



Anno di fondazione 1824

Gli atomi di Democrito e quelli di Dalton: osservazioni marginali sulle proprietà della materia.[†]

Giorgio Montaudou [1] *

[1] Professore Emerito Università di Catania

Summary

Chemical atomism and physical atomism are not the same thing. Physical atomism is concerned with the ultimate composition and structure of the matter, up to “simple particles”. On the contrary, chemical atomism (Dalton 1804) is restricted only to the smallest particles capable of showing chemical properties. Democritus atoms resemble perhaps the modern subnuclear particles. Several philosophers contrasted the assumption that atoms cannot be further divided, since there is no logical reason to stop at any level the splitting process. The missing scientific theory was proposed by Dalton: the ultimate matter is constituted by “elements” with different weight and chemical properties, and the smallest part of each element, capable of existing without losing its chemical properties, may be called atom. Dalton’s atoms remain unaltered in all chemical reactions. If they are further split, they lose their chemical properties. Chemical atomism avoids any hypothesis on the ultimate structure of the matter. The origin of matter properties is further discussed, in connection to the atomic structure and law of mass conservation in chemical reactions. Furthermore, Greek and medieval theories on the structure of the matter are shortly discussed: alchemy, flogist, vitalism.

Key words: *Democritus, Dalton, Alchemy, Flogist, Vitalism*

Riassunto

Atomismo chimico e atomismo fisico non sono la stessa cosa. L’atomismo fisico si occupa della composizione e della struttura ultima della materia, fino alle “particelle semplici”. L’atomismo chimico (Dalton 1804), invece, si occupa solo delle più piccole particelle materiali capaci di mostrare proprietà chimiche. Gli atomi di Democrito sono forse riconducibili alle moderne particelle subnucleari, che non hanno proprietà chimiche. L’indivisibilità degli atomi di Democrito fu contestata da molti pensatori, i quali non vedevano una ragione logica del perché ad un certo stadio la suddivisione dovesse arrestarsi. La teoria che mancava fu proposta da Dalton. Per Dalton la materia è costituita da “elementi” con peso e proprietà chimiche differenti. La più piccola parte di ciascun elemento, capace di esistere senza perdere le sue proprietà chimiche, corrisponde ad un atomo. L’atomismo chimico di Dalton evita qualsiasi riferimento alla struttura ultima della materia. L’origine delle proprietà della materia sono qui discusse in relazione alla struttura atomica e alla legge di conservazione della massa nelle reazioni chimiche. Si fa inoltre riferimento alle antiche teorie greche e medievali sulla struttura della materia e delle sue proprietà: alchimia, flogisto, vitalismo.

Parole chiave: *Democrito, Dalton, Alchimia, Flogisto, Vitalismo*

[†]

*e-mail: gmontaudou@unict.it; montaudou@alice.it

1 Preambolo

Correva l'anno di grazia 1900, quando Lord Rayleigh, il maggior esponente della fisica classica, autore di importanti progressi nella fisica di fine secolo, proclamò che non vi era da aspettarsi ancora grandi scoperte nel campo della fisica. Secondo l'illustre autore, l'edificio del sapere fisico era stato completato. Analogamente, verso il 1870, Kekulè, uno dei più grandi dei chimici del secolo, affermò che l'edificio della chimica gli sembrava completo e che non c'era da aspettarsi altre scoperte. Naturalmente, i due furono puntualmente smentiti dai fatti; i progressi in fisica e chimica erano appena cominciati.

2 Particelle semplici

Spesso i manuali riportano che la teoria moderna atomica risale ai tempi dell'antica Grecia, a Democrito in particolare, ma si tratta di un fraintendimento. Gli atomi di Democrito non sono quelli concepiti da Dalton, ed è sorprendente che un fatto concettualmente così rilevante rimanga oscurato e poco dibattuto. Colpa della frattura fra le due culture. Gli scienziati non ritengono importante rifarsi alle teorie del passato e i filosofi, troppo spesso, non brillano per cultura scientifica. E' vero che la teoria atomica risale ai tempi dell'antica Grecia, a Democrito in particolare, meno vero è che gli atomi dei greci coincidano con i nostri. Inoltre, non tutti gli umanisti tengono presente che quando si parla d'atomismo, occorre distinguere fra l'atomismo fisico e quello chimico. L'atomismo chimico evita ogni riferimento alla struttura ultima della materia, mentre l'atomismo fisico si occupa proprio della composizione e della struttura ultima della materia. La domanda chiave è: esistono particelle "semplici", cioè non ulteriormente scomponibili? Se un atomo si divide in altri atomi, se due atomi si fondono per dare luogo ad un atomo differente, siamo in presenza di reazioni nucleari. Se i processi disgregativi portano alla formazione di particelle subatomiche, si entra nel dominio della fisica particellare. Le particelle elementari, infatti, non hanno proprietà chimiche. La fisica delle particelle elementari cerca di frantumare la materia in pezzi subatomici sempre più minuti, alla ricerca della struttura ultima della materia (per esempio; fotoni, elettroni, neutrini, posto che taluni di questi oggetti siano veramente semplici). Benché le particelle subatomiche posseggano una loro massa e siano pertanto corpi materiali, esse non sono dotate di proprietà chimiche, che compaiono soltanto a livello atomico, e cioè quando le particelle si combinano per formare gli atomi. L'atomismo chimico si occupa, invece, dei più piccoli oggetti materiali capaci di mostrare proprietà chimiche. Ancora al tempo di Galilei la chimica e gli atomi non esistevano. L'ipotesi di una materia ultima indivisibile era soltanto un'ipotesi non sostanziata. Dalton propose la teoria scientifica che mancava e attribuì agli atomi proprietà specifiche (dimensioni e pesi diversi, capacità combinatorie diverse). Gli atomi assunsero così una loro precisa individualità e concretezza, come tavoli e sedie. A quel punto nacque la chimica, disciplina che si occupa di atomi e molecole. Il formalismo chimico è costituito dalle formule di struttura (formule chimiche) e dalle regole di reattività dei composti chimici. Esso è diverso dal formalismo fisico-matematico, benché la matematica si applichi alla chimica e ne faciliti i calcoli. Se vogliamo descrivere un composto chimico, una proteina per esempio, ricorriamo al formalismo delle formule chimiche, non scriviamo certo un'equazione matematica. Sorprendentemente, il formalismo chimico è capace di descrivere gli oggetti reali, cioè le molecole, non solo rendendo conto dei rapporti quantitativi fra gli elementi (atomi) che le compongono, ma è capace di descriverne la forma tridimensionale esatta. Dobbiamo quindi concludere che la struttura della materia è scritta nel linguaggio della chimica. Quando costruiamo un modello tridimensionale di una molecola, non si tratta di una rappresentazione simbolica, bensì di una riproduzione in scala della molecola così come esiste in natura. La chimica descrive con esattezza la struttura e la forma degli oggetti reali.

3 Principi imponderabili

Perseguitati come stregoni, costretti a nascondersi e ad usare simboli criptici, gli alchimisti costituivano tuttavia l'intelligenza del medioevo ed erano fra i più dotti del tempo. Essi studiavano sui testi greci, latini e arabi, e tenevano in gran conto le opinioni degli gnostici e dei cabalisti, giudei, arabi e persiani. Non c'è dunque da sorprendersi che il mondo di questi dotti fosse un mondo mistico e anche magico. Erano magici anche i nomi che designavano la pietra filosofale nei suoi diversi stati (Spirito del Mondo, Fiore del Cielo, Vera Fontana della Giovinezza, Aquila Volante, Uccello di Ermete, Fenice, Leone Verde). Magica era, infine, la formula per l'evocazione del Telema, che rendeva perfetta la trasformazione dei metalli vili in oro. L'alchimia nacque nell'antico Egitto (dove si sviluppano le tecniche di doratura e le prime leghe); venne poi praticata dagli Arabi e approdò ben presto in Europa. Qui divenne una delle discipline portanti della scienza medievale che si articolava principalmente intorno all'astrologia, alla magia, e appunto all'alchimia. Quest'ultima comprendeva, in una miscela confusa e inestricabile, concetti filosofici e scientifici, principi mitologici e magici, questi ultimi infondati e fantasiosi. Ciononostante, il pensiero degli alchimisti e le loro scoperte rappresentano un tappa importante nello sviluppo filosofico e scientifico dell'Occidente.

All'alchimia si debbono grandi progressi scientifici e tecnici. Gli alchimisti sintetizzarono innumerevoli composti chimici (p.es. l'acido solforico) e contribuirono allo sviluppo delle tecniche di vetrificazione, della ceramica e della metallurgia.

Non tutto era insensato nella teoria alchemica, anzi talvolta si trattava di concetti profondi. L'alchimia partiva dalla suggestiva ipotesi che esiste realmente la possibilità di una trasformazione naturale dei minerali nel seno della Terra, in analogia alle trasformazioni che avvengono nella gestazione degli animali, che subiscono tutta una serie di trasformazioni intermedie prima di assumere la forma definitiva. Come non credere alle trasformazioni dei metalli, quando l'alchimista era in grado di far "scompare" un pezzo d'argento, per esempio, sciogliendolo nell'acido nitrico! L'intuizione che esista una analogia sostanziale fra mondo minerale e animale, domina il pensiero medievale. Secondo l'ipotesi alchemica, esiste un parallelo fra la gestazione degli animali (durante la quale avvengono vari cambiamenti) e i minerali, anch'essi soggetti a trasformazioni, a maturazione. In accordo con tanta parte della cultura medievale, che ha nel mistero il suo pilastro giustificativo di credenze non altrimenti sostenibili, i "principi" sono occulti, avvolti nel mistero, sono "imponderabili e imperscrutabili". Essi hanno il potere di conferire le proprietà ai corpi. Così, la pietra filosofale domina l'evoluzione minerale, accelerando l'altrimenti lentissima maturazione dei metalli vili in oro. La trasmutazione avviene solo quando la pietra entra nel metallo. L'elisir di lunga vita domina a sua volta l'evoluzione biologica. La quintessenza è il principio curativo della iatrochimica di Paracelso. E così, intrise di soprannaturale e di magia, acquistavano forza di realtà immagini fantasiose come la pietra filosofale e l'elisir di lunga vita. Le proprietà dei materiali non venivano fatte derivare dai singoli composti chimici; esse erano dovute ai "principi". Essi entravano e uscivano dalla materia, che acquistava le proprietà che un particolare "principio" le conferiva. La trasformazione dei metalli in oro era creduta operabile tramite la pietra filosofale; se si riusciva a farla penetrare nel metallo vile, esso si sarebbe trasformato in oro. Il sogno alchemico della pietra filosofale era profondamente radicato nella cultura medievale, ed era ancora vivissimo in epoche non sospette. Oggi sappiamo che i metalli provengono dai processi di fusione nucleare che avvengono nel nucleo stellare, ma nel medioevo l'alchimia aveva distillato soluzioni alternative: basterà trovare la "pietra" e "l'elisir" per dominare tutto, occorreva soltanto scoprire il segreto della transustanziazione. E si scatenava così la folle caccia alchemica che durò circa un millennio.

La iatrochimica, antenata della moderna farmaceutica, era anch'essa legata ad un misterioso principio: "la Quintessenza". La iatrochimica vide in Teofastro Bonfast Von Hohenheim, al secolo Paracelso, il suo maggior cultore, e anche un fantasioso imbonitore, cui dobbiamo grandi progressi nel campo della medicina. Infatti, il concetto ippocratico della malattia come squilibrio interno, venne sostituito da Paracelso con quello di stato patologico provocato da un agente esterno. Forte

di questa teoria, egli curò con successo la sifilide col mercurio, ricercò farmaci di origine minerale, e mise a punto procedimenti per la preparazione e la purificazione delle sostanze naturali. Ma Paracelso non rinunciò ai riti e alle pratiche magiche. Quattro erano gli elementi dei presocratici, a cui Aristotele aggiunse poi un quinto elemento, l'Etere o Quintessenza, che gli serviva a spiegare le straordinarie proprietà dei corpi celesti. In contrasto col moto lineare dei corpi terrestri, gli astri descrivono delle orbite circolari (il cerchio è simbolo di perfezione), non si arrestano mai, non salgono o cadono, perché sono immersi nell'Etere che è l'elemento perfetto, eterno e incorruttibile. Paracelso sostenne che occorreva mettere a profitto le proprietà taumaturgiche della Quintessenza, bisognava dosare e riuscire a miscelare perfettamente i costituenti fondamentali della materia, in modo da ottenere che la Quintessenza penetrasse in un corpo, trasformandolo in medicamento. E naturalmente, per raggiungere lo scopo occorreavano le pratiche più misteriose. Il carattere sacro, connesso al fatto di compiere l'opera della natura, ma anche il bisogno di difendersi dalle accuse di stregoneria, esigono che l'alchimista si esprima in un linguaggio oscuro, di difficile comprensione. Infatti Paracelso produce opere monumentali, costellate di neologismi strani, la cui esatta interpretazione rimane impresa disperata perfino per i suoi discepoli più prossimi. La storia dell'alchimia, fatta di persecuzioni e di roghi, il linguaggio fumoso e contorto usato dagli alchimisti, si prestano mirabilmente a esprimere la condizione criptica in cui furono costrette la cultura e la scienza medievali.

Anche ai tempi d'oggi, in cui tanta parte della loro scienza è stata superata, gli alchimisti rimangono dei precursori che dimostrarono, in un contesto storico in cui tale atteggiamento era molto avversato, l'importanza fondamentale dell'esperimento nell'indagine dei fenomeni naturali.

4 Flogisto

Il problema dei chimici fu di passare dalla rappresentazione simbolica alla struttura reale dei composti chimici, cioè alle formule che rappresentano gli oggetti reali che sono atomi e molecole. La chimica non esisteva nel mondo antico. Era difficile costruire una teoria della struttura della materia facendo esclusivo riferimento ad oggetti macroscopici. Aristotele si era posto il problema della costituzione della materia, delle sue proprietà (qualità), delle sue trasformazioni, ma l'aveva impostato sulla base dei "principi" e degli "elementi". Questa teoria aveva portato Aristotele a confondere la materia con la qualità.

Nel medioevo, "principi", collegati alle concezioni ermetiche (da Ermete Trimegisto) circa l'universo vivente, portarono all'Alchimia: la trasformazione dei metalli in oro tramite il "principio" della pietra filosofale, l'elisir di lunga vita, il vitalismo.

Il "flogisto" (principio del fuoco) fu la prima enunciazione di una teoria chimica; portò a raccogliere e generalizzare le reazioni di ossidazione. Essa mancava tuttavia di rispondenza con la realtà. Solo con la scoperta che la massa dei reagenti è una quantità che si conserva nelle reazioni chimiche, Lavoisier poté fondare la chimica e spiegare la combustione e la respirazione. L'atomismo democriteo fu avversato da Platone e poi bandito per tutto il medioevo, perché era una dottrina materialista che rifiutava ogni distinzione fra trascendente e immanente. Per Democrito tutto ciò che esiste è nella natura, in essa si trovano tutte le cause possibili di ogni essere esistente. Aristotele accettò l'ipotesi atomistica di Democrito, anche se non credeva all'esistenza del vuoto, e pensava che gli atomi fossero separati da aria. Di fondamentale importanza per il paradigma aristotelico, sono i quattro "elementi" (fuoco, aria, acqua, terra) a cui andavano aggiunte le "qualità" (secchezza, caldo, umidità, freddo), necessarie per permettere il passaggio da un elemento all'altro. La mescolanza degli "elementi" portava poi ai vari materiali presenti in natura. Gli alchimisti, nel periodo alessandrino e durante il medio evo, perfezionarono questa teoria della struttura della materia. Secondo costoro, la combinazione della materia bruta con uno dei "principi chimici" portava alla formazione dei corpi naturali. Le proprietà dei materiali non venivano fatte derivare dagli atomi; esse erano dovute ai "principi", che entravano e uscivano dalla materia, di per sé informe, che acquistava le proprietà che un particolare "principio" le conferiva. Solo quando la materia si combinava con i "principi" si ottenevano gli "elementi", e cioè i costituenti primi delle sostanze

terrestri. Oggi non ci sfugge la debolezza di una tale teoria. I “principi” sono astrazioni, rimangono misteriosi e inaccessibili alla sperimentazione e non trovano posto nella moderna teoria della struttura della materia. Gli alchimisti indicarono inoltre alcuni “principi chimici”. Si trattava, nella versione di Paracelso, di Sale, Zolfo, Mercurio. Un esempio eclatante di quanto dannoso sia stato il ricorso a “principi” arbitrariamente definiti è la secolare ricerca della “pietra filosofale” e dello “elisir di lunga vita”. Un “principio” del tutto immaginario, il flogisto (o principio di infiammabilità), fu introdotto intorno alla fine XVII secolo. La teoria del flogisto (Becher 1669, Stahl 1723), era perfettamente aderente al paradigma aristotelico e fu ideata per puntellare le difficoltà incontrate nello spiegare i dati sperimentali relativi alla combustione. Secondo Aristotele, la combustione è un fenomeno in cui avviene una “decomposizione” della sostanza che brucia, che viene così scomposta negli elementi fondamentali. Se osserviamo un ceppo di legno verde che brucia, vediamo apparire il fuoco (il primo elemento), vediamo il fumo (fatto di aria), vediamo l’acqua formarsi e friggere all’estremità del ceppo, e infine il residuo di cenere non è altro che terra, l’ultimo dei quattro elementi. Quando questo modello della combustione come reazione chimica di decomposizione veniva applicato ai metalli, era necessario ammettere che qualcosa (nella fattispecie il principio del flogisto) lasciasse il metallo che, da duro e lucente, si trasformava in un materiale terroso (la ruggine, nel caso del ferro). La teoria del flogisto non riusciva però a spiegare l’aumento di peso dei metalli dopo la combustione. I sostenitori del paradigma si ridussero a postulare che il flogisto avesse un “peso negativo”. Furono le contestazioni di Lavoisier (1770-90) sul fenomeno della combustione a costituire il tallone d’Achille del vecchio paradigma aristotelico e l’abbandono definitivo della teoria dei principi.

5 Vitalismo

Famoso è l’esempio della “forza vitale”, misterioso principio aristotelico di origine metafisica, che sarebbe stata associata ai composti organici, la cui sintesi era riservata agli esseri viventi. L’influenza negativa di questa credenza, si perpetuò fino agli inizi del XX secolo. Infatti, secondo le dottrine che andarono note col nome di “vitalismo”, le cellule viventi non obbediscono soltanto alle leggi della chimica, ma sarebbero soggette anche a forze vitali (mai trovate). Oggi sappiamo bene che la chimica è sufficiente a spiegare tutti i fenomeni cellulari. “La causa della maggior parte dei fenomeni che avvengono nell’organismo animale è così profondamente nascosta alla nostra comprensione che certamente non saremo mai in grado di scoprirla. Chiameremo questa causa nascosta forza vitale” (Berzelius, 1818). Il mito del vitalismo affermava la separazione fra vivente e non vivente e risentiva ancora della pristina concezione statica (“fissista”) del mondo reale. La teoria del vitalismo era basata sulla presunzione che nei composti ottenuti da organismi viventi, e quindi definiti “organici”, dovesse celarsi una misteriosa forza che li rende intrinsecamente diversi dagli oggetti non viventi, qualcosa che non obbedisca alle leggi della scienza. Si ipotizzava un meccanismo di origine soprannaturale. La teoria del vitalismo fu falsificata nel 1828 da Wöhler, che riuscì ad ottenere urea per riscaldamento di cianato di ammonio, un sale inorganico. Da citare anche la sintesi dell’acido acetico e dell’acido salicilico presente nelle foglie del salice (Kolbe, 1845). Nel 1861, Kekulé definì “composti organici” quelli che contengono carbonio, senza alcuna correlazione con gli organismi viventi. Non vi è differenza di composizione chimica nei composti della materia vivente e non vivente. Ma cosa contraddistingue l’insieme dei composti naturali? Rispetto ai composti di sintesi, i composti naturali hanno dimensioni maggiori; includono pochi atomi di alogeno o di azoto rispetto alla quantità di atomi di ossigeno e hanno strutture tridimensionali molto complesse. C’è qualcosa di diverso nei composti naturali, ed è l’informazione che in essi è contenuta: la giusta disposizione di alcuni atomi per interagire con opportuni recettori, ad esempio. Questa informazione è stata acquisita in un processo spontaneo durato milioni di anni. Il formalismo chimico, non esisteva neppure in embrione nel mondo antico. Solo alla fine del XVIII secolo Lavoisier riuscì a gettare le basi del formalismo chimico, enunciando la “Legge della Conservazione di Massa nelle Reazioni Chimiche”. Un residuo del vecchio vitalismo si ritrova nel tentativo di cercare qualcosa che sfugga alle leggi della scienza (mente, autocoscienza). Si

spera di trovare oggetti materiali che non obbediscano alle leggi della natura, così come sono state accertate dalla scienza.

6 Gli atomi esistono davvero

Democrito, come tutti i pensatori greci, non faceva lavoro sperimentale. Le sue erano “esperienze concettuali”, pura speculazione. Egli riteneva che la materia constasse di oggetti di dimensioni finite, che variano da quelle più grandi fino a particelle infinitamente piccole e indivisibili, dette appunto atomi. Questo assunto presta però il fianco ad una obiezione logica, e l’indivisibilità degli atomi fu contestata già nel mondo greco e poi da Leibniz, che non vedeva ragione del perché ad un certo stadio la suddivisione dovesse arrestarsi. In effetti, senza un’ipotesi che spieghi la ragione della indivisibilità, l’assunto di Democrito è insostenibile. Un secondo problema che l’ipotesi di Democrito non risolveva era quello di giustificare le diverse proprietà degli oggetti materiali. Gli atomi ipotizzati da Democrito erano costituiti da materia inerte che non possiede alcuna proprietà chimica specifica. Per risolvere il problema, occorreva costruire una teoria della struttura della materia che rendesse conto di come dalla materia inerte si possano originare i vari oggetti materiali. Per Democrito l’essere è costituito da atomi immersi nel vuoto, e la qualità dei corpi viene dall’aggregazione degli atomi. Il divenire del cosmo e della natura sono dovuti al continuo scontrarsi degli atomi, i quali formano e distruggono gli oggetti materiali. Gli atomi di Democrito sono oggi forse identificabili con le particelle subatomiche più semplici (elettroni, fotoni, quark) di cui consta la materia. Infatti, queste particelle subatomiche sono prive di proprietà chimiche come gli atomi di Democrito. Gli atomi, per come li conosciamo oggi, sono stati “inventati” da Dalton nel 1804. Questi propose che la materia fosse costituita in modo discontinuo da “elementi”, ciascuno avente peso, volume e proprietà chimiche differenti (ferro, alluminio, calcio, hanno pesi diversi). Gli atomi di Dalton sono stabili a tutte le sollecitazioni chimiche, essi risultano pertanto indivisibili, capaci soltanto di combinarsi, rimanendo intatti, con altri atomi. Oggi sappiamo che, se sottoposti a sollecitazioni molto energiche, anche gli atomi si rompono, ma le loro proprietà chimiche originali vengono perdute e le particelle subatomiche generate non hanno proprietà chimiche. Alcune particelle subatomiche sono cariche elettricamente, altre no, e tutte sono al di fuori del mondo della chimica.

Gli atomi di Dalton sono, dunque, ben altri oggetti rispetto a quelli di Democrito, sono i veri costituenti della materia, responsabili delle proprietà specifiche dei corpi naturali. Tuttavia, quando Dalton propose la sua teoria atomica (1804), non vi era nessuna prova diretta dell’esistenza degli atomi. Tutto quello che i chimici potevano fare era di stabilire le quantità minime con cui gli elementi entravano in combinazione fra loro, e cioè i “pesi atomici”. Dedurre da questa stechiometria che gli atomi esistono davvero era tutta altra cosa, e molti chimici rimasero scettici. Tuttavia, la teoria di Dalton semplificava i problemi stechiometrici ed era in accordo con tutte le evidenze sperimentali. I chimici ottocenteschi decisero quindi di assumerla come vera, senza dover necessariamente credere all’esistenza reale degli atomi. L’approccio “strumentale” degli scienziati fu veramente coraggioso e si sviluppò così una sorta di “strumentalismo chimico”, che durò per tutto il secolo. L’esistenza degli atomi fu messa in dubbio fino alla fine del 1800. Boltzmann aveva dimostrato che la sua teoria cinetica dei gas imponeva che esistessero gli atomi. Tuttavia, mancava una prova sperimentale e una stima della massa e dimensioni atomiche. J. B. Perrin nel 1913 effettuò l’esperimento suggerito da Einstein per spiegare il moto browniano. Perrin eseguì misure di sedimentazione di particolati argillosi in acqua, stimò la massa delle particelle, che sedimentavano più lentamente del previsto a causa degli urti molecolari, e ricavò le dimensioni di atomi e molecole. Gli atomi assunsero così una loro precisa individualità e concretezza, come tavoli e sedie. Molte sono le testimonianze dei più grandi maestri in merito a questo strumentalismo metodologico.

7 Elementi e atomi

L'antica Astronomia si occupava di oggetti di grandi dimensioni. Ne studiava il moto e applicava la matematica necessaria a descriverlo. I materiali che si trovano sulla Terra hanno dimensioni più piccole degli astri. Molti sono macroscopici, studiabili mediante discipline come la Geologia, Zoologia, Botanica. Altri oggetti sono microscopici, e le loro dimensioni possono essere così piccole da renderli invisibili anche al microscopio. Lo sviluppo di una teoria chimica era necessario perché la costituzione dei materiali potesse essere trattata a livello dei singoli oggetti costituenti la materia, e cioè gli atomi. La teoria molecolare della struttura della materia fu sviluppata elaborando un linguaggio (formule chimiche) adatto al livello delle dimensioni degli oggetti che tratta, e cioè gli atomi. La necessità di dare dei nomi ai composti chimici, di identificare gli oggetti che costituiscono il mondo della chimica, portò inizialmente all'adozione di un linguaggio simbolico. Molti furono i simboli usati dagli alchimisti per indicare elementi, composti chimici reali o immaginari. Lungo fu il cammino che portò dal simbolismo iniziale all'attuale linguaggio chimico delle formule strutturali, che permettono la riproduzione in scala delle molecole così come esistono in natura. La parola "elemento", oggi usata correntemente come sinonimo di atomo, in realtà risale ai presocratici greci e ad Aristotele che la usavano per indicare una combinazione di materia informe e di "principi" portatori della qualità.

Oggi "elemento" e "atomo" vengono usati come sinonimi. La parola "elemento" può trarre in inganno, se viene riferita al suo significato originario. Al tempo di Dalton la chimica aveva fatto progressi, si contavano già una ventina di elementi, fra gas, metalli e metalloidi. L'idea innovativa di Dalton fu di concepire questi "elementi" chimici suddivisi in atomi. La materia è, quindi, discreta, non costituisce un continuo come la vediamo noi a livello macroscopico. Dalton si richiamò al nome democriteo perché assumeva che l'atomo fosse la più piccola parte di un elemento chimico capace di esistere senza perdere le sue proprietà specifiche. Il peso atomico del ferro, per esempio, è la quantità minima di ferro capace di combinarsi con lo zolfo per formare il composto chimico noto come pirite.

8 Conservazione della massa

La chimica ha sempre avuto a sua base la bilancia. I problemi iniziali furono dovuti alla difficoltà di stabilire il principio di conservazione della materia. Lavoisier risolse il problema più misterioso ed urgente della sua epoca: la combustione dei corpi e la sua relazione con l'aria. I migliori ingegneri del XVIII secolo si erano cimentati invano con il problema dell'ossigeno dell'aria. Lavoisier spiegò la combustione, l'ossigeno sostituì il metafisico Flogisto (principio di infiammabilità), e la chimica cominciò. Il problema iniziale dei chimici era di passare dai simboli alle formule strutturali, che sono icone degli oggetti reali e ne rispecchiano anche la forma tridimensionale. La necessità di dare dei nomi e di identificare gli oggetti che costituiscono il mondo della chimica, portò inizialmente all'adozione di un linguaggio simbolico. Molti furono i simboli usati dagli alchimisti per indicare gli elementi e i composti chimici. Un decisivo progresso si ebbe con la teoria atomica, che permise di descrivere quantitativamente la composizione delle molecole. La teoria della valenza, che definì il potere combinatorio di ciascun atomo, diede inizio alle prime ipotesi sull'architettura molecole. Le formule strutturali permettono la riproduzione, in scala, delle molecole così come esistono in natura. Le conoscenze del mondo antico erano limitate, gli antichi studiosi ignoravano l'esistenza di oggetti invisibili ad occhio nudo (l'esistenza dei microbi rimase del tutto ignota fino al 1670, Leeuwenhoek). Per avere una teoria della struttura della materia che poggiasse su basi reali occorreva conoscere la costituzione degli oggetti submicroscopici: gli atomi e le molecole. Oggi sappiamo che i loro "elementi" sono in realtà oggetti complessi. L'aria è una miscela di molecole biatomiche; l'acqua è un composto di idrogeno e ossigeno; il fuoco è costituito da grumi di carbonio incandescente e da gas prodotti nella combustione, la terra è una miscelanza complessa di composti organici e inorganici. In assenza di informazioni sugli oggetti più semplici, la materia era un grosso problema e la scelta degli antichi studiosi fu di ipotizzare

una materia che fosse soltanto un substrato inerte, privo di proprietà, e di attribuire l'origine delle proprietà dei vari corpi a "principi" metafisici oppure a misteriose (non definite) combinazioni di atomi democritei. La chimica stentò a svilupparsi fino agli inizi dell'800, perché non era ben fondata. Per tutto il diciottesimo secolo la chimica non distingueva fra elementi, composti, miscele. Mancava della sua legge fondamentale: la conservazione della massa. Il flogisto, fu spazzato via appena Lavoisier stabilì che la massa materiale si conserva nelle reazioni chimiche. Una volta stabilita la legge fondamentale, fu possibile l'avvento della teoria atomica e molecolare che ha permesso la formalizzazione della chimica moderna. Gli atomi di Dalton e le molecole di Avogadro e Cannizzaro mostrarono poi quali siano i costituenti della materia. Per effetto di queste scoperte si arrivò a definire la composizione e la struttura degli oggetti reali. Perché la massa si conserva? Le ragioni per cui nelle reazioni chimiche la massa si conserva, erano del tutto ignote a Lavoisier. Quali sono le ragioni per cui diviene possibile una tale legge di conservazione della materia coinvolta nelle reazioni chimiche? Di fronte alla evoluzione copiosa di calore che spesso accompagna le reazioni fra i corpi, sembra proprio strano che la massa totale si conservi. Solo quando si comprese che le reazioni chimiche coinvolgono soltanto scambi di elettroni fra gli atomi e le molecole reagenti, fu chiaro che non si potevano registrare cambiamenti di massa. Gli effetti calorici, e talvolta luminosi, delle reazioni sono difficili da spiegare in assenza di nozioni sulla struttura elettronica dell'atomo. Infatti gli elettroni, scambiandosi fra gli atomi, vanno ad occupare posizioni energetiche differenti, e ciò provoca gli effetti termici e luminosi osservati. Naturalmente, l'energia in gioco è talmente piccola, che la eventuale conversione di massa risulta trascurabile. Per avere reazioni con scomparsa di massa, e quindi la violazione del principio della sua conservazione, occorre andare a reazioni nucleari, che cioè coinvolgono i nuclei atomici con fenomeni di fissione o fusione. Quando Einstein (1906) scrisse l'equazione che stabilisce l'equivalenza fra massa ed energia, indicò che una quantità infinitesima di materia che si trasforma sviluppa una grande quantità di energia. Questa teoria segnò la fine del dualismo massa/energia, concezione che durava da millenni, ma allora non trovò conferme dirette poiché le uniche trasformazioni di materia note a quel tempo erano le reazioni chimiche. Queste avvengono per scambio di elettroni coinvolti nella formazione dei legami chimici fra gli atomi di ciascuna molecola. Nelle reazioni chimiche (e cioè in tutti i processi naturali che coinvolgono la materia vivente e non), lo scambio di energia è modesto e quindi la massa dei corpi che reagiscono rimane costante. Pertanto, la predizione di Einstein rimase una possibilità affascinante ma non dimostrabile della sua teoria della relatività ristretta. Le cose cambiarono quando (1938) fu osservata la fissione dell'Uranio. Questa volta non si trattava di una reazione chimica con semplice spostamento di elettroni. Qui si era in presenza di una reazione nucleare: un atomo si spezzava in più parti, e nel processo una sensibile quantità di massa si trasformava in energia. La legge della conservazione di massa non vale per le reazioni nucleari.

9 Origine delle proprietà della materia

Qual è l'origine delle diverse forme di materia riscontrate in natura? Come sorgono, a cosa sono dovute le differenti proprietà della miriade di materiali che ricoprono la superficie del pianeta, incluso la materia biologica e vivente? L'origine delle proprietà dei materiali era davvero misteriosa, e tale rimase per il mondo greco. La risposta della riflessione greca non poteva che essere filosofica, speculativa.

La teoria atomica diede consistenza all'esistenza degli atomi, ma ciò non bastava a risolvere il mistero dell'origine delle multiformi proprietà della materia. Perché erano diversi e perché avevano pesi e proprietà (chimiche e fisiche) diverse fra loro? Ai primi del 1900, il modello di Rutherford e Bohr segnò l'inizio della attuale teoria della struttura atomica e delle proprietà della materia. Gli atomi sono composti di protoni e neutroni che stanno nel nucleo, e di elettroni periferici disposti in strati. Protoni, neutroni ed elettroni, non sono portatori di qualità chimiche, anche se dotati di carica elettrica. In realtà, protoni e neutroni non sono particelle semplici, ma soltanto quelle più stabili nel campo di temperatura e pressione ambientali. Essi sono composti di

quark, gluoni e di un certo numero di altre particelle chiamate elementari, ma che tali potrebbero non rivelarsi. Anche queste particelle subnucleari rappresentano esempi di materia senza proprietà chimiche.

Tuttavia, proprio gli elettroni contenuti nell'ultimo strato determinano le reattività chimiche e le proprietà sensoriali degli atomi, mentre il nucleo ne determina il peso e alcune proprietà fisiche. Il sistema periodico degli atomi (impropriamente detto sistema periodico degli elementi) di Mendeleev, rende conto in maniera dettagliata del rapporto fra elettroni periferici e proprietà chimiche degli atomi, ma occorre notare che alcune proprietà fisiche degli atomi sono anche funzione del peso atomico. Tutto ciò è veramente sorprendente: le proprietà della materia dipendono soltanto dal numero di protoni e neutroni contenuti in un atomo. Gli elettroni sono legati al nucleo da deboli forze coulombiane, e sono quindi facilmente estraibili. Molto più fortemente sono legati fra loro protoni e neutroni che però sono anch'essi estraibili. Talvolta si osserva la fuoriuscita spontanea di particelle subatomiche, dovuta all'instabilità intrinseca degli edifici nucleari più grandi. L'esistenza degli isotopi e la radioattività sono fenomeni connessi alla stabilità degli edifici nucleari, che diviene sempre più problematica per i nuclei più pesanti. Le reazioni chimiche sono dovute a spostamenti di elettroni. Anche i nuclei atomici cambiano di posto all'interno delle molecole, ma rimangono inalterati (legge della conservazione della massa). Invece, le reazioni nucleari coinvolgono oggetti differenti ed energie molto superiori. La conservazione della massa non viene più rispettata, i nuclei atomici si riarrangiano, cambiano identità. La chimica si occupa di atomi con proprietà ben definite, legati fra loro in modi che possono cambiare drasticamente come conseguenza di spostamenti dei loro elettroni periferici. L'energia in gioco è relativamente modesta, dovuto alla piccola differenza energetica fra gli stati elettronici. Infatti, molta chimica si svolge in seguito al comportamento degli elettroni ottici, sensibili all'azione della luce. In conclusione, esiste una correlazione univoca fra una quantità apparentemente soltanto ponderale (protoni e neutroni), e le qualità (sensoriali) della materia corrispondente. Un risultato che, a rifletterci, può sembrare riduttivo rispetto alla complessità del problema dell'origine delle proprietà della materia, così come era stato percepito dai filosofi. Tuttavia, questa è la scienza, per cui spesso diviene ovvio e banale ciò che prima appariva misterioso e impenetrabile.

10 Oltre il carbonio tetraedrico

Il carbonio di Kekulé e Van't Hoff aveva struttura tetraedrica e pertanto i quattro legami erano ipotizzati sempre tutti equivalenti. I modelli molecolari basati sul carbonio tetraedrico ressero la scena fino al 1930 e furono universalmente usati dai chimici nelle rappresentazioni degli edifici molecolari.

Fu l'introduzione dell'ibridizzazione degli orbitali, introdotta da Pauling su basi quantomeccaniche, che aggiunse la geometria trigonale e cilindrica a quella tetraedrica, introducendo così la nozione innovatrice della non equivalenza dei legami del carbonio nei composti insaturi. L'applicazione del nuovo modello atomico alle molecole, permise di razionalizzare l'ordine frazionario di alcuni legami mediante l'ipotesi della risonanza, e permise di disegnare geometrie molecolari realistiche, in accordo con i dati cristallografici (benzene, peptide).

Il problema della natura del legame chimico rimase irrisolto fino al 1926, quando Schroedinger formulò la sua equazione d'onda, e Eitler e London (1928) calcolarono l'energia di scambio fra due atomi in funzione della coordinata di reazione. Fu dimostrato che lo scambio elettronico su due atomi adiacenti porta ad una stabilizzazione energetica, con formazione di un legame chimico e nascita della molecola. La quantomeccanica ebbe successo nello stabilire i livelli elettronici e i numeri quantici, razionalizzando la tavola periodica degli elementi e i loro spettri elettronici. Tuttavia, Mendeleev aveva già costruito la tavola periodica. La spiegazione della formazione del legame covalente, tramite il calcolo dell'energia di scambio, è altro successo importante, benché il fenomeno della messa in comune di due elettroni di valenza per formare un legame covalente fosse stato introdotto già da G.N. Lewis. Lo sviluppo successivo fu operato da Pauling nel 1930, che si pose il problema dei legami multipli. Il principio di Pauli vieta che l'orbitale (atomico o

elettronico) sia abitato da più di due elettroni. Non era quindi possibile ipotizzare che lo scambio elettronico fra due atomi adiacenti comportasse la presenza di quattro elettroni in un unico orbitale, e l'uso di due orbitali *s* rendeva problematica la geometria molecolare. Pauling calcolò la forma degli orbitali atomici possibili. Egli immaginò che uno o più nodi di separazione individuassero orbitali elettronici di energia più elevata. Questa era l'energia che doveva essere spesa per tenere la distribuzione elettronica più distante dal nucleo atomico. Nacquero così gli orbitali *s*, *p*, *d*, ciascuno con una sua peculiare geometria. Quella degli orbitali *s* è sferica, mentre quella degli orbitali *p* è assiale. Pauling si rese conto che, per ottenere la tetravalenza del carbonio doveva ricorrere ad un trucco, e cioè alla ibridizzazione degli orbitali. L'introduzione degli orbitali ibridi gli permise di ottenere quattro orbitali a simmetria sferica (del tipo sp^3), che risultano orientati ai vertici di un tetraedro e danno conto della geometria molecolare dei composti saturi. Un'altra ibridizzazione possibile (del tipo sp^2) risulta in una simmetria trigonale di tre orbitali del carbonio, ma lascia intatto un orbitale di tipo *p* con una distribuzione assiale che permette la formazione di un doppio legame. Infine, l'ibridizzazione del tipo sp lascia intatti due orbitali di tipo *p*, perpendicolari fra loro, e permette la formazione di un legame triplo a simmetria lineare.

Intorno al 1930, la delucidazione della struttura chimica per mezzo della diffrazione ai raggi X era già avanzata. Dopo le prime esperienze di Laue (1909), che aveva intuito che i raggi X erano dello stesso ordine di grandezza dei reticoli nei cristalli atomici e molecolari, i Bragg (1913) avevano dimostrato tramite la diffrazione ai raggi X, la struttura tetraedrica del diamante e, usando le trasformate di Fourier, avevano messo a punto gli algoritmi per ricavare le coordinate atomiche degli atomi dalle figure di diffrazione. Pauling cominciò subito ad usare la diffrazione ai raggi X, e si accorse che esisteva una correlazione fra la lunghezza del legame e l'ordine di legame. Il legame semplice risultava più lungo di quello doppio, che a sua volta era più lungo di quello triplo. Tuttavia, in alcune molecole la lunghezza del legame appariva intermedia fra quella dei legami semplici e doppi. Esistevano dei legami frazionari? Come poteva essere possibile? Pauling aveva sviluppato i metodi di calcolo, pubblicando un intero volume "Quantum mechanics". Conosceva quindi a fondo la materia, e applicò la teoria della risonanza quantomeccanica alle molecole. Il risultato fu clamoroso perché fu possibile spiegare con la risonanza il problema del benzene. Questa molecola presenta una lunghezza di legame costante fra i sei atomi di carbonio, e questa è intermedia fra un legame semplice e uno doppio. Le formule di Kekulé si fermavano a descrivere una alternanza di semplici e doppi legami nel benzene, cosa contraddetta dall'esperienza. Solo la risonanza fra le diverse forme limiti può rendere conto del risultato sperimentale, e Pauling poté stabilire che esiste una correlazione fra la lunghezza del legame e l'ordine di legame. La teoria della risonanza permise a Pauling di compiere una altra scoperta fondamentale (1950), e cioè delucidare anche la struttura delle proteine fibrose (alfa elica e struttura beta). Infatti, usando la diffrazione ai raggi X su piccole molecole di di- e tri-peptidi, egli poté determinare con certezza che il legame peptidico era parzialmente doppio e ne fornì la spiegazione applicando anche qui la teoria della risonanza fra più forme limiti. La conseguenza più importante di queste osservazioni è che i sei atomi che costituiscono il legame peptidico giacciono sempre su un piano, così sopprimendo un grado di rotazione alle molecole proteiche, che possono assumere geometrie preferenziali (forme alfa e beta). Così, a partire dal 1930, ma ancora di più dal 1950, i modelli molecolari di Pauling divennero universalmente usati. Immediatamente dopo fu sviluppata la "meccanica molecolare", e cioè l'arte di costruire "a priori" la geometria delle molecole più complesse. A seguito degli sviluppi della strutturalistica chimica, spinti dall'applicazione sempre più ampia dei metodi di diffrazione ai raggi X, a partire dal 1920-30, si accumularono i dati sulle distanze fra gli atomi non legati nei cristalli di composti organici e inorganici. Queste distanze rappresentano situazioni di equilibrio tra forze di attrazione e di repulsione interatomiche, e stimolarono la definizione di equazioni empiriche (i potenziali di Lennard-Jones) atte a valutare l'energia di interazione fra gli atomi non legati, e quindi le coordinate atomiche permesse in una qualsiasi struttura molecolare. Questo diede inizio all'analisi conformazionale, e la presenza o meno di determinati conformeri fu subito collegata alla reattività molecolare. In campo macromolecolare, l'analisi conformazionale permise di spiegare la struttura elicoidale delle proteine

fibrose e la doppia elica del DNA (1953).

Questi clamorosi successi aprirono la strada allo studio della biologia molecolare, una nuova disciplina nata dall'accoppiamento della biochimica con la genetica. In realtà, a partire dal 1930, ci fu il tentativo di un gruppo di fisici di fondare la biologia sulla fisica. La biofisica, contrapposta alla biochimica, doveva scoprire nuove leggi fisiche, saltando la chimica per spiegare la biologia.

Il fatto che la struttura tridimensionale del DNA fosse stata scoperta da un fisico e da un genetista (Crick e Watson) alimentò a lungo questo tentativo di "saltare" la chimica. Ecco però un brano tratto da *La Folle Caccia* (Francis Crick, Rizzoli 1990, p. 84): "Pauling fu una figura più importante nella biologia molecolare di quanto ci si renda conto talvolta. Non solo fece certe scoperte chiave, ma usò il giusto approccio teorico a questi problemi biologici. Egli credeva che gran parte di ciò che dovevamo spiegare si potesse chiarire usando le idee ben affermate della chimica delle macromolecole, e che la nostra conoscenza dell'atomo di carbonio, dei legami che tengono insieme gli atomi (il legame covalente e le attrazioni elettrostatiche, i legami idrogeno e le forze di Van der Waals), fosse sufficiente a svelare i misteri della vita. Max Delbruck, che era per formazione un fisico, sperava invece che la biologia permettesse di scoprire nuove leggi della fisica. Io penso che Delbruck non si sia mai dato molto pensiero della chimica. Come la maggior parte dei fisici, considerava la chimica un'applicazione piuttosto banale della meccanica quantistica. Non si era reso ben conto di quali importanti strutture possano essere costruite dalla selezione naturale, né quanti tipi distinti di proteine possano esistere. Il tempo dimostrò che Pauling aveva ragione e Delbruck torto, come in effetti la stesso Delbruck riconobbe nel libro *Mind into matter*. Tutto ciò che sappiamo sulla biologia molecolare appare spiegabile in una maniera chimica tradizionale. Noi oggi ci rendiamo conto che la biologia molecolare non è un aspetto banale dei sistemi biologici. Essa è al cuore della questione. Quasi tutti gli aspetti della vita vengono prodotti a livello molecolare, e senza la descrizione dettagliata dei processi molecolari possiamo avere soltanto una comprensione molto lacunosa della vita stessa. Tutti gli approcci a livello superiore sono sospetti finché non siano stati confermati a livello molecolare".

Quando costruiamo un modello tridimensionale della molecola del DNA, non si tratta di una rappresentazione simbolica, bensì di una riproduzione in scala della molecola così come questa ultima esiste in natura. La chimica ci pone subito di fronte alla realtà, il linguaggio della chimica non è simbolico. Questa conclusione, rivoluzionaria per l'epistemologia, ci dice che il linguaggio delle formule chimiche è pristino, non può essere ridotto a qualcos'altro. La nascita della biologia molecolare segna il fallimento del tentativo di "saltare" la chimica, di andare direttamente dalla fisica alla biologia. Occorre scendere a livelli molecolari, aggiungere agli oggetti della biologia classica (cellule e organi) dei nuovi oggetti: le biomolecole e le biomacromolecole. Occorre tenere conto della loro forma spaziale, delle loro interazioni e della loro reattività.

Appendici

Note

I "principi" aristotelici sono enti metafisici (se per metafisica si intende il dominio delle cose possibili o pensabili, ma non necessariamente reali). Essi individuano delle qualità sensoriali (umidità, secchezza, etc) recepite come tali e assunte senza altra specificazione circa la loro origine e struttura materiale. I "principi" di Aristotele non coincidono con i principi delle scienze; anzi la scienza contemporanea non ha principi, nel senso classico. Principio scientifico è un'affermazione che non si dimostra, ma che viene sempre verificata nella sperimentazione. Si tratta di eventi sperimentalmente accertati che, se venissero meno, comporterebbero cambiamenti radicali nei modelli scientifici in uso per la rappresentazione della realtà fisica e chimica.

Citazioni

- J.-B. Dumas, 1836: “Il principio che gli atomi sono indivisibili è un’ipotesi indifferente, e pertanto solo una convenzione. Infatti, quale differenza comporta per i fatti della chimica se le masse chimiche elementari fossero suscettibili di essere tagliate infinitamente per mezzo di forze indipendenti dalla chimica?”.
- A. Kekulè, 1867: “La questione se gli atomi esistano o meno, appartiene piuttosto alla metafisica. Noi dobbiamo soltanto decidere se l’assunto degli atomi sia un’ipotesi adatta alla spiegazione dei fenomeni chimici, e se un ulteriore sviluppo dell’ipotesi atomica promette di far avanzare le nostre conoscenze circa il meccanismo dei fenomeni chimici”.
- A. Kekulè, 1867: “Io sono incline a pensare che un giorno troveremo, per quel che riguarda gli atomi, una spiegazione meccanico-matematica, che renderà conto del peso atomico, dell’atomicità, e di numerose proprietà dei cosiddetti atomi”.
- A. M. Butlerov, 1863: “Non è impossibile rappresentare nel piano la posizione degli atomi nello spazio”. Ciò è possibile con l’aiuto di formule matematiche, ed è da sperare che le leggi che governano la formazione delle molecole chimiche trovino col tempo la loro espressione matematica”.
- J. J. Bezelius, 1819: “La teoria è solo un modo di immaginarsi i fenomeni. Benché in un certo periodo dello sviluppo scientifico, essa serva interamente come una teoria vera, con l’accumulo delle conoscenze nei secoli si cambierà modo di immaginare i fenomeni nella scienza, senza forse trovare mai la verità. Succede a volte che due differenti spiegazioni siano entrambe possibili: è necessario studiarle entrambe. Se noi cambiamo teoria, la nuova deve spiegare meglio i fatti”.
- W. Olding, 1863: “La chimica si occupa dello studio della composizione dei corpi. Tutti i cambiamenti dei corpi, che provocano un mutamento della loro composizione riguardano la chimica. Tutti i cambiamenti dello stato dei corpi, che non ne alterano la composizione, sono di dominio della fisica.” “Tuttavia queste due classi di fenomeni sono così strettamente legati fra loro, che è impossibile tracciare fra di essi un netto confine”.
- A. M. Butlerov, 1880: “I fatti non spiegabili mediante le esistenti teorie sono i più preziosi per la scienza, perché dal loro studio è da attendersi il progresso scientifico nel prossimo futuro”.
- A. Kekulè, 1872: “La chimica è giunta al suo punto di congelamento, e non sono prevedibili ulteriori progressi”.

Riferimenti bibliografici

- [1] Anshut R. 1929, *Augustus Kekulè*, Verlag Chemie, Berlin.
- [2] Cannizzaro S. 1869, *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche*. 5, 115; 5, 208.
- [3] Jaffe B. 1976, *Story of Chemistry*, Dover, New York.
- [4] Kekulè A. 1882, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Erlangen, Stuttgart.
- [5] Le Bel J. A. 1874, *Sur le relations entre les formules atomiques des corps organiques*, Bull. Soc. Chim. 22, 337.
- [6] Mauskopf S. H. 1993 *Chemical sciences*, University Pennsylvania Press, Philadelphia.
- [7] Ramberg P. J. 2003, *Chemical structure*, Ashgate, Burlington USA.

[8] Ramsay C. B. 1975, *Van't Hoff – Le Bel Centennial*, ACS Symposium Series 12.

[9] Solovev J. L. 1976, *Evoluzione del pensiero chimico*, Mondadori, Milano.