicazione di *Deceit and Denial*. Fra le imprese lanciate al contrattacco vi sono Dow, Monsanto, Goodrich, Goodyear, Union Carbide.[31]Le accuse più gravi mosse contro i due storici della Columbia University [32] sono di aver violato in vario modo il 'codice etico' della professione, ma l'inconsistenza di queste accuse risulta immediatamente dalle recensioni al volume. Si può, ad esempio, leggere: "Markowitz e Rosner hanno creato un superbo *case study* che dovrebbe servire a studenti e ricercatori di storia industriale come modello della crescente preoccupazione per la sanità pubblica durante il ventesimo secolo. Più importante ancora, *Deceit and Denial* dovrebbe essere letto dai professionisti della sanità pubblica, a cui mostrerà in modo convincente il contesto storico del loro importante lavoro".[33]Sono convinto che i due storici non hanno violato nessuna presunta 'regola etica'. Ciò che hanno violato è la criminale indifferenza delle imprese americane. Uno dei capitoli chiave sui problemi sanitari del PVC è intitolato "Prove di una cospirazione illegale dell'industria", ma questa

Episodi di storia della chimica del novecento

frase - degna di un comunista assatanato - si trova in realtà in un documento del 1973 della potente Manufacturing Chemists Association, preoccupata che un memorandum legale sull'occultamento del legame cloruro di vinile - cancro "potesse essere portato come prova di una cospirazione illegale dell'industria se non fosse stato reso pubblico o almeno reso disponibile per il governo"[34]. Tra questo timore, non per la salute degli operai ma per le conseguenze legali dell'occultamento, e il furore degli attacchi a *Deceit and Denial* sono trascorsi più di *trenta* inutili anni - per l'etica di impresa e per l'immagine della chimica.

Nel titolo di questa sezione ho posto implicitamente una domanda: quali sono le cause che hanno portato i cittadini dei paesi più ricchi ad assumere che 'chimico' sia più o meno eguale a 'cancerogeno'? Non mi è possibile trarre alcuna conclusione netta, recisa. Non si tratta di una malattia dalla facile eziologia batterica: "il carbonchio è causato dal *Bacillus anthracis*", ovvero con una formulina del tipo "l'immagine negativa della chimica è stata causata dal comportamento illegale dell'industria chimica". La *malaise* chimica ha molte concause. Prima di tutto la chemifobia ha potuto dilagare per l'ignoranza scientifica in cui sono tenuti i cittadini, seguono a qualche distanza e a pari 'merito' altre sei concause: i precedenti penali dell'industria chimica, l'ossessione parossistica del cittadino-consumatore per la *propria* salute, la pressione della pubblicità - efficace, stupida e spesso illegale -, la colpevole incompetenza e lo scandalismo dei giornalisti, le terrorizzanti esagerazioni di molti 'ecologisti' ignoranti, l'indecorosa impotenza della comunità dei chimici.

Notizie dal mondo di mezzo

Negli anni 1960 e 1970 il volto pubblico della chimica si era progressivamente oscurato, sfigurato dalle pesanti ricadute delle questioni ambientali, della salute dei lavoratori, della sicurezza alimentare. L'immagine di una scienza che salva le vite e favorisce il benessere civile si mutava in quella di una malvagia stregoneria, dedita ad ingannare i consumatori e a devastare l'ambiente. In quegli stessi anni erano in corso altri processi, intrinsecamente contraddittori. Da una parte la biochimica svelava e interpretava nuovi mondi molecolari, che sconvolgevano le scienze della vita ponendole su nuove basi conoscitive. Dall'altra veniva posta in essere una disciplina 'nuova di zecca', la biologia molecolare, che metteva il proprio logo su tutto quanto era stato ottenuto e sarebbe stato successivamente conseguito nel campo dei processi molecolari di interesse biologico. La debolezza culturale della comunità dei chimici lasciò che l'opportunismo accademico la facesse da padrone, e che la nuova etichetta fosse apposta a 'prodotti' tipicamente biochimici.

Macchie sulla carta, ovvero come ti cambio le scienze della vita

Non posso tralasciare di accennare all'impatto che le tecniche cromatografiche ed elettroforetiche hanno avuto sulla biochimica e, attraverso questa, su importanti settori della biologia. Nel contesto di questa relazione riporto solo alcune date di riferimento, con i relativi protagonisti, e qualche valutazione sul rapporto fra queste tecniche e certe discipline biologiche.

Tabella 3
Cronologia delle tecniche cromatografiche ed elettroforetiche

1941	Martin e Synge, cromatografia di partizione
1944	Consden, Gordon e Martin, cromatografia su carta
1948-1950	Elettroforesi su carta
1952	James e Martin, gas-cromatografia
1953	Grabar e Williams, elettroforesi su agar, immuno-elettroforesi
1958	Stahl presenta il <i>Grundausrüstung</i> per cromatografia su strato sottile

Il contributo potente di Archer Martin allo sviluppo delle cromatografie è ben noto, e la Tabella 3 ne segnala le tre tappe principali. Meno nota è la totale disponibilità di Martin a condividere con qualsiasi collega ogni segreto delle nuove pratiche cromatografiche. Un'apertura insolita se non addirittura eccezionale nell'ambito dell'innovazione di laboratorio, dove si tende a sfruttare al massimo le novità, prima che le applicazioni più ghiotte diventino alla portata di altre sedi concorrenti.

Qualche punto della Tabella 3 merita un minimo di commento. R. Consden, A.H. Gordon, and A.J.P. Martin svilupparono la cromatografia su carta in piena economia di guerra - ma era l'economia inglese, non quella americana. Le condizioni di lavoro erano veramente drammatiche, e il trio di ricercatori ricorse ai tubi di grès dei canali di scolo per costruire le prime 'vasche' per cromatografia. A patrocinare lo sviluppo della elettroforesi su carta non ho messo nomi specifici, perché la tecnica fu applicata con continui miglioramenti in parecchi laboratori e nello stesso lasso di tempo.

P. Grabar and C.A. Williams lavoravano nel Service de Chimie Microbienne dell' Institut Pasteur di Parigi, un ambiente scientifico ben lontano da quello di un Istituto di chimica analitica. Nel 1953 essi pubblicarono un articolo di una sola pagina sui *Biochimica et Biophysica Acta*, con cui resero pubbliche *due* nuove tecniche: l'elettroforesi su agar e l'immuno-elettroforesi. Entrambe le tecniche dilagarono nei laboratori biochimici.

Dai casi precedenti si stacca quello della cromatografia su strato sottile. Egon Stahl presentò il *Grundausrüstung* (apparato di base) per la cromatografia su strato sottile alla Ausstellung chemischer Apparate (ACHEMA) che si tenne fra maggio e giugno 1958, a Francoforte. L'apparato era commercializzato dalla Desaga di Heidelberg, e la silice d'elezione era il Silica gel G della Merck. Ma il contributo di Stahl andò ben oltre questo rapporto efficace con l'industria. La tecnica della cromatografia su strato sottile era già utilizzata in decine di laboratori, così Stahl non ne fu l'inventore, ma in realtà fece di più. Attraverso i suoi contributi furono standardizzati i materiali, le procedure e la nomenclatura, e con la descrizione di sistemi di solventi selettivi il suo lavoro permise la risoluzione cromatografica di parecchie importanti classi di composti organici.

La cromatografia su carta e le diverse tecniche di elettroforesi furono applicate ovunque fosse necessario ottenere delle *separazioni fra sostanze* che fossero delicate e selettive. Il campo in cui colsero un successo strepitoso, con effetti al di là del prevedibile, fu quello della separazione di proteine e di peptidi. I risultati sconvolsero interi settori della biologia. Nel 1957 Vernon M. Ingram utilizzò una combinazione bidimensionale di cromatografia ed elettroforesi su carta per studiare gli idrolizzati (circa trenta frammenti) dell'emoglobina normale e di individui affetti da anemia falciforme. Ottenne delle macchie sui fogli di carta con una risoluzione sufficiente da fargli individuare la *causa molecolare* dell'anemia falciforme, dovuta ad una singola sostituzione nella catena proteica (un residuo di valina invece di un residuo di acido glutamico). Le ricerche di Ingram spinsero Harry Harris a formulare un nuovo programma di ricerca, che lo portò a scoprire un "nuovo polimorfismo umano", ossia che esistevano molte varianti di enzimi trasmesse in modo mendeliano all'interno delle popolazioni umane. Harris utilizzò essenzialmente l'elettroforesi su gel d'amido con opportuni coloranti per evidenziare i diversi gruppi di peptidi separati. I primi risultati importanti cominciarono ad essere ottenuti nel 1963 e nel 1966 il nuovo polimorfismo umano era un fatto acquisito.

Harris studiò le popolazioni umane della Gran Bretagna, il suo Paese natale; oltre Atlantico, ancora nel 1966, R. C. Lewontin pubblicò degli studi che sommati a quelli di Harris sconvolsero la genetica delle popolazioni. Lewontin aveva preso in considerazione cinque popolazioni naturali di *Drosophila pseudoobscura*, una scelta classica nel campo della genetica, scoprendo un polimorfismo enzimatico di entità totalmente insospettata. Infine i nuovi dati sul polimorfismo penetrarono fino al cuore della biologia, e cioè nella teoria dell'evoluzione, per opera di un genetista teorico giapponese, Motoo Kimura che nel febbraio 1968 pubblicò su *Nature* una nota di meno di due pagine dal titolo *Evolutionary rate at the Molecular Level*. In questo articolo veniva formulata una teoria dell'evoluzione molecolare che fu detta 'neutrale' in quanto ammetteva che si verificassero e che fossero mantenute nelle popolazioni naturali mutazioni che, di per sé, non davano alcun 'vantaggio evolutivo' ai portatori degli alleli mutanti. La teoria neutrale dell'evoluzione è tuttora uno dei punti più interessanti del dibattito teorico in biologia.

Francisco José Ayala, un famoso biologo e filosofo della biologia, ha scritto "L'applicazione delle tecniche elettroforetiche allo studio della variazione genetica generò un enorme entusiasmo fra gli evolucionisti per una ulteriore ragione: forniva un metodo di ricerca per organismi non adatti per esperimenti riproduttivi". Non si tratta quindi solo di accedere ad un gran numero di dati, ma di poterli ottenere praticamente da qualsiasi specie: "Prima della rivoluzione elettroforetica, esistevano dati genetici solo per poche dozzine di organismi multicellulari. Ora centinaia di differenti specie sono state studiate mediante l'elettroforesi".[35] Gli storici sono più riservati degli scienziati rispetto all'uso del termine 'rivoluzione', tuttavia il giudizio di Ayala conferma la correttezza storiografica di insistere sugli aspetti strumentali delle pratiche di laboratorio (tra l'altro per non dimenticare che stiamo parlando di scienze sperimentali).

La biologia molecolare, ovvero quasi una biochimica travestita

Per uno storico che consideri gli sviluppi disciplinari con uno sguardo attento all'interazione fra aspetti istituzionali e sviluppi conoscitivi il caso della 'nascita' della biologia molecolare è particolarmente istruttivo. Nel 1938 la Rockefeller Foundation stava finanziando da quattro anni un programma di borse di studio per la promozione della biologia sperimentale e chimico-fisiologica. Fu allora che Warren Weaver ribattezzò il programma *Molecular Biology*. Il programma favorì le ricerche di scienziati che operavano nel campo della strutturistica con i raggi X, come W.T. Astbury, Linus Pauling e Max Perutz. Il termine vivacchiò nelle retrovie dei finanziamenti istituzionali fino al 1953, anno dell'evento trionfale della scoperta della doppia elica, un trionfo denso di comportamenti equivoci e che riguardava più la strutturistica modellistica che quella sperimentale.

Va detto chiaramente che l'articolo di una pagina pubblicato da J. D. Watson e F. Crick su *Nature* il 25 aprile 1953 è, negli aspetti positivi e negativi, un classico della letteratura scientifica. Nelle due colonne di testo è inserita una figura con la struttura a doppia elica del DNA, un'immagine che assurgerà a simbolo di una nuova era. Gli autori sono perfettamente consapevoli delle conseguenze che la loro scoperta avrà sulla genetica, e ne accennano verso la fine della nota con un *understatement* di grande efficacia retorica. Gli aspetti negativi sono due, uno palese e l'altro occulto. Quello palese è il rilievo minimo dato al lavoro di Chargaff (vedi Tabella 3a), senza il quale non avrebbero potuto nem-

meno concepire il loro modello. L'aspetto occulto riguarda l'origine di altre informazioni chiave di carattere strutturale, tra cui la posizione delle basi, rivolte verso l'interno delle spirali. Era stato M. H. F. Wilkins ad informare Watson e Crick dei progressi compiuti da una sua collega, Rosalind Franklin. Durante l'incontro Wilkins esibì le lastre con i diffrattogrammi di DNA sottratte dal laboratorio strutturalistico di Franklin. Rosalind Franklin morirà di cancro a 37 anni, nel 1958. Watson, Crick e Wilkins vinceranno il Nobel per la medicina nel 1962.

In Tabella 3a ho indicato alcune tappe cruciali dello sviluppo della biochimica (ufficiale) e della biologia molecolare (ufficiale) nel periodo di lancio di quest'ultima disciplina. Per quanto riguarda la colonna di sinistra devo ricordare che Chargaff stesso afferma che senza le tecniche cromatografiche non sarebbe mai riuscito ad ottenere i dati che gli permisero di stabilire che nel DNA vi è un rapporto 1.1 fra adenina e timina, e fra guanina e citosina. Sanger lavorò essenzialmente con cromatografia ed elettroforesi su carta; la sequenza di amminoacidi nella catena proteica dell'insulina fu la prima ad essere determinata, cancellando di colpo qualsiasi congettura sulla struttura delle proteine che non tenesse conto della connessione attraverso il legame peptidico e della non-ripetitività della sequenza.

Tabella 3a
Cronologie parallele: biochimica vs. biologia molecolare

1950	Chargaff determina nel DNA il rapporto 1.1 fra adenina e timina, e fra guanina e citosina	1953	Watson e Crick propongono la struttura a doppia elica del DNA
1955	Sanger determina la sequenza dell'insulina	1956-1960	Perutz determina la struttura tridimensionale dell'emoglobina
1957	Ingram individua la causa molecolare dell'anemia falciforme	1958-1960	Kendrew determina la struttura tridimensionale della mioglobina
1961	Braunitzer determina la sequenza dell'emoglobina		

Nella colonna di destra ho riportato i tre grandi successi dei biologi molecolari. Sono esclusivamente lavori di strutturalistica, modellistica e sperimentale. L'importanza biologica delle molecole indagate fu enfatizzata dalla forza dei modelli, disegnati, costruiti, fotografati dai tre gruppi di ricercatori. Tutto l'immenso lavoro dei biochimici sulla struttura del DNA e delle proteine fu - per così dire - dato per scontato, rigettato in una presunta ovvietà, lontana anni luce dal valore assoluto delle loro scoperte. Le informazioni cruciali dei biochimici furono travestite ed esibite nelle nuove forme, ricche di *glamour*, della biologia molecolare.

Nel 1959 il programma politico-culturale lanciato venti anni prima dalla Rockefeller Foundation giungeva ad un punto fermo, vitale per la costruzione di una comunità scientifica riconosciuta. In quell'anno i biologi molecolari si dettero un organo di stampa proprio, il *Journal of Molecular Biology*; diretto da Kendrew; del comitato editoriale facevano parte gli strutturalisti Wilkins e John Bernal.[36] Chi sfoglia le prime annate si accorge che la quasi totalità dei contributi sono di strutturalistica con i raggi X e di microscopia elettronica, tecniche fisiche che richiedevano forti investimenti in uomini e denaro. La biologia molecolare nasceva ricca di mezzi e di idee (in gran parte non sue), accogliendo sotto il suo ombrello accademico ricercatori provenienti dagli ambienti scientifici più diversi.

Gli atti di un primo, inedito *Symposium on Molecular Biology* furono pubblicati a Chicago ancora nel 1959. L'aspetto posticcio dell'iniziativa editoriale diventa palese quando si legge il lungo sottotitolo del volume: "i vari capitoli del libro hanno avuto origine come conferenze in una serie di seminari e in un simposio tenuto all'Università di Chicago durante il periodo dal novembre 1956 al marzo 1957, sotto gli auspici del Programma Interuniversitario Chicago-Francoforte". I 22 contributi messi a stampa provenivano da 23 istituzioni diverse, nei cui nomi comparivano queste discipline: Batteriologia o Microbiologia (5); Fisiologia o Chimica fisiologica (4); Medicina (4); Biochimica (2); Biologia (2); Biofisica (2); Zoologia (1); Botanica (1); Chimica (1). Kurt Felix, dell'Istituto di Fisiologia vegetativa dell'Università di Francoforte, era il biochimico che aveva curato l'iniziativa per la parte tedesca, e nel suo intervento si colgono due aspetti significativi. Il primo aspetto è tipicamente 'disciplinare': "«Biologia molecolare» è un termine usato spesso al giorno d'oggi perché c'è bisogno di una analisi delle leggi che controllano la vita a livello molecolare. È un assioma incontestato che un processo chimico o chimico-fisico è la base di qualsiasi manifestazione di vita. La biochimica moderna ha certamente rivelato molti di questi processi".[37] Il secondo aspetto riguarda il rapporto ancora non consolidato fra la 'doppia elica' e la terra promessa della genetica molecolare: "Molti di voi sono familiari con i lavori di Pauling sulla struttura macromolecolare del collagene e con quello di Watson e Crick sull'acido desossiribonucleico. Si assume che le catene peptidiche e le catene di nucleotidi siano avvolte in spirali ad elica. Le catene delle proteine non fibrose sono piegate o ripiegate (*bent or folded*) in maniera differente, la cui natura non conosciamo ancora precisamente". Ciò che interessa il biochimico tedesco è la struttura ad elica del DNA, non la sua funzione.

Siparietto epistemologico

Ho introdotto un siparietto epistemologico per separare nettamente ed esplicitamente due parti del mio racconto, di come *la fenice more* e come *poi rinasce*. Cercherò di dimostrare che la chimica-fenice è destinata a risorgere dalle sue ceneri per motivi che poco hanno a che fare con le mode accademiche o con le sventure ambientali. La *raison d'être* della chimica è insita nelle sue procedure conoscitive. Ho scritto 'sue' per brevità, ma le procedure conoscitive non sono prescrizioni astratte, sono l'attività concreta di una moltitudine di donne e di uomini che dai tempi più remoti hanno trasformato sostanze e materiali reali per ottenere altri materiali e altre sostanze. Un aspetto brutalmente materialista sarà il punto focale del siparietto.

Teoria, teorie, frammenti di teoria

Nella presente nota non ho nemmeno accennato agli importanti sviluppi della chimica quantistica, avviata negli anni 1930 e rinvigorita a partire dagli anni 1950 dalla crescente disponibilità di calcolatori elettronici sempre più potenti. Della chimica quantistica dal punto di vista storiografico ed epistemologico si parla comunque in un altro contributo pubblicato in questo fascicolo; qui accennerò solo ad alcuni problemi legati al riduzionismo.

Il dominio ideologico dell'*astratto* rispetto al *concreto* è talmente radicato nella nostra cultura che non si può parlare di 'teoria' se non ci si veste dei paludamenti sacerdotali dei riduzionisti, e si controlla l'idoneità epistemologica delle aspiranti teorie. A dispetto di tutte le epistemologie normative ogni grande disciplina è caratterizzata da procedure conoscitive specifiche, che si evolvono nel tempo e che contestualmente mettono in luce la inesauribilità dei temi disciplinari.

Uno degli sport preferiti dai riduzionisti è la *maxima capitis diminutio*, la sottrazione dei diritti di cittadinanza e la riduzione in schiavitù delle discipline che non rispettano i canoni conoscitivi della fisica matematica, o meglio ancora della fisica teorica. Forse, dico forse, se Rudolf Carnap e gli altri filosofi del Circolo di Vienna fossero stati avvertiti dell'efficacia conoscitiva delle teorie elettroniche in chimica organica avrebbero allentato il dogmatismo delle loro concezioni.[38] La teoria elettronica della reattività delle molecole organiche si è sviluppata in completa autonomia dalla fisica quantistica, e permette di prevedere e di modificare il comportamento di sistemi atomico-molecolari nelle fasi critiche della loro interazione/ridistribuzione. Molte volte è sufficiente un'analisi per così dire locale, su certi dettagli della struttura molecolare, per poter progettare un 'attacco' da parte di un particolare reattivo. Nulla di tutto questo è fattibile all'interno del formalismo della fisica quantistica, però ciò non impedisce che si continui a citare un famoso passo di P.A.M. Dirac, posto in un articolo del 1929 sui sistemi a molti elettroni:

"Sono così completamente conosciute le leggi di base necessarie per la teoria matematica di una gran parte della fisica e dell'intera chimica (*the whole of chemistry*), e la difficoltà è solo che l'esatta applicazione di queste leggi porta ad equazioni troppo complicate per essere risolvibili. È quindi desiderabile che siano sviluppati metodi pratici di applicazione della meccanica quantistica, che possano portare ad una spiegazione degli aspetti principali dei sistemi atomici complessi senza troppi calcoli".[39]

La *difficoltà* evocata da Dirac è ben di più che una questione di calcolo. L'ostacolo conoscitivo più importante è in effetti una barriera insormontabile a livello teorico, in quanto dal formalismo quantistico non è possibile dedurre la struttura molecolare, ciò che rappresenta il punto di partenza dei ragionamenti dei chimici. Si faccia attenzione, non parlo della possibilità reale di 'dare la caccia' ai minimi di energia con i "metodi pratici di applicazione" citati da Dirac, ma del fatto altrettanto reale che una struttura molecolare non è un'osservabile a cui si possa far corrispondere un operatore e così avviare un calcolo formale. Per altro anche per la fisica la posizione assunta da Dirac era meramente ideologica - andava cioè al di là delle possibilità teoriche di allora. Per averne conferma si può leggere un bel testo introduttivo alle pratiche seguite da Feynman nel suo 'cammino' verso l'elettrodinamica quantistica:

"L'importanza pratica della strategia di Feynman è dovuta al fatto che essa rappresenta un'*alternativa* alle tecniche di soluzione dei problemi quantistici basate sull'equazione di Schrödinger. Naturalmente, nei casi in cui tale equazione sia risolvibile *esattamente* il nuovo metodo non aggiunge nulla di nuovo. Tuttavia è ben noto che si tratta di pure eccezioni: per la maggior parte dei problemi fisicamente rilevanti risulta impossibile risolvere l'equazione di Schrödinger. E' proprio in queste circostanze che un nuovo approccio alla teoria quantistica diventa molto importante, in quanto esso permette di sviluppare *nuovi* metodi di soluzione approssimate".[40]

Il fatto che la chimica non abbia 'leggi generali' di tipo newtoniano, o proprie modalità di calcolo formale, non deve diminuire in alcun modo il valore conoscitivo e la potenza predittiva della teorie chimiche. Teorie chimiche al plurale, o se si preferisce: frammenti di teoria. Per spiegarmi è opportuno avere sotto gli occhi lo schema più semplice del modo di lavorare dei chimici:

sistema di reagenti → (eventi nel mondo microscopico) → sistema di prodotti

Episodi di storia della chimica del novecento

Ciò che è messo tra parentesi è in realtà proprio ciò che permette la transizione da uno stato del mondo macroscopico (i reagenti) ad un altro stato del mondo macroscopico (i prodotti).[41] Ebbene, centinaia e centinaia di reazioni sono state codificate e battezzate con il nome dei chimici che le hanno scoperte, o indicate con il loro effetto finale, prima che si avesse una qualche nozione meccanicistica degli eventi microscopici coinvolti in quelle reazioni. I protocolli che descrivono la fattibilità in laboratorio delle reazioni (di Cannizzaro, di Diels-Alder, di diazotazione, ...) descrivono accuratamente il sistema dei reagenti (composizione, temperatura, ecc.) e ci si può aspettare il protocollo sia valido per un amplissimo numero di composti, diversi tra di loro ma con le specifiche caratteristiche strutturali richieste dal protocollo. Il carattere predittivo di questi protocolli è palese, ed essi funzionano rispetto ai sistemi che descrivono né più né meno di una 'legge'. Per un fisico *à la page* e per un epistemologo *ancien régime* può essere sconvolgente che esistano migliaia di leggi - in barba al rasoio di Occam -, ma le sostanze non si trasformano seguendo regole filosofiche. Giovanni Villani ha chiarito perfettamente la situazione conoscitiva dei chimici:

"L'attenzione alla qualità [della chimica] ha comportato un tipo di spiegazione concentrata sugli enti in gioco, atomi e molecole nel piano microscopico ed elementi e composti in quello macroscopico, invece che una ricerca di leggi generali, tipico della tradizione fisica".[42]

Vorrei ora entrare ancor più nel merito dei tratti epistemologici che sono stati da sempre specifici della chimica e di altri che si sono aggiunti proprio nel Novecento.

A proposito dell'autonomia disciplinare

La pratica scientifica reale è molto diversa da quella descritta nei manuali scolastici o universitari sotto la voce 'metodo scientifico'. Infatti ogni ricerca condotta sui confini della conoscenza non può sfuggire a due condizioni, primarie e ineludibili. La prima condizione è che se si opera sul confine conoscitivo vi è sempre un alto *livello di incertezza* sulla correttezza delle teorie, sull'adeguatezza della strumentazione, sulle operazioni da compiere, sul numero di esperimenti da realizzare, ecc. La seconda condizione è che per quanto importante e vario sia il gruppo di scienziati che conduce la ricerca, al gruppo *non saranno mai disponibili tutte le conoscenze e tutte le strumentazioni* utilizzabili dalla comunità scientifica nel suo complesso. Sono l'*incertezza* e l'*incompletezza* a rendere la ricerca scientifica un'impresa affascinante.

Certamente quando si parla di incompletezza a livello epistemologico occorre un piccolo approfondimento. Per quanto riguarda l'incompletezza della fisica quantistica è necessario entrare nel merito di discussioni approfondite tuttora in corso; per quanto riguarda la chimica siamo invece più tranquilli. Sono gli ineliminabili caratteri costruttivi, combinatori e sistemici a rendere la chimica intrinsecamente, banalmente incompleta. Ogni sistema reale pone ai chimici i suoi problemi, e talvolta una innovazione procedurale può significare il successo o la sconfitta. Più sopra ho parlato delle ricerche di Reichstein sui composti contenuti negli estratti delle ghiandole surrenaliche; la svolta decisiva dell'indagine condotta dal chimico svizzero avvenne quando ebbe accesso ad un nuovo reattivo. Nel primo lavoro in cui usa il nuovo reattivo T (datato 29 agosto 1936) Reichstein fin dalle prime righe ringrazia André Girard per avergli comunicato le modalità di applicazione, e permesso l'uso del reattivo prima della pubblicazione dei risultati. Ancora molti anni dopo, e dopo un Premio Nobel, Reichstein ricorderà l'azione straordinaria del reattivo T:

"È necessario apprezzare a pieno la delicatezza dei metodi di separazione, poiché l'attività è distrutta sia dagli acidi concentrati, sia dagli alcali. [...] Questo notevole reattivo permette di separare in modo molto dolce (*très douce*) i chetoni dal resto di un miscuglio".[43]

I caratteri combinatoriali e sistemici della chimica risaltano nella formulazione della reazione più famosa della nostra epoca. Nel 1983 Kary Mullis[44] mise a punto la 'reazione a catena della polimerasi' (PCR), dal nome dell'enzima DNA polimerasi, scoperto nel 1954 dal biochimico americano Arthur Kornberg (premio Nobel 1959). La miscela di reazione della PCR è relativamente semplice: una piccola quantità del DNA di cui si vuole 'amplificare' una parte è posto in una soluzione tamponata di DNA polimerasi, Sono aggiunti oligonucleotidi sintetici che servono da 'inneschi' e che andranno a delimitare il segmento prescelto del DNA; buone quantità da polimerizzare dei quattro nucleotidi costituenti il DNA, sotto forma di desossiribonucleotidi trifosfati; cloruro di magnesio come cofattore necessario per il funzionamento dell'enzima. La reazione procede in cicli, con cambiamenti di temperatura ben calibrati (94-99 → 30-55 → 65-72 °C) per ottenere una copia del frammento di DNA di interesse, e al termine di ogni ciclo il numero delle copie (quasi) raddoppia. Si compiono 20-30 cicli. La PCR è una delle pratiche sperimentali fondamentali per la biologia molecolare, e però sarebbe difficile trovare qualcosa di più chimico: un sistema di reazione a pH controllato, con variazioni di temperatura imposte per orientare il sistema verso tre diverse trasformazioni molecolari (denaturazione, *annealing*, allungamento nel gergo disciplinare).

A questo punto intendo sostenere con il massimo possibile di chiarezza che l'irriducibilità e l'autonomia non riguarda solo la chimica ma tutte le grandi discipline sperimentali, e in molti casi anche certi loro settori disciplinari. È appunto per chiarezza che faccio riferimento ad una serie di tabelle. In Tabella 4 ho riportato le relazioni epistemiche

fondamentali che caratterizzano chimica, fisica e astronomia.

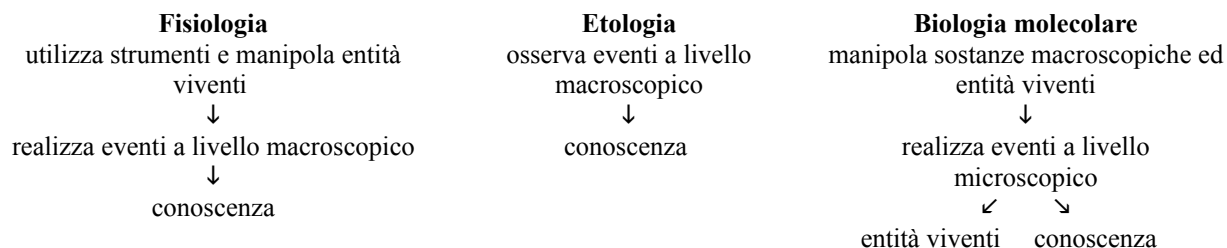
Tabella 4
Relazioni epistemiche fondamentali in chimica, fisica e astronomia



La situazione di partenza è in parte comune a tutte e tre le discipline, e non potrebbe essere altrimenti dato che gli esseri umani, anche i più 'spirituali', agiscono a livello macroscopico. Però già qui la manipolazione di sostanze macroscopiche è cosa ben diversa del 'semplice' impiego di strumenti (per altro presenti con funzioni di controllo anche in chimica), ma la differenza fondamentale è proprio negli esiti: i chimici producono conoscenza e sostanze, fisici e astronomi producono 'soltanto' conoscenza. I chimici possono (potrebbero) esibire in provetta i prodotti ottenuti con le loro ricerche; i fisici possono mostrare soltanto tracciati, tavole numeriche, lastre: i 'prodotti' della strumentazione. È questo l'aspetto brutalmente materialista a cui mi riferivo all'inizio del siparietto epistemologico.

Più volte mi sono pronunciato contro qualsiasi generalizzazione che fosse spacciata come 'metodo scientifico'. In Tabella 5 ho riportato le relazioni epistemiche fondamentali in settori disciplinari della biologia. La prima colonna si riferisce alla fisiologia classica, quella che abbiamo visto all'opera nei test di controllo dell'efficacia ormonale dei composti isolati da Kendall e da Reichstein. La differenza con le procedure conoscitive della chimica è totale, basti pensare alla irreversibilità e irripetibilità di qualsiasi esperimento su animali. Il caso dell'etologia è veramente splendido; al di là di ogni possibile complicazione sperimentale l'osservazione, anche priva di qualsiasi intervento sul campo, può produrre conoscenza di grande interesse - ad esempio sulle pratiche opportunistiche di accoppiamento di certi rospi.

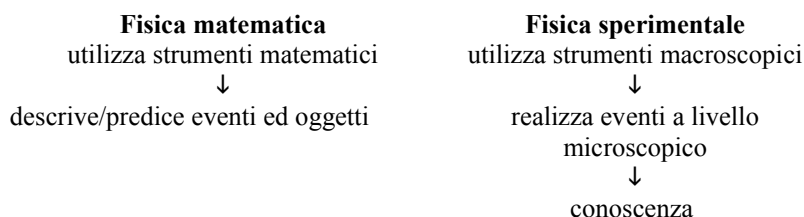
Tabella 5
Relazioni epistemiche fondamentali in settori disciplinari della biologia



È particolarmente interessante il caso della biologia molecolare matura, non di quella 'travestita' di cui ho parlato precedentemente. Interessante e preoccupante. L'interesse epistemologico è legato all'estrema somiglianza strutturale fra la biologia molecolare e la chimica. I chimici esibiscono le sostanze in provetta, i biologi molecolari mettono in mostra i batteri modificati, o allargano le braccia davanti ai campi del 'loro' mais. L'aspetto preoccupante riguarda il differente statuto ontologico degli esiti delle due diverse procedure conoscitive. Le sostanze dei chimici non si riproducono, mentre molti degli esseri geneticamente modificati sono in grado di farlo.

Possiamo ora avvicinarci ad una maggiore comprensione dello stato attuale della chimica a partire da una riconsiderazione delle procedure conoscitive della fisica. In Tabella 6 ho separato una costola della fisica: la fisica matematica. È quest'ultima che ha conquistato la primazia disciplinare, al punto che si deve ricordare agli allievi dei corsi di fisica che la loro è una disciplina sperimentale.

Tabella 6
Relazioni epistemiche fondamentali in fisica matematica e in fisica



Episodi di storia della chimica del novecento

Bene, la chimica della fine del Novecento ha fatto tesoro dell'esperienza dei fisici e si è impossessata (a modo suo) sia della strumentazione fisica, sia della strumentazione matematica e si presenta con una molteplicità di procedure conoscitive ammesse all'interno della disciplina. Negli anni che stiamo vivendo la chimica come disciplina ha mantenuto saldo il suo ancoraggio alle procedure epistemiche interne: produce un enorme quantità di conoscenza ed un incredibile numero di nuove sostanze (colonna di destra di Tabella 7). La chimica quindi ha conservato il suo carattere essenziale, però le altre due colonne di Tabella 7 ci fanno vedere un ulteriore aspetto della situazione conoscitiva della chimica.

Tabella 7
Relazioni epistemiche fondamentali in chimica e in suoi settori disciplinari



L'accesso alla strumentazione spettroscopica e a grandi potenze di calcolo ha fatto sì che si consolidassero nuove sottodiscipline della chimica, le cui procedure conoscitive hanno la stessa struttura epistemica della fisica e della fisica matematica (Tabella 7, prime due colonne; si confronti con la Tabella 6). In vari Paesi, ma specialmente in Gran Bretagna e negli Stati Uniti, sono state stabilite cattedre di Chimica matematica, un termine accademicamente ben più significativo di Chimica computazionale. La rinascita della chimica di cui parlerò nelle prossime pagine trova le principali motivazioni proprio nell'arricchimento delle procedure conoscitive: la chimica non è stata fagocitata dalla fisica, al contrario si è impossessata delle pratiche epistemiche della fisica e le ha re-interpretate a modo suo.

E poi rinasce

La rinascita della chimica si è realizzata nella fioritura di nuove tecniche di sintesi (come nella chimica combinatoriale) e di nuovi temi di grande interesse (come per i materiali superconduttori). Alla rinnovato vigore conoscitivo della chimica ha contribuito anche la ripresa di temi ormai tradizionali, come quello dell'origine della vita (si pensi ai sistemi molecolari autoreplicanti). Qui tratterò solo tre campi di grande interesse: la chimica supramolecolare, le sintesi asimmetriche e gli sviluppi legati alla teoria di Gaia.

La chimica supramolecolare

Si è già detto che dopo la fine della seconda guerra mondiale i laboratori chimici di tutto il mondo furono progressivamente invasi da strumentazione di nuovo tipo. Le spettroscopie infrarossa, ultravioletta, NMR, la spettrometria di massa, le tecniche di separazione basate su cromatografia ed elettroforesi trasformarono in modo radicale il lavoro dei chimici. Gli esiti scientifici di questa trasformazione furono dilatati dall'introduzione di elaboratori elettronici sempre più potenti, di banche dati e di programmi affidabili di calcolo quantistico. Certamente i chimici rimasero tali, alle prese con le trasformazioni della materia ordinaria, ma le loro capacità di interpretazione delle strutture molecolari e di sintesi di nuove sostanze furono letteralmente esaltate. La storia relativamente recente della chimica supramolecolare ne è la migliore testimone.

La linea di indagine che sfociò nella nuova disciplina della chimica supramolecolare ebbe un'origine perfettamente classica, affondando le sue radici nella chimica organica, ma si presentò fin dall'inizio con una notevolissima innovazione epistemologica. La chimica tradizionale, come pure la chimica macromolecolare, si era sempre interessata di molecole la cui struttura era 'tenuta insieme' da legami forti, di tipo covalente. Nel 1967 Charles J. Pedersen, un chimico industriale della Du Pont, annunciò di aver sintetizzato una serie di sostanze dalle proprietà molto particolari: i 'composti corona', così chiamati dalla forma della struttura molecolare, erano in grado di sequestrare dalle soluzioni gli ioni dei metalli alcalini. Anche Pedersen era un chimico molto particolare; nato in Corea nel 1904 da padre norvegese e madre giapponese, compì i suoi studi prima in Giappone e poi negli Stati Uniti, dove nel 1927 cominciò a lavorare nei laboratori della Du Pont senza aver conseguito il PhD (per questioni economiche). Negli anni 1940 Pedersen aveva raggiunto il vertice della carriera interna per un ricercatore operativo in laboratorio, avendo lavorato in particolare sugli antiossidanti per prodotti petroliferi e gomma sintetica.

L'articolo sui composti corona del sessantatreenne Pedersen fu definito un *blockbuster*, una bomba,[45] ma certamente per l'Accademia delle scienze di Stoccolma si trattò di una bomba a scoppio ritardato, visto che il Premio Nobel fu assegnato a Pedersen venti anni dopo, nel 1987. L'articolo era effettivamente una miniera di dati e di strutture del tutto inusuali.[46] In una nota preliminare Pedersen aveva già pubblicato una particolare formula di struttura che

indicava come uno ione potesse essere collocato al centro di un anello, trattenuto da sei atomi di ossigeno, e così l'aveva commentata: "Il 'buco' (*hole*) [...] stimato essere di 4 Å di diametro, è grande abbastanza da accogliere qualsiasi catione inorganico non solvatato o non coordinato".[47] Secondo l'abituale attitudine dei chimici questa precisa indicazione strutturale era fortemente ontologizzante (un *buco* all'interno di una molecola!). In questa nota preliminare la novità della nuova classe di sostanze sintetizzata da Pedersen era sottolineata dalla mancanza di indicazioni bibliografiche pertinenti.

Dal punto di vista storiografico è vero che la vita 'pubblica' degli eteri corona inizia nel 1967, con la pubblicazione dei due articoli qui citati. Ma Pedersen nella sua succinta autobiografia afferma di aver lavorato sugli eteri corona dal 1960. Pur ammettendo che i ricordi personali siano poco precisi, è da sottolineare come trascorrono almeno cinque anni, durante i quali si è accumulata un'impressionante mole di dati, fra l'ottenimento del primo etere corona e la pubblicazione del primo articolo sull'argomento. Infatti quando si va a vedere la letteratura brevettuale intravediamo due storie parallele. Si deve pensare, infatti, che si sia voluta tenere la scoperta riservata fino alla concessione del brevetto: la richiesta di brevetto è dell'aprile 1964, la prima concessione (francese) del giugno 1966,[48] la presentazione dell'articolo preliminare del marzo 1967 e l'invio del testo completo dell'aprile 1967. La pubblicazione sul *Journal of the American Chemical Society* dei due contributi avvenne, rispettivamente, in maggio e in dicembre. Dunque almeno una parte notevole del materiale, in grado di 'reggere' una richiesta di brevetto doveva già essere pronta da almeno quattro anni al momento della pubblicazione dell'articolo, la cui uscita è stata evidentemente ritardata nel rispetto della politica dell'azienda in ambito di segretezza.

Oltre che a Pedersen (83 anni) il premio Nobel del 1987 fu assegnato per un terzo ciascuno al francese Jean-Marie Lehn e all'americano Donald J. Cram. I due scienziati seguirono due sentieri diversi nel nuovo territorio aperto da Pedersen. Il valore conoscitivo della scoperta del chimico venne subito reso più intenso dall'entrata nel nuovo campo del francese Jean-Marie Lehn, un chimico organico fisico che allora era interessato principalmente ai meccanismi di trasporto degli ioni alcalini connessi con i segnali trasmessi nel sistema nervoso. Le ricerche del gruppo di Lehn iniziarono subito, nel 1967, e con la sintesi di nuove strutture tridimensionali già nel 1969 i chimici francesi ottenevano il 'sequestro' degli ioni con la formazione di 'criptati'. Il gruppo diretto da Donald Cram ebbe una falsa partenza, utilizzando i composti di Pedersen come semplici varianti nelle loro consuete ricerche di chimica organica fisica, ma nel 1973 cominciò a pubblicare un fiume di lavori su ciò che fu battezzata *host-guest chemistry*.

Lehn nutrì fin dall'inizio l'intenzione di comprendere meglio gli eventi fisiologici costruendo molecole modello che presentassero le stesse caratteristiche dei sistemi naturali, ma nella seconda metà degli anni 1970 lo scienziato francese estese le ricerche sperimentali e le interpretazioni teoriche fino a creare, e a definire, l'ambito della chimica supramolecolare come quello in cui sono studiati e (ri)prodotti i processi mediante i quali entità di complessità maggiore risultano da molecole meno complesse a causa dall'azione di forze intermolecolari. Si schiudeva anche da questo punto di vista classico tutto l'orizzonte dell'auto-organizzazione molecolare, con (almeno) due finalità ben visibili: la mimesi di sistemi biologici (viventi, se interviene l'autocatalisi) e la costruzione di vere macchine molecolari, adatte, ad esempio, al calcolo digitale. Fra le linee di ricerca più attive cito: il riconoscimento molecolare; nel campo dell'auto-replicazione quella di oligonucleotidi e di micelle; nel settore dell'auto-organizzazione, l'ottenimento di mesofasi tubulari, recettori fotosensibili, interruttori

La chimica supramolecolare si occupa quindi di sistemi molecolari complessi, in cui sono presenti oltre agli usuali legami covalenti, particolari strutture in grado di interagire con altre molecole o ioni con nuovi legami ad energie più basse. Le strutture molecolari sono ora progettate come portatrici di informazioni, in grado di riconoscere le strutture di altre molecole e di interagire con esse spontaneamente, attivate mediante fotoni o mediante l'aggiunta in soluzione di reattivi chimici. Le ricerche sulle origini della vita hanno ricevuto nuovo impulso dai fondamenti conoscitivi della chimica supramolecolare.

I chimici sono ora in grado di sintetizzare delle vere e proprie 'macchine molecolari'. Fra questi inediti 'meccanici' premegeggia l'italiano Vincenzo Balzani, che nel suo laboratorio di Bologna ha prodotto sostanze le cui molecole in soluzione sono in grado di eseguire i movimenti più disparati: ad esempio si uniscono e si separano come una spina elettrica e la sua presa, o come l'asse in una ruota. Le macchine molecolari di Balzani sono fra gli oggetti più interessanti proposti nell'ambito delle nanotecnologie. Esse costituiscono di per sé una validissima risposta alla sfida lanciata da fisici e ingegneri, scienziati che si affacciano sulle nanotecnologie 'dall'alto' delle loro macchine macroscopiche, mentre i chimici come Balzani operano 'dal basso' del mondo molecolare microscopico.

Le sintesi asimmetriche

Mi sembra giusto dedicare un po' di spazio allo sviluppo negli ultimi decenni delle sintesi asimmetriche, cioè di quelle sintesi che vedono prevalere nei prodotti di reazione un isomero ottico rispetto al suo gemello speculare. Il tema è affascinante perché intere classi di composti organici sono presenti in natura soltanto con una delle due possibili attività ottiche; come è ben noto tutti gli amminoacidi presenti nelle proteine del nostro corpo sono levogiri, mentre gli zuccheri di cui ci cibiamo sono destrogiri. L'origine di una simile radicale differenziazione ci è del tutto sconosciuta, e non discuterò qui le ipotesi più o meno fantasiose che sono state avanzate nel secolo scorso: ne ho semplicemente accennato perché si tratta di uno di problemi più aperti nell'immenso campo delle ricerche chimiche. Per quanto riguar-

da le sintesi asimmetriche possiamo fare riferimento ancora una volta alla Fondazione Nobel, perché per certi aspetti i premi assegnati nel 2001 a William S. Knowles, Ryoji Noyori, e K. Barry Sharpless ricordano molto da vicino quelli conferiti ai fondatori della chimica supramolecolare di cui abbiamo parlato nella sezione precedente. L'Accademia reale delle Scienze di Stoccolma impiegò un attento bilancino per il Premio Nobel 2001 per la Chimica. La motivazione complessiva faceva riferimento allo "sviluppo della sintesi catalitica asimmetrica"; un quarto del premio in denaro andò allo statunitense William S. Knowles ed un altro quarto al giapponese Ryoji Noyori "per il loro lavoro sulle reazioni di idrogenazione attivate da catalisi chirale", mentre metà del premio in denaro fu consegnato a K. Barry Sharpless, dello Scripps Research Institute di La Jolla, "per i suoi lavori sulle reazioni di ossidazione attivate da catalisi chirale". Così le due tipologie fondamentali di reazioni organiche, l'idrogenazione e l'ossidazione erano equamente messe in evidenza, sia pure con il riferimento a tre diversi personaggi. I dati sulle ricerche dei tre scienziati sono facilmente reperibili al sito della Fondazione Nobel, nel presente lavoro mi limiterò a ripercorrere la linea di ricerca di Knowles.

Il primo giugno 2007 William S. Knowles ha felicemente compiuto 90 anni; quando ottenne il Premio Nobel aveva un'età che rivaleggiava con quella di Pedersen. D'altra parte Knowles era un ricercatore più che maturo al momento di avviare la ricerca che lo avrebbe condotto a ricevere il massimo riconoscimento internazionale nel campo della ricerca scientifica. Il chimico americano lavorava nei laboratori della Monsanto a St. Louis ad un progetto per la produzione del L-glutammato di sodio. La sintesi portava alla formazione dei due isomeri ottici, di cui solo il levo dava il desiderato insaporimento dei cibi, e il costo totale di produzione raddoppiava per via del processo di separazione - anche se la forma destro era recuperata, isomerizzata e riciclata. Knowles allora divenne consapevole del problema e cominciò a consultare la magra letteratura sull'argomento delle sintesi asimmetriche ('magra' anche in termini di resa). In effetti l'itinerario che fu poi seguito verso l'idrogenazione asimmetrica partì da un catalizzatore proposto nel 1966 da Geoffrey Wilkinson (che avrà nel 1973 il Nobel per le sue ricerche sui composti metallorganici). Il catalizzatore di Wilkinson $[RhCl(PPh_3)_3]$ aveva la proprietà straordinaria di portare la catalisi omogenea in soluzione allo stesso livello di velocità di reazione della catalisi eterogenea, ma in sé non aveva nulla di asimmetrico. L'apertura verso la sintesi asimmetrica si realizzò quando Knowles rese omaggio alla cultura chimica connettendo le ricerche sulla stabilità di fosfine asimmetriche condotte da Leopold Horner in Germania a partire dal 1961 e da Kurt Mislow[49] negli Stati Uniti qualche anno dopo. L'idea vincente di Knowles fu di introdurre l'asimmetria nelle molecole dell'efficientissimo catalizzatore di Wilkinson attraverso le fosfine di Horner e Mislow. Queste fosfine asimmetriche avevano una semivita di due ore a 115 °C, un tempo sufficiente per le applicazioni industriali. Tralasciando tutti i passi intermedi della ricerca di Knowles possiamo riferirci alla sequenza di Figura 3.

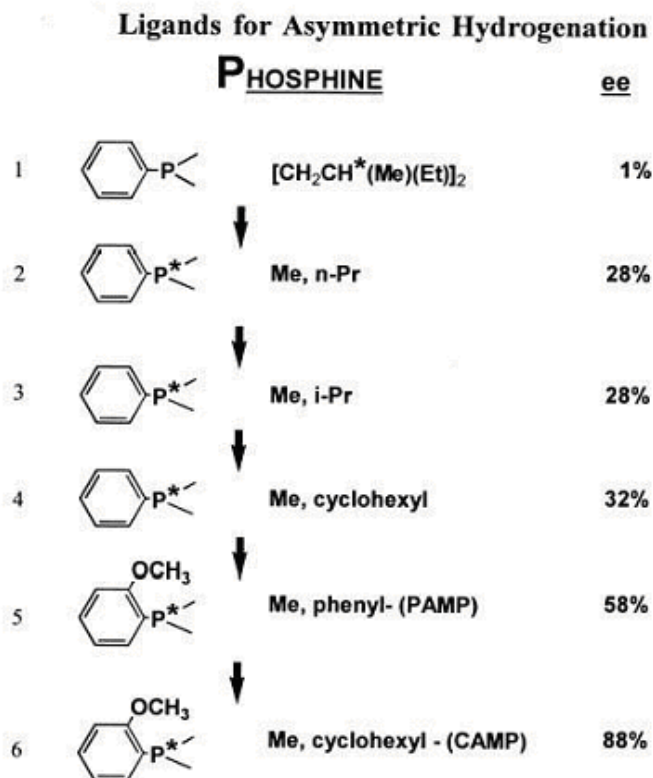


Figura 3

Inizialmente il gruppo diretto da Knowles preparò dei catalizzatori con l'asimmetria presente nella catena laterale delle fosfine, ma l'eccesso enantiomerico era trascurabile. Poi si avvertì l'esigenza di 'spostare' l'asimmetria direttamente sugli atomi di fosforo, e i risultati si dimostrarono piuttosto promettenti. Il passo successivo fu di introdurre in orto un gruppo anisile, "per fornire qualche impedimento sterico ed un sito per un possibile legame a idrogeno". Il carattere duplice della costruttività di Knowles è evidente: da una parte si introduce un ingombro nello spazio molecolare, dall'altra questo ingombro non è elettronicamente indifferente, ma può fornire un punto di aggancio per molecole specifiche.

Questo secondo aspetto, di informazione posta a livello strutturale, è in effetti quanto è ritenuto tipico della chimica supramolecolare. Il risultato dell'introduzione del gruppo anisile fu di portare l'eccesso enantiomerico al 58%; un'ulteriore modifica dei sostituenti della fosfina portò l'eccesso ad un sonante 88%, un valore che dopo più di 30 anni Knowles commentò con parole giustamente enfatiche - per la chimica e per la chimica industriale:

"Tutto ciò sembra troppo facile e semplice ma per la prima volta *da sempre* si era ottenuta una selettività da enzima con un catalizzatore fatto dall'uomo! Mai, anche nei nostri più sbrigliati voli di fantasia, avevamo pensato che uno studio del tipo struttura *vs.* attività potesse convergere così rapidamente verso un prodotto di interesse commerciale. CAMP era il nostro sesto candidato. [...] Qui, con la più semplice delle molecole (CAMP) avevamo risolto uno dei più difficili (*toughest*) problemi di sintesi".[50]

Nelle conclusioni del suo discorso di accettazione del Nobel Knowles fa un'osservazione estremamente significativa. I catalizzatori per l'idrogenazione asimmetrica "possono essere una bella (*nice*) alternativa ma in nessun modo rimpiazzano i processi biochimici. Qui i problemi con le soluzioni diluite e gli isolamenti difficili sono spesso minori dei problemi posti da sintesi con molti passaggi". A questo punto Knowles aggiunge: "Un'area in cui questi catalizzatori regneranno supremi è la preparazione di D-amminoacidi o di altri isomeri innaturali. Qui non saranno disponibili alternative biochimiche". Con la prospettiva aperta dalla catalisi asimmetrica il chimico va oltre l'*Ersatz* di inizio Novecento; in laboratorio si è in grado di costruire i componenti di una 'natura' speculare di quella evolutasi su Gaia, il nostro pianeta vivente.

La Gaia scienza

Der christliche Entschluß, die Welt hässlich und schlecht zu finden, hat die Welt hässlich und schlecht gemacht.[51]
Friedrich Nietzsche, *Die fröhliche Wissenschaft*, 1882

L'ipotesi che il nostro pianeta sia una entità vivente è cresciuta negli ultimi trenta anni fino a diventare il punto di riferimento di un atteggiamento teorico ricco di conseguenze sperimentali, pratiche e persino legislative. Alle origini di questa ipotesi troviamo un chimico fisico inglese di nome John Lovelock, uno scienziato che era all'inizio degli anni 1960 un esperto di fama internazionale sugli aspetti più minuti e controversi della composizione dell'atmosfera terrestre. Lovelock fu contattato dalla NASA e si trovò a lavorare su un quesito estremamente innovativo: è possibile ricavare informazioni sull'esistenza o meno della vita su un pianeta a partire dalla conoscenza della composizione della sua atmosfera? Il caso specifico riguardava Marte, ma il passo decisivo verso Gaia fu compiuto quando Lovelock applicò localmente, cioè al nostro pianeta, le congetture sul rapporto fra composizione atmosferica e presenza della vita. Ciò che Lovelock e la sua collega Dian Hitchcock constatarono fu che l'atmosfera terrestre aveva una composizione estremamente lontana dall'equilibrio, un indice significativo che il 'sistema Terra' era 'infiltrato' in modo significativo (quantitativo) da esseri viventi, le uniche entità naturali in grado di mantenere un sistema aperto lontano dall'equilibrio (finché sono 'in vita'). Un caso importante era la presenza simultanea di metano e di ossigeno. Sotto l'azione della luce solare i due gas reagiscono, dando anidride carbonica e acqua. La velocità di reazione è tale che per mantenere costante la concentrazione il metano deve essere introdotto nell'atmosfera nella robusta quantità di 500 milioni di tonnellate all'anno; la costanza della concentrazione dell'ossigeno impone che 1000 milioni di tonnellate di ossigeno debbano 'rimpiazzare' ogni anno la pari quantità 'bruciata' con il metano. Secondo i calcoli dei due scienziati era statisticamente impossibile che una simile dinamica avesse un'origine esclusivamente abiotica. Lovelock continuò le sue ricerche per parecchi anni, e pubblicò nel 1979 la sua opera fondamentale sul "nuovo modo di considerare la vita sulla Terra". Dato che spesso si pensa che Gaia sia un'invenzione della New Age si deve sottolineare che il volume di Lovelock fu pubblicato presso la Oxford University Press. In questo testo viene data una definizione di Gaia:

"Abbiamo definito Gaia come una entità complessa che coinvolge la biosfera, l'atmosfera, gli oceani e il suolo della Terra; la totalità costituisce un sistema cibernetico o con retro-azione che cerca (*seeks*) un ambiente fisico e chimico ottimale per la vita su questo pianeta".

Episodi di storia della chimica del novecento

L'elaborazione dell'ipotesi di Gaia aveva avuto una svolta cruciale nel 1971, all'inizio della collaborazione di Lovelock con Lynn Margulis, una microbiologa americana. Fino ad allora Gaia aveva rispecchiato il punto di vista di un chimico-fisico, la microbiologia di Margulis fece sì che l'ecosistema batterico della Terra diventasse l'infrastruttura fondamentale per comprendere la possibile fisiologia di Gaia.

Una conferma notevole dell'ipotesi di Gaia si ebbe nel 1987, dalla collaborazione di Lovelock con Meinrat O. Andreae, uno scienziato tedesco studioso dell'ambiente oceanico dal punto di vista chimico, con S.G. Warren, un meteorologo specialista dell'albedo delle nuvole, ossia della loro capacità di riflettere la luce solare, e con Robert J. Charlson, un chimico che aveva lavorato sulla particolare interfaccia tra processi chimici e fisici nell'atmosfera. Al centro del loro interesse era il destino del dimetilsolfuro (DMS), un composto presente nell'atmosfera oceanica e che sembrava essere uno dei vettori dello zolfo dagli oceani alle terre emerse. Una delle previsioni derivate da Gaia era l'esistenza di composti di origine biologica in grado di trasportare, spostati dall'atmosfera, iodio e zolfo dalle zone di abbondanza (l'oceano) alle zone di scarsità (le terre). Fu appunto nel 1987 che i quattro scienziati poterono connettere i diversi dati in una complessa fenomenologia a cui diedero un nome straordinario "retroazione geofisiologica" (*geophysiological feedback*). La loro nota su *Nature* aveva un titolo curioso: "Fitoplancton oceanico, zolfo atmosferico, albedo delle nuvole e clima". Nell'articolo i quattro Autori facevano delle previsioni dettagliate che collegavano la riflessione della luce solare da parte delle nuvole con la concentrazione del gas contenente zolfo e con la temperatura. Nello stesso anno 1987 le previsioni furono confermate mediante osservazioni satellitari.

La complessa funzione del dimetilsolfuro nell'equilibrio termico del nostro pianeta divenne oggetto di intense ricerche il cui esito dimostrò la *necessità* di un atteggiamento olistico nei problemi dell'ambiente globale. Il DMS viene prodotto in continuazione da molte specie di fitoplancton, che lo espellono come prodotto di rifiuto. Una volta emesso il DMS raggiunge l'atmosfera, viene rapidamente ossidato a solfato, e forma un aerosol in grado di addensare l'umidità dell'aria sotto forma di nuvole. Le nuvole ricche dell'aerosol generato dal DMS sono particolarmente riflettenti, rinviando nello spazio gran parte dei raggi solari. In definitiva le specie di fitoplancton che producono DMS hanno un'importante funzione di raffreddamento del pianeta.

A livello evolutivo il fitoplancton ha sviluppato un particolare meccanismo di controllo interno della salinità, che produce DMS come catabolita. L'evoluzione biochimica avvenne per motivi 'interni', senza essere influenzata dall'impatto sul clima dovuto al prodotto finale, di scarto, di quel certo meccanismo fisiologico. Per quanto riguarda l'effetto sul clima si deve ricordare che ogni variazione globale di temperatura ha un effetto assai complesso. Un aumento di temperatura agisce sull'attività dei batteri del suolo, aumentando la loro capacità di favorire l'erosione dei minerali e la produzione di ioni calcio; l'aumento di ioni calcio che giungono al mare aumenta anche la quantità di CO₂ 'sequestrata' e precipitata nei fondali sotto forma di carbonato di calcio. Dalla diminuzione della CO₂ atmosferica risultano effetti diversi. Innanzi tutto vi è un effetto antagonista all'aumento di temperatura perché diminuisce la presenza nell'atmosfera di un gas responsabile dell'effetto serra, ma la diminuzione di CO₂ rallenta anche l'attività vegetativa nel suo complesso ... Nel 1998 Tyler Volk, un biologo dell'Università di New York così commentava questi risultati:

"Abbiamo così un sistema dove il DMS altera le nubi, che alterano la temperatura, che altera l'erosione, che altera la concentrazione atmosferica di anidride carbonica, che altera la vegetazione, che ri-altera l'erosione". [52]

Che tutti questi fattori fossero interconnessi era diventato chiaro; quale fosse il loro rapporto quantitativo e l'esito finale sulla temperatura del pianeta rimase oggetto di ricerca. Un valore di 5,6 °C fu largamente accettato per quanto riguarda l'abbassamento della temperatura media del pianeta dovuta all'attività del DMS. Si trattava di una cifra di grande rilievo, dato che la temperatura media era alla fine del secolo scorso di circa 15 °C, e che l'aumento di un solo grado porterebbe a variazioni climatiche e geofisiche imponenti.

Così la teoria di Gaia ottenne alla fine del Novecento un crescente supporto sperimentale, che dimostrava nei fatti le complesse interazioni con la Terra, intesa come un unico ecosistema, da parte di una biosfera suddivisa di una miriade di ecosistemi locali o attiva in cicli globali. Concludo questa sezione ricordando che gli ecosistemi vanno intesi *per legge* come entità viventi, secondo la Convenzione sulla diversità biologica del 1992.

Nell'Articolo 2 della Convenzione[53] vengono date le definizioni pubbliche, ufficiali, internazionali dei termini più rilevanti usati nel testo. Qui leggiamo:

"Per «diversità biologica» si intende la variabilità tra gli organismi viventi di ogni origine, compresi tra gli altri, gli ecosistemi terrestri, marini e gli altri ecosistemi acquatici, ed i complessi ecologici di cui fanno parte; ciò include la diversità nell'abito di ciascuna specie, e tra le specie degli ecosistemi".[54]

Qui l'avvallo alla concezione degli ecosistemi come "organismi viventi" è veramente potente, per almeno tre motivi: trattandosi di un importante trattato internazionale ogni parola è stata soppesata, nei testi originali e nelle tradu-

zioni; essendo la Convenzione sulla diversità biologica un documento basato su analisi scientifiche, il suo contenuto deve essere inteso come un contributo conoscitivo; infine il documento è espressione di una volontà comune delle nazioni e detta le condizioni per una 'buona condotta' in campo ambientale, rappresenta quindi una autorevole 'proposta etica'. La pertinenza di questo testo alla nostra indagine sulla rinascita della chimica è certa, e innanzi tutto ci è utile la definizione di ecosistema:

"Per «ecosistema» si intende un complesso dinamico formato da comunità vegetali, animali e micro-organismi e dal loro ambiente non vivente, che interagiscono come unità funzionale".

Nel 1994 la NASA adottò la definizione di vita data da Gerald Joyce: *life is a self-sustained chemical system capable of undergoing Darwinian evolution*. I punti essenziali della definizione sono tre: la vita è intesa come l'attività di un sistema chimico; il sistema si sostiene con flussi di energia ma senza interventi esterni sotto forma di lavoro, cioè il processo complessivo è termodinamicamente spontaneo; il sistema non solo è autoreplicante ma riproduce se stesso con la possibilità di errori e compete con altri sistemi. I primi due punti sono presenti nella definizione di ecosistema come complesso dinamico, e ancor più nella realtà interna degli ecosistemi ove gli scambi di energia si realizzano mediante le sostanze che costituiscono gli esseri della piramide alimentare.[55] Mi pare che la scienza che si va formando nello studio di Gaia offra ai chimici un illimitato campo di intervento, e certamente non solo nelle pratiche riferite al controllo dell'inquinamento o alla produzione di energia.

Conclusioni. Responsabilità dei chimici e cultura scientifica dei cittadini

Per semplificare la scrittura nelle pagine precedenti non ho mai rinviato ai miei lavori pertinenti ai temi qui trattati. Il lettore curioso o che volesse approfondire alcuni punti può riferirsi al mio *Bella e potente*. [56] Sono trascorsi diversi anni da questa riflessione complessiva sulla storia della chimica nel Novecento, e ho colto con gratitudine l'occasione offertami da Pierluigi Riani e dalla *Chimica nella Scuola* per saggiare ancora una volta quanto vado dicendo ad ogni piè sospinto: il carattere riflessivo e creativo della scrittura. In termini meno paludati, ho cercato di far sì che il presente saggio non fosse semplicemente un *restyling* dei miei lavori precedenti. [57] Per altro ogni autore, anche quelli dei graffiti sui muri, riporta nei propri testi interessi, speranze, preoccupazioni. Nel caso della presente ricerca sono stato guidato più da una preoccupazione che da una speranza: sarà mai possibile ripulire il volto della chimica dall'ondata di fango che l'ha resa irriconoscibile per la parte 'ricca' dell'umanità? È su questo interrogativo che vorrei che riflettessero gli eventuali lettori del mio contributo.

La scienza non è per nulla neutrale rispetto alle necessità, ai bisogni della società. Chi paga l'orchestra sceglie la musica, dice il proverbio. È una affermazione brutale, ma veritiera. La torpidità culturale dei chimici italiani risale (almeno) alla fine dell'Ottocento, e i segnali di una ripresa, che pure esistono, sono ancora molto deboli. Dato lo zero dell'impegno della comunità dei chimici italiani non è possibile stabilire un rapporto che non sia divergente con l'impegno delle comunità professionali di altri Paesi. Il rapporto divergente (qualcosa/zero) = infinito è però un po' troppo semplicistico, perché in alcuni casi il 'qualcosa' è già piuttosto significativo. Recentemente l'Accademia delle Scienze di New York ha pubblicato un grosso volume sulla filosofia della chimica, e il saggio conclusivo di Bruce Seely discute l'appoggio dato dalla National Science Foundation (NSF) americana alla filosofia e alla storia della chimica. [58] Per quanto riguarda la filosofia della chimica Seely, a nome della NSF, lamenta che vi siano stati troppo pochi progetti da finanziare; per la storia della chimica elenca i progetti di ricerca e i dottorati finanziati negli ultimi anni. Così l'orchestra culturale americana comincia a suonare pezzi di storia e filosofia della chimica con i finanziamenti federali.

Nel presente saggio ho sottolineato più volte i legami fra scienze chimiche e produzione materiale, e tuttavia la storia della chimica del Novecento fa capire che non tutto il destino della disciplina si gioca sul rapporto fra la chimica accademica e l'industria chimica. Le due innovazioni conoscitive più importanti della nostra disciplina nel Novecento sono state la chimica macromolecolare e la chimica supramolecolare; esse hanno avuto contesti di sviluppo molto diversi. La chimica macromolecolare nacque sotto la spinta di importanti esigenze conoscitive e di formidabili interessi politici ed economici. La chimica supramolecolare ha avuto origine e si è sviluppata essenzialmente per scopi conoscitivi, anche se le sue possibili applicazioni sono state chiare fin dall'inizio. Tuttavia non è solo il diverso rapporto con la produzione industriale che distingue le due discipline, infatti i progressi rapidissimi della chimica supramolecolare e la sua stessa nascita sono dovuti in gran parte alla disponibilità di strumenti inesistenti (alcuni nemmeno concepibili) negli anni 1920. *Autonomy* è una delle parole chiave del volume di filosofia della chimica che ho citato poco sopra. L'autonomia disciplinare non è però sufficiente a garantire un impegno culturale adeguato - adeguato, s'intende ai bisogni sociali, non alle ambizioni accademiche.

È il potere conoscitivo conquistato dai chimici che ne dovrebbe acuire il senso di responsabilità sociale. Certo, all'interno della comunità scientifica si parla spesso di tutela dell'ambiente e di tecnologie pulite, ma la preparazione degli studenti di chimica esclude tuttora le tematiche storiche ed epistemologiche, le sole che possono dare gli strumenti per una riflessione consapevole sulla bellezza e la potenza della chimica.

Concludo con una nota ad un tempo amara e di speranza. È vero, l'immagine della chimica è offuscata, ma ciò

Episodi di storia della chimica del novecento

che più importa è l'assenza di una cultura scientifica nella stragrande maggioranza dei cittadini, compresi quelli che fanno parte del ceto politico. È questo un aspetto della nostra società rischioso per la democrazia, perché molte decisioni politiche, ad ogni livello, si devono basare su informazioni scientifiche e tecnologiche che risultano indecifrabili per i cittadini e per i politici. Le prospettive di miglioramento, in tempi medi, consistono in un forte potenziamento - anche qualitativo - della comunicazione scientifica verso il pubblico generale, e in cambiamento radicale - anche quantitativo - dell'insegnamento delle discipline scientifiche nella scuola secondaria.

Bibliografia

- [1] W.Nernst, *Theoretische Chemie von Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik*, Stuttgart: Enke, 1898, p. 347; enfasi nel testo originale.
- [2] R. Abegg, G. Bodländer, "Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik", *Z. Anorg. Chem.*, **20**, pp. 453-499 (1899).
- [3] Thomson chiamò *corpuscles* gli elettroni fino al 1914.
- [4] H. Helmholtz, "On the Modern Development of Faraday's Conception of Electricity", *J. Chem. Soc.*, **39**, pp. 277-304 (1881).
- [5] R. Abegg, "Die Valenz und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen", *Z. Anorg. Chem.*, **39**, pp. 330-380 (1904).
- [6] Lord Kelvin, "Aepinus Atomized", *Phil. Mag.*, (6) 3, pp. 257-283 (1902).
- [7] Nel testo originale questa sola parola è enfaticizzata con il corsivo.
- [8] J.J. Thomson, "Cathode Rays", *Phil. Mag.*, (5) **44**, pp. 293-316 (1897).
- [9] J.W. Armit, R. Robinson, "Polynuclear Heterocyclic Aromatic Types. Part II. Some Anydronium Bases", *J. Chem. Soc.*, **127**, pp. 1604-1618 (1925).
- [10] J. Allan, A.E. Oxford, R. Robinson, J.C. Smith, "The Relative Powers of Groups of the Forms RO and RR'N in Aromatic Substitution. Part IV. A Discussion of the Observations Recorded in parts I, II, and III", *J. Chem. Soc.*, **128**, pp. 401-411 (1926).
- [11] L.P., Hammett, *Physical Organic Chemistry. Reaction Rates, Equilibria, and Mechanisms*, New York, McGraw-Hill, 1940.
- [12] I titoli dei dodici capitoli del testo di Hammett sono i seguenti: I: Structural theory: Nonelectrolytes; II: Structural theory: Electrolytes; III: Equilibrium and Energy of Reaction; IV: Reaction rates and Mechanisms: Energies, Free Energies, and Entropies of Activation; V: The Displacement Reaction; VI: Stereochemistry of the Displacement Reaction; VII: The Effect of Structure on Reactivity; VIII: Enolization and Related Reactions; IX: The Quantitative Study of Acids and Bases; X: Carbonium-ion Reactions; XI: Carbonyl-addition Reactions; XII: Atom and Radical Reactions: Other Redox Reactions.
- [13] Mi riferisco alle leggi razziali promulgate e imposte con la forza in Germania, in Italia e in tutti i Paesi satelliti dell'Asse. In realtà si tratta di un aspetto particolarmente ignobile del tentativo suicidio compiuto dall'Europa nel Novecento, tentativo portato quasi a termine scatenando due atroci guerre mondiali.
- [14] Ho qualche difficoltà a utilizzare questa parola in riferimento alle armi nucleari.
- [15] La biografia di Stern conferma quanto ho affermato sul tentativo di suicidio dell'Europa. Nel 1933, quando pubblicò le sue esperienze sui raggi molecolari, Stern era professore di chimica fisica ad Amburgo; in quello stesso anno, dopo la presa del potere da parte dei nazisti, fu estromesso da ogni incarico pubblico in quanto ebreo. Come molti altri scienziati ed intellettuali europei Stern trovò rifugio negli Stati Uniti.
- [16] R.B. Woodward, "Synthesis", in: A.R. Todd (ed.), *Perspectives in organic chemistry*, New York: Interscience, 1956, pp. 155-184.
- [17] M. Berthelot, "La chimica nell'anno 2000", *Annuario Scientifico*, **31**, pp. 111-113 (1894).
- [18] Büchner aveva distrutto, triturandoli, i 'corpi formati' che costituivano il lievito. Il succo ricavato, privo di vita, conteneva comunque una sostanza in grado di provocare i fenomeni della fermentazione.
- [19] T. Addison, *On the Constitutional and Local Effects of Disease of the Supra-Renal Capsules*, London: Highley, 1855.
- [20] Tabella elaborata da N. Applezweig, *Steroid Drugs*, McGraw Hill: New York, 1962.
- [21] H. Staudinger, "Ueber die Konstitution des Kautschuks", *Ber. chem. Ges.*, **57**, pp. 1203-1208 (1924).
- [22] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, "Crystalline High Polymers of α -olefins", *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, pp. 1708-1710 (1955).
- [23] Quando uso termini come 'devastazione' mi chiedo se per caso non sia diventato anch'io un fondamentalista ecologico. Mentre scrivevo il presente contributo mi è venuto in soccorso il titolo di un volume pubblicato negli Stati Uniti: J. A. Tarr, ed., *Devastation and Renewal: An Environmental History of Pittsburgh and Its Region*. Pittsburgh, Pa.: University of Pittsburgh Press, 2003.
- [24] Citato da: J. K. Smith, "Turning silk purses into sows' ears: Environmental History and the Chemical Industry", *Enterprise & Society*, **1**, pp. 785-812 (2000). La prima parte del titolo dell'articolo corrisponde più o meno al nostro detto "cavar sangue da una rapa". Lascio ai lettori ogni commento sulla questione della "terra agli indiani" posta dai dirigenti della Du Pont.
- [25] T. Kehoe, C. Jacobson, "Environmental Decision Making and DDT Production at Montrose Chemical Corporation of California", *Enterprise & Society*, **4**, pp. 640-675 (2003).
- [26] URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts35.html#bookmark02>.
- [27] URL: http://www.efsa.europa.eu/it/science/contam/contam_opinions/eh433_ddt.html.
- [28] È il momento di scusarmi con i lettori. Ho già abusato troppo della pazienza del Direttore di *CnS*, e debbo chiudere il mio articolo senza aver elaborato l'enorme materiale disponibile sui problemi della salute dei lavoratori addetti a molte lavorazioni chimiche. Per fortuna posso rinviare ad alcuni scritti consultabili in rete che documentano la criminale indifferenza verso gravissime malattie professionali degli imprenditori americani e di alcuni imprenditori italiani. Sulla questione del PVC e del suo micidiale monomero si legga l'ampio contributo di Gerald Markowitz e David Rosner, "Il cloruro di vinile e l'industria chimica in America: le prove di una cospirazione illegale delle imprese", URL: http://www.zadig.it/speciali/marghera/articolo_Markovitz.htm. Markowitz e Rosner sono gli autori di un libro molto importante, il cui titolo argomenta perfettamente la tesi degli autori: *Deceit and Denial: The Deadly Politics of Industrial Pollution*, Berkeley: University of California Press. Su questo libro tornerò più oltre. La documentazio-

ne portata dagli storici americani trova un complemento molto significativo in: F. Carnevale, "Il cloruro di vinile e l'industria chimica: il versante italiano della cospirazione" http://www.zadig.it/speciali/marghera/articolo_carnevale.htm. Sulla lunga tragedia dell'IPCA si veda l'articolo di F. Carnevale, "IPCA 30 anni dopo. La fabbrica ritorna alla città. Ciriè, 6 e 7 marzo 1999", URL: <http://www.snop.it/cybersno/Cybersno/snop50/ipca.htm>.

[29] G. Moriani, "Talidomide, il veleno del profitto", *Il manifesto*, 30 marzo 2001.

[30] URL: http://www.grunenthal.de/cw/de_DE/html/cw_de_de_index.jhtml.

[31] J. Wiener, "Cancer, Chemicals and History", *The Nation*, fascicolo del 7 febbraio 2005.

[32] Per loro fortuna titoli accademici dei due Autori sono più solidi di quelli di Rachel Carson. Gerald Markowitz è docente di storia al John Jay College of Criminal Justice e alla City University of New York; David Rosner è docente di storia e sanità pubblica alla Columbia University e direttore del Centro di storia ed etica dell'assistenza sanitaria della stessa Università.

[33] B. Black, *Enterprise & Society*, 4, pp. 571-573 (2003). Black è Professore di Storia e studi ambientali alla Pennsylvania State University.

[34] Citato dal Rif. 31.

[35] F. J. Ayala, *Population and Evolutionary Genetics: A Primer*, Menlo Park, : Benjamins Cummings, 1982.

[36] Non posso non ricordare che Bernal fu una personalità eccezionale nel contesto della scienza inglese, per il suo impegno politico in favore per la pace, e per il suo impegno culturale nel campo della storia della scienza. All'inizio degli anni 1930 i suoi contributi sulle dimensioni delle celle elementari dei cristalli di steroidi diedero le informazioni fondamentali per giungere alle strutture corrette degli acidi biliari e del colesterolo.

[37] K. Felix, "Some Principles of Molecular Biology", in R.E. Zirkle, *A Symposium on Molecular Biology*, Chicago, University of Chicago Press, 1959, pp. 1-15.

[38] Nella tradizione del Circolo di Vienna gli elementi fondamentali di una teoria sono tre: (1) Un formalismo astratto **F** che costituisce l'ossatura logico-matematico della teoria; il formalismo **F** è preferibilmente costituito da un calcolo deduttivo assiomatico senza un significato empirico definito. (2) Un insieme **R** di regole di corrispondenza (variamente denominate, ad esempio come 'definizioni operative', o 'regole semantiche') che attribuiscono un contenuto empirico a **F** mettendolo in relazione con i dati delle osservazioni e dell'esperienza. (3) Un modello **M** rappresentativo di **F**, che cerca di rendere comprensibile il formalismo astratto utilizzando concetti o visualizzazioni più o meno familiari. Si veda G. Peruzzi, "La fisica dei quanti tra storia, filosofia della fisica e epistemologia", URL: <http://www-phys.science.unitn.it/lcosfi/qsfdfe.pdf>.

[39] P.A.M. Dirac, "Quantum Mechanics of Many-Electron Systems", *Proc. R. Soc. London*, 123 A, pp. 714-733 (1929).

[40] M. Roncadelli, A. Defendi, *I cammini di Feynman*, Quaderni di fisica teorica, Università degli Studi di Pavia, p. 7. URL: <http://www.pv.infn.it/~boffi/cammini.pdf>; enfasi nel testo originale.

[41] Tralascio per semplicità il fatto che nei sistemi di reazione si stabilisce spesso un equilibrio fra quantità macroscopiche di reagenti e prodotti.

[42] G. Villani, *La chiave del mondo. Dalla filosofia alla scienza: l'onnipotenza delle molecole*, Napoli, CUEN, 2001.

[43] T. Reichstein, "La chimie des hormones cortico-surrénales", *Chimie & Industrie*, 66, pp. 323-329 (1951).

[44] A Mullis fu assegnato il Premio Nobel per la chimica nel 1993.

[45] Il nome è esecrabile. *Blockbuster* fu il nome dato dalla stampa a bombe utilizzate nella seconda guerra mondiale dall'aviazione inglese contro le città tedesche; il loro peso variava fra le due e le cinque tonnellate.

[46] C.J. Pedersen, "Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts", *Journal of the American Chemical Society* vol. 89, pp. 7017-7036 (1967)

[47] C.J. Pedersen, "Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal salts", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 89, pp. 2495-2496 (1967); la stima di Pedersen era basata su modelli molecolari.

[48] Brevetto francese 1.440.716, *CA*, vol.66, n. 46442m (1967).

[49] Ancora una notizia sul tema del tentato suicidio dell'Europa. Kurt Mislow è nato in Germania nel 1923 da genitori ebrei. Nel 1933 la famiglia Mislow trovò rifugio in Italia e Kurt fece gli studi secondari a Milano. Nel 1938 Mussolini si asservì definitivamente all'alleanza nazista con le leggi razziali, e i Mislow fuggirono in Inghilterra. L'odissea non era finita, perché allo scoppio della guerra i Mislow furono internati in quanto cittadini nemici (Kurt era allora studente a Cambridge); finalmente nel novembre 1940, dopo un terribile viaggio di tre settimane su una nave di rifugiati ripetutamente attaccata dai nazisti Kurt Mislow arrivò negli Stati Uniti, la sua Patria definitiva.

[50] W. S. Knowles, "Asymmetric Hydrogenations", Nobel Lecture, 8 dicembre 2001; URL: http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/knowles-lecture.pdf.

[51] "La decisione cristiana di trovare il mondo orribile e perverso, ha reso il mondo orribile e perverso".

[52] T. Volk. *Il corpo di Gaia. Fisiologia del pianete vivente*, Torino: UTET, 2001.

[53] La Convenzione sulla diversità biologica fu presentata a Rio de Janeiro il 5 giugno 1992; essa è entrata nell'ordinamento giuridico italiano con la legge 14 febbraio 1994, n. 124. Il testo della Convenzione qui citato è tratto da A. Postiglione, A. Pavan (a cura di), *Etica ambiente sviluppo. La comunità internazionale per una nuova etica dell'ambiente*, Napoli: Edizioni Scientifiche Italiane, 2001, pp. 259-289.

[54] Per maggiore sicurezza ho controllato il testo della Convenzione in inglese, spagnolo e tedesco.

[55] Gli ecosistemi si evolvono, ma dubito che si possano riprodurre. Gaia certamente non si riproduce, e questo fatto pone una interessante questione epistemologica: può esistere vita senza riproduzione?

[56] Qui rinvio ad un mio libro che dovrebbe essere ancora reperibile in libreria: L. Cerruti, *Bella e potente. La chimica del Novecento fra scienza e società*, Roma: Editori Riuniti, 2003.

[57] Tuttavia molti anni fa un amico mi avvertì: *excusatio non petita, accusatio manifesta* (la frase medioevale è ora ben presente in rete con 14.000 occorrenze).

[58] B.E. Seely, "The National Science Foundation and the Philosophy of Chemistry", in: *Annals of the New York Academy of Sciences, Chemical Explanation: Characteristics, Development, Autonomy*, 2003, pp. 370-376.