

# Progetto Manuzio



Edward Thorpe

## **Storia della chimica**



[www.liberliber.it](http://www.liberliber.it)

Questo e-book è stato realizzato anche grazie al  
sostegno di:



**E-text**

Editoria, Web design, Multimedia

<http://www.e-text.it/>

QUESTO E-BOOK:

TITOLO: Storia della chimica

AUTORE: Thorpe, Edward

TRADUTTORE: Pitoni, Rinaldo

CURATORE:

NOTE:

DIRITTI D'AUTORE: no

LICENZA: questo testo è distribuito con la licenza  
specificata al seguente indirizzo Internet:

<http://www.liberliber.it/biblioteca/licenze/>

TRATTO DA: Storia della chimica : versione  
dall'inglese / Edoardo Thorpe ; introduzione e note  
di Rinaldo Pitoni. - Torino : Societa tipografico-  
editrice nazionale, 1911. - 325 p. ; 19 cm.

CODICE ISBN: non disponibile

1a EDIZIONE ELETTRONICA DEL: 6 maggio 2011

INDICE DI AFFIDABILITA': 1

0: affidabilità bassa

1: affidabilità media

2: affidabilità buona

3: affidabilità ottima

ALLA EDIZIONE ELETTRONICA HANNO CONTRIBUITO:

Paolo Alberti, [paoloalberti@iol.it](mailto:paoloalberti@iol.it)

REVISIONE:

Catia Righi, [catia\\_righi@tin.it](mailto:catia_righi@tin.it)

PUBBLICAZIONE:

Catia Righi, [catia\\_righi@tin.it](mailto:catia_righi@tin.it)

### **Informazioni sul "progetto Manuzio"**

Il "progetto Manuzio" è una iniziativa dell'associazione culturale Liber Liber. Aperto a chiunque voglia collaborare, si pone come scopo la pubblicazione e la diffusione gratuita di opere letterarie in formato elettronico. Ulteriori informazioni sono disponibili sul sito Internet:

<http://www.liberliber.it/>

### **Aiuta anche tu il "progetto Manuzio"**

Se questo "libro elettronico" è stato di tuo gradimento, o se condividi le finalità del "progetto Manuzio", invia una donazione a Liber Liber. Il tuo sostegno ci aiuterà a far crescere ulteriormente la nostra biblioteca. Qui le istruzioni:

<http://www.liberliber.it/sostieni/>

Sir EDOARDO THORPE

Direttore del Laboratorio chimico del Real Collegio di South Kensington

# STORIA DELLA CHIMICA

VERSIONE DALL'INGLESE

Introduzione e note

DI

RINALDO PITONI

S. T. E. N.

SOCIETÀ TIPOGRAFICO-EDITRICE NAZIONALE

(già Roux e Viarengo, già Marcello Capra).

Torino, 1911.

## INDICE

### **Introduzione**

## **PARTE PRIMA.**

### **CAPITOLO I. – La chimica degli antichi**

L'Egitto, supposta patria della chimica – Origine della parola «chimica» – Arti chimiche note agli antichi – Metallurgia degli antichi – Prodotti chimici dei Cinesi, degli Egiziani, dei Greci e dei Romani.

### **CAPITOLO II – La filosofia chimica degli antichi**

Antiche speculazioni intorno all'origine ed alla natura della materia – L'acqua primo principio – Talete di Mileto – Persistenza della sua dottrina – Suo influsso sulla scienza – Teorie di Anassimene, Eraclito e Ferecide – Il fuoco, primo principio – La concezione dei quattro principii primi: fuoco, aria, acqua e terra – Deificazione di essi per opera di Empedocle – Platone e Aristotele – La dottrina dei quattro elementi – Influsso della Filosofia peripatetica sulla scienza – Scienza araba – Influenza dei Mori in Ispagna – Concezioni atomiche di Anassagora, Leucippo e Democrito – Germi della teoria atomica.

### **CAPITOLO III. – L'alchimia**

Influenza dello spirito ellenico sullo sviluppo della chimica – Origine dell'idea della trasmutazione dei metalli – Fondamento filosofico della credenza nell'alchimia – Teoria alchimistica della natura dei metalli – Origine della concezione della pietra

filosofale – Gèber – Unione dell'alchimia con l'astrologia – Rhazès, Avicenna – Processi chimici e sostanze chimiche note ai chimici arabi – Gli alchimisti occidentali – Alberto Magno – Ruggero Bacono – Raimondo Lully – Arnoldo Villanovano – Iohannes de Rupescissa – Giorgio Ripley – Basilio Valentino. – *La chimica in Italia nell'età romana e nel medio evo.*

#### **CAPITOLO IV. – La pietra filosofale**

L'alchimia nel medioevo – Associazione della religione con l'alchimia nella Chiesa Cristiana – Supposta natura della pietra filosofale – Descrizione del suo carattere – Suo potere – La medicina universale – L'elisir di giovinezza – L'Alkahest – Oppositori dell'alchimia: Erastius, Conringius e Kircher – L'«Ermete Germanico», Rodolfo II – Principi cristiani che ebbero rapporti con alchimisti – Fato di alcuni di questi – Persistenza dell'alchimia e di società ermetiche – Quel che disse Lord Bacono dell'alchimia.

#### **CAPITOLO V. – La iatrochimica**

Teorie dei iatrochimici – Paracelso – Dottrina dei *tria prima* – Le armonie paracelsiane – Libavius – Van Helmont – Sylvius – Willis – Servizi resi dalla iatrochimica alla scienza – Influenza di essa sulla tecnologia – Agricola – Palissy – Glauber – Prodotti chimici fatti conoscere dagli alchimisti. – *La medicina e la chimica tecnologica in Italia: Biringucci, Neri, ecc.*

#### **CAPITOLO VI. – "Il chimico scettico": Gli albori della chimica**

La fondazione della Società Reale di Londra e d'altre Accademie scientifiche – La pubblicazione del «Chimico scettico»: suoi attacchi alle dottrine degli spagiristi – Boyle: sua vita e suo carattere – Suoi servizi resi al sapere – Kunkel – Becher – Mayow – Lemery – Homberg – Boerhaave – Stefano Hales. – *Il metodo sperimentale in Italia: A. Sala, ecc.*

## CAPITOLO VII. – La teoria del flogisto

Ipotesi di Becher della *Terra pinguis* – Teoria del *flogisto* che ne derivò – Stahl – Il *flogisto*, dapprima teoria della combustione, diventa una teoria chimica – Generale accettazione di essa in Europa fino all'ultimo venticinquennio del secolo XVIII – Flogistiani eminenti – Pott – Marggraf – Scheele: sue scoperte – Duhamel – Macquer – Black: suo studio sulla *magnesia alba* – Riconoscimento dell'individualità dell'anidride carbonica – Priestley: sua vita e suo carattere – Sue scoperte di chimica pneumatica – Sue osservazioni intorno all'influenza della vita vegetale sulla natura dell'atmosfera – Cavendish: vita ed opera di lui – Scoperta della composizione dell'acqua – Influenza della teoria del flogisto sullo sviluppo della chimica – Progressi fatti durante il periodo del flogisto. – *Felice Fontana, Beccari I. B., Menghini V., Saluzzo A.*

## CAPITOLO VIII. – Lavoisier e la "Rivoluzione chimica"

Caduta del flogisto – Lavoisier: vita ed opere di lui – Sua morte. – *Le principe oxygène* – Principio della conservazione della materia – La chimica scienza di rapporti quantitativi – Eminentissimi antiflogistici – Berthollet – *La Statique Chimique* – Fourcroy – Vauquelin – Klaproth – Proust. – *La teoria del Lavoisier in Italia.*

## CAPITOLO IX. – La teoria atomica

Le ipotesi atomiche degli antichi – Newton – Bergmann – Lavoisier – Richter – Stechiometria – Giovanni Dalton: schizzo biografico – Com'egli fu condotto alla sua spiegazione delle leggi delle combinazioni chimiche – *Nuovo Sistema di Filosofia chimica* – Accettazione della sua teoria da parte di Davy e Wollaston – Berzelius: sua vita e sua opera – Suoi servizi alla chimica – Prima serie di accurate determinazioni dei pesi atomici – Avogadro – Ipotesi di Proust.

## CAPITOLO X. – **Gl'inizi dell'elettrochimica**

La pila di Volta – Decomposizione elettrolitica dell'acqua per opera di Nicholson e Carlisle – Applicazione fatta da Davy dell'elettricità voltaica alla decomposizione degli alcali – Vita ed opera di lui – Wollaston: sua vita e sua opera – Sistema elettrochimico di Berzelius – Dualismo – Berzelius riforma la scrittura e la nomenclatura chimica – Gay Lussac: vita ed opera di lui – Thénard: sua vita e sua opera – Faraday e la legge delle azioni elettrolitiche definite. – *L'elettrochimica in Italia: Beccaria, Volta, Brugnatelli, Matteucci, Nobili, ecc.*

## CAPITOLO XI. – **Le origini della chimica organica**

Nicola Lémery divide la chimica nei suoi due rami principali: inorganica e organica – Stato delle conoscenze intorno ai prodotti d'origine organica durante i primi anni del secolo XIX – Chimica animale – Dottrina della forza vitale – Sintesi dell'urea, compiuta da Wöhler – La chimica organica è la chimica dei composti del carbonio – Primi tentativi d'analisi organica fatti da Lavoisier, Berzelius, Gay Lussac e Thénard – Liebig – Scoperta dell'*isomerismo* e dell'*allotropia* – Il cianogeno – Teoria dei radicali composti – Teoria degli *eteri* di Dumas e Boullay – Memoria di Liebig e Wöhler sull'olio di mandorle amare – Teoria del benzoile – Investigazione compiuta da Bunsen sull'alcarsina – Il cacodile – Scoperta dello zinco-etile per opera del Frankland. – *La chimica in Italia sulla fine del secolo XVIII e il principio del XIX.*

## CAPITOLO XII. – **Il sorgere della chimica fisica**

Rapporti della chimica con la fisica – Azione del calore sui fenomeni chimici – Perfezionamenti introdotti nel termometro a mercurio – Newton – Shuckburgh – Brooke Taylor – Cavendish – Black – Scoperta fatta dal Black del calore latente – Scoperta del calore specifico – Esperimenti di Lavoisier e Laplace – Legge di Dulong e Petit: suo valore nella determinazione dei pesi atomici –



Calore specifico dei composti – Neuman – Scoperta fatta dal Mitscherlich dell'isomorfismo – Prima intuizione della teoria cinetica dei gas – Scoperta fatta dal Graham della legge della diffusione dei gas – Liquefazione dei gas – Monge e Clouet – Northmore – Faraday – Valore della conoscenza dei pesi dell'unità di volume dei gas per la determinazione dei loro pesi molecolari – Metodi di Dumas e Gay Lussac per la determinazione della densità dei vapori – Legge di Dalton e Henry sulla solubilità dei gas – Lavori di Schröder e di Kopp sui rapporti esistenti fra i pesi dell'unità di volume dei liquidi e dei solidi e la loro natura chimica – Relazione fra la natura chimica d'un liquido e il suo punto d'ebollizione.

## PARTE SECONDA.

### CAPITOLO I. – **Stato della chimica alla metà del secolo decimonono**

Introduzione – Alcuni fondatori della chimica moderna – Liebig – Wöhler – Dumas – Rapido sviluppo della chimica organica dopo il 1850 – Laurent e Gerhardt – Hofmann – Sviluppo della teoria nella chimica organica – Altri rappresentanti del periodo di mezzo del secolo decimonono: Graham, Williamson, Bunsen – La chimica moderna in rapporto alla teoria atomica. – *Il risorgere della chimica in Italia: Molaguti, Piria, Sobrero, ecc.*

### CAPITOLO II. – **Gli elementi chimici scoperti dopo il 1850**

Nomenclatura e classificazione degli elementi – Rapporti numerici – Metodi d'investigazione – Lo spettroscopio – Cesio, rubidio, tallio, indio, gallio, scandio, germanio – Gli elementi delle terre rare – Applicazioni industriali degli elementi rari.

### **CAPITOLO III. – Gli elementi inattivi. – Il radio e la radioattività**

Argo, elio, cripto, neon e xeno – Radio – Teoria della disintegrazione, ideata da Rutherford e Soddy – Attinio e polonio – Le emanazioni. – *La teoria elettrica della materia.*

### **CAPITOLO IV. – Atomi e molecole. – Pesì atomici ed equivalenti**

Ipotesi d'Avogadro – Stanislaw Cannizzaro – Determinazione dei pesi molecolari – Applicabilità della legge di Dulong e Petit – Rapporti fra il peso molecolare e la pressione osmotica – Determinazione dei pesi atomici – Ipotesi del Prout – Dumas – Stas – Lord Rayleigh – Leduc – Morley – Guye – Teodoro Richards – Validità della legge della conservazione della materia – Landolt. – *L'opera di Amedeo Avogadro e di Stanislaw Cannizzaro.*

### **CAPITOLO V. – La teoria molecolare dei gas**

Reciproca dipendenza delle leggi dei gas – Teoria cinetica dei gas – Bernoulli – Waterston – Clausius – Maxwell – Boltzmann – Schmidt – Graham – Diffusione dei gas – Equazione di Van der Waals – Il rapporto fra i due calori specifici – Kundt e Warburg – Liquefazione dei gas – Temperatura e pressione critica – Andrews – Pictet e Cailletet – Wroblewski – Dewar, Kamerlingh Onnes – Liquefazione dell'aria su vasta scala – Ricerche a basse temperature. – *Applicazioni del freddo.*

### **CAPITOLO VI. – La legge periodica**

Proust – Thomson – Döbereiner – Newlands – De Chancourtois – Enunciato della legge periodica per opera di Mendeléeff e Lothar Meyer – Importanza di essa come sistema di classificazione.

**CAPITOLO VII. – La valenza**

Origine del concetto di valenza – Williamson – Gerhardt – Frankland – Couper – Kekulé – Tetravalenza del carbonio e concatenazione degli atomi – Formole razionali e di struttura – Teorie dinamiche della valenza.

**CAPITOLO VIII. – La chimica dei composti aromatici**

Particolarità dei composti aromatici – La teoria benzinica di Kekulé – Sue applicazioni – Gli olii essenziali – Terpeni – Canfora – Sintesi di varii profumi – Alcaloidi.

**CAPITOLO IX. – Stereoisomerismo e stereochimica**

Attività ottica – Biot — Mitscherlich – Pasteur – Wislicenus – Van't Hoff – Le Bel – Asimmetria – Racemizzazione – Multirotazione – Isomerismo geometrico – Inversione geometrica – Stereoisomerismo nei composti dell'azoto, dello zolfo, del selenio, dello stagno e del silicio – Tautomerismo – Resistenza sterica. – *E. Paternò*.

**CAPITOLO X. – La sintesi organica. – La condensazione. – La sintesi dei prodotti vitali**

Uso dei reagenti specifici di condensazione – Sottossido di carbonio – Preparazione artificiale di sostanze esistenti in natura – Medicine sintetiche – Le ptomaine – Alizarina artificiale – Indaco – Gli zuccheri e le proteine – Emilio Fischer – La dottrina della «forza vitale» – *Azione della luce e vitalismo. – Francesco Selmi*.

**CAPITOLO XI. – Lo sviluppo della chimica fisica dopo il 1850**

Volumi molecolari dei liquidi – Natura della soluzione – Applicazione fatta da Van't Hoff delle leggi dei gas ai fenomeni

di soluzione – Osmosi e pressione osmotica – Traube – Pfeffer – Membrane semi-permeabili – Misura della pressione osmotica – Arrhenius – Dottrina della ionizzazione – Sua applicabilità alla spiegazione di molti fenomeni chimici – Termochimica – Azione di massa – Natura delle reazioni reversibili – Dissociazione termica ed elettrolitica – Relazione fra la natura chimica e l'attività ottica, la rotazione magnetica e la viscosità – Teoria delle fasi – Catalisi – Azione degli enzimi – Relazioni tra valenza e volume – Fotochimica. – *Le idee di Berthollet e i lavori di Malaguti.* – *Adolfo Bartoli.* – *Macedonio Melloni.*

## **Bibliografia**

## **Indice alfabetico**

## INTRODUZIONE

Scrivendo Cesare Cantù: «Potrebbe dir mai di conoscere la Grecia, chi la vide soltanto a Maratona e a Cheronea, senza penetrar nelle scuole a ragionare di Dio con Senofane e Platone, della virtù con Socrate e Zenone, di cosmogonia coi Pitagorici, di igiene con Ippocrate?...»<sup>1</sup> e con queste parole intendeva dimostrare che la storia di un'epoca o di un popolo non deve limitarsi, come purtroppo si fa sovente nelle scuole, alla narrazione di guerre e di paci, di trattati e di successioni; ma s'intrecci e s'integri colla storia delle manifestazioni dello spirito; degli stati, cioè, pei quali passarono l'intelletto, l'immaginazione e la ragione umana: poichè ogni opera dell'ingegno riflette il tempo che la vide nascere. E appunto questo voleva significare Francesco Bacone, quando avvertiva<sup>2</sup>, che la storia del mondo separata dalla storia del sapere e delle arti è come la statua di Polifemo, cioè senza un occhio; poichè i mutamenti delle opinioni muovono intelligenze e travolgono governi.

Ad ogni nuova conquista dello spirito corrispose una variazione nella vita dei popoli; un'influenza sui

---

<sup>1</sup> *Discorso sulla Storia Universale.*

<sup>2</sup> *De dignitate et augmentis scientiarum*, II, 4.

costumi, sugli ordinamenti interni, un accrescimento della ricchezza generale, una modificazione dei rapporti internazionali per le mutate condizioni delle fonti del pubblico benessere ed anche una nuova direzione nelle vedute politiche degli uomini, ormai sottratte alle rimembranze classiche ed alle speculazioni ideologiche, per esser contenute entro la ferrea logica dei fatti. Variazioni queste, che furono rapide nell'ultimo secolo e più specialmente ai giorni nostri; lente nel passato, per il lento progredire delle cognizioni umane, ma non mancarono mai di prodursi ogni qual volta lo studio accurato di un fatto aumentò il dominio dell'uomo sulla Terra.

Quindi Arturo Graf potè scrivere: «La scienza si fa, ogni dì più, tutrice e moderatrice della vita: la storia avvenire sarà la storia del suo trionfo e delle sue opere. Chi non la conosce da presso, chi non la vede, per dir così, se non nei grandi trovati e nelle sue grandi applicazioni, non immagina qual sia la sua forza di penetrazione e di trasformazione; non sospetta fino a qual punto essa abbia impregnato l'organismo sociale e come ne vada poco a poco modificando e correggendo le svariate e delicate funzioni»<sup>3</sup>.

\*  
\* \*

E perchè la ricerca della verità è un fenomeno, e come ogni altro fenomeno subisce, nelle sue modalità,

---

<sup>3</sup> *La crisi letteraria*, Torino, 1888.

l'influenza dei fenomeni che intorno ad esso si svolgono, così le condizioni dei tempi e dei luoghi, le vicissitudini politiche, l'azione dei governi o dei dominatori, che disponendo della forza possono imprimere una direttiva alle ricerche dei dotti o spengerne ogni attività, le condizioni morali di un paese, l'esistenza di pregiudizi, di dogmi e di autorità opprimenti, siano esse politiche o religiose o magari scientifiche, riescono a spiegare la preferenza data a determinati gruppi d'indagine, o i rapidi incrementi del sapere, le lunghe soste, i pericolosi sviamenti.

Le guerre che all'aprirsi dell'età moderna desolarono l'Italia costituirono, si disse a ragione, vasti laboratori di meccanica sperimentale. L'ultimo assedio di Parigi costrinse, fra gli altri studi, a quelli da cui nacquero i moderni esplosivi. All'amore di Luigi XVI per le scienze, più che alla Rivoluzione francese, è dovuto il sistema metrico decimale; ed a Napoleone I, ed in parte al blocco continentale, deve la Francia quel già meraviglioso sviluppo delle sue industrie chimiche.

Se la costituzione degli Stati Uniti non assicurasse la più sconfinata libertà all'industria privata, è da credere che non avremmo goduto così presto dei benefici della lampadina a incandescenza; la quale, presentatasi dapprima sotto la veste di un'esperienza da rendere praticamente utile, richiese a perfezionarsi sacrifici di capitali ingenti, rappresentati dai fallimenti successivi di più società industriali. Certo è, che in un paese, dove la tutela sopra ogni passo dei cittadini fosse reputata un dovere,

il ripetersi di simili rovine commerciali sarebbe stato in qualche modo impedito; e se poi lo Stato, sostituendosi in ogni cosa al cittadino avesse dovuto assumersi lui la cura della grande esperienza, è da ritenere che questa sarebbe stata abbandonata al primo insuccesso. E non a torto Guglielmo Marconi giudicava che, date le attuali condizioni della cultura italiana e il disdegno delle classi superiori per ogni scienza, mai avrebbe trovato in patria i mezzi necessari alle sue lunghe e costose ricerche.

Così la storia degli sforzi compiuti per la conquista del vero, non può andare disgiunta da quella delle lotte umane e delle condizioni politiche degli Stati. In questo senso l'Ostwald ritiene, che le leggi dei fenomeni storici si potrebbero facilmente ricavare dalla storia della scienza, anzichè dall'intricata trama della Storia Universale; ma, forse senza sufficiente ragione, poichè i fattori dell'evoluzione dello spirito sono in numero straordinariamente grande ed agiscono spesso in direzioni contrarie.

\*

\* \*

Vi è pur taluno, che volentieri ripete come il Galilei negasse il nome di filosofi ai "*dottori di memoria o storici*" e tiene in poco conto le ricerche di storia della scienza. Ma il Galilei parlava di chi si limita a registrare la formola dei maestri, senza discutere la forza delle loro dimostrazioni. Non si determina, invece, il valore di una dottrina, non si misura il progresso conseguito, se



non ci si riferisce al tempo in cui essa nacque, alle dottrine che modificò od a cui si oppose. Non comprenderemmo il perchè delle molte esperienze fatte e degli svariati argomenti addotti dallo stesso Galileo sul moto dei gravi, se non ricordassimo le teorie di Aristotele, del Cardano, del Tartaglia, che a quei giorni dominavano nelle scuole.

È verità banale che la ragione del presente sta nel passato. Anzi, ogni nuova ricerca presuppone un lavoro critico; e chi tenta la verità per nuove vie sarà sempre costretto a scrivere, nel suo cervello almeno, un capitolo di storia scientifica. E noi vediamo scienziati insigni (e valgano i nomi del Berthelot, del Guareschi, del Kopp, dell'Ostwald per la Chimica) giunti al sommo della loro carriera volgersi indietro, e, riepilogando il fatto cammino, scrivere storie mirabili della scienza in cui furono maestri.

Un giorno, anzi, la storia della scienza costituirà, in un certo modo, l'insegnamento stesso della scienza; e verrà abbandonato il metodo odierno, utile ai *meccanici della scienza*, o a chi sa di già, di esporre sistematicamente il complesso di cognizioni possedute; metodo privo di critica, che abitua alla docilità passiva o, meglio, alla nullità mentale. Infatti, dice l'Ostwald e con lui dicono tutti i maggiori, il processo logico secondo il quale una scienza si evolve coincide molto da vicino con quello storico.

\*

\* \*

Perciò un agile ingegno, rapito immaturamente agli studi, Giovanni Vailati, intendeva che storia della scienza fosse l'indagine delle leggi, che nella mente degli uomini hanno presieduto al succedersi dei metodi di ricerca, delle ipotesi, delle teorie; e l'indagine delle cause che rendono sterili in un dato campo quei procedimenti che furono fecondi in un altro campo di studi, e di quelle che conducono a determinate forme di errori, ecc. ecc. In altre parole, si dovrebbe studiare l'evoluzione della mente umana nella successione dei suoi prodotti, partendo dal loro primo germe per giungere, attraverso le varie fasi di trasformazione, allo sviluppo completo di esso<sup>4</sup>.

La possibilità logica di questo modo di vedere presuppone, intanto, il libero e non interrotto svolgimento della ragione, quale è oggi appena forse possibile per la conquistata libertà di pensiero; mentre invece, e con questa e senza questa libertà, gli elementi perturbatori sono numerosi e non è facile discernere le deviazioni da essi prodotte. Se vi è un paese in cui le scienze fin dalla remota antichità avrebbero dovuto svilupparsi rapidamente, questo è la Cina, dove manca il fanatismo religioso, dove i dotti sono le persone più stimate ed il sapere è l'unico mezzo per salire alle dignità più elevate. Quali saranno state le influenze neutralizzatrici? Le qualità della razza, l'idolatria delle proprie concezioni e il disprezzo per tutto ciò che è dello straniero, o quel vario

---

<sup>4</sup> *Sull'importanza delle ricerche relative alla storia della scienza.* Torino, 1891.

strumento di evoluzione del pensiero che è la lingua, o quel complesso dei fatti estranei all'uomo, che G. Ferrarri chiamava la fatalità storica, o finalmente l'accoppiamento del quietismo buddista all'egoismo più esagerato colaggiù dominante, e che è indizio di senilità?

Quando si accetti il piano di studi proposto dal Vailati, si accetta ancora di considerare gli avvenimenti della scienza come soggetti alle sole leggi del pensiero umano; anzi, come il semplice riflesso, la proiezione delle leggi dell'intelligenza, considerate queste come immutabili al pari di quelle che reggono le manifestazioni fisico-chimiche della materia. Ed allora non ci si può trattenere dall'osservare, che facendo un passo di più si viene a riguardare l'evoluzione intellettuale come prestabilita dalla sua medesima essenza, alla pari dell'evoluzione di qualsiasi altro essere o fenomeno che dir si voglia, e si conclude che la successione delle forme scientifiche rappresenterebbe soltanto il manifestarsi di un'idea insita nella nostra intelligenza; nel qual caso, mi sembra, saremmo ricondotti al sistema filosofico di G. B. Vico.

D'altra parte, e senza spingersi tant'oltre ma fermandosi al puro enunciato del Vailati, la storia delle scienze verrebbe ad essere un semplice archivio di documenti utili alla teoria della conoscenza. Ora è lecito affermare, che se questo argomento di studio può rappresentare ed effettivamente rappresenta un'ulteriore indagine da farsi sui prodotti dell'intelligenza, esso non costituisce lo scopo immediato della disciplina di cui parliamo.

\*  
\* \*

Rendere ragione dei successivi aspetti coi quali, asintoticamente il più delle volte, si giunse ad una data forma di verità; insegnare come l'uomo tentò di penetrare la costituzione dell'Universo e riuscì, mano a mano, ad impadronirsi delle forze naturali e queste volse a proprio vantaggio<sup>5</sup>; acquistare il sentimento del progresso e l'indefinita speranza che ad esso corrisponde e (considerata l'Umanità, come il Pascal diceva, quale un solo uomo, che sempre vive e continuamente impara) realizzare l'unico bene a noi concesso, di rallegrarci nelle opere nostre<sup>6</sup>, è questo il compito modesto, e in pari tempo altissimo, quale è comunemente inteso della storia del sapere, o meglio, del *contenuto della scienza*, secondo l'espressione di Abele Rey. Che in quanto alla storia dello spirito scientifico, essa rientra in parte nella precedente ed in parte costituisce un vero nuovo contributo alla scienza medesima.

Le fonti principali di questo corpo di dottrina sono, attraverso i tempi, dapprima i monumenti antichi dai quali si deducono le cognizioni pratiche e teoriche possedute nei tempi più remoti; poi i documenti scritti a cui bisogna applicare quelle stesse regole critiche che valgono per la storia in generale, al fine di vagliarne l'autenticità e per tradurne il giusto significato nella

---

<sup>5</sup> Cfr. BACONE, *loc. cit.*

<sup>6</sup> *Eccl.*, III, 22.

terminologia scientifica dei giorni nostri. Un esempio di quest'ultimo genere di studi ci è offerto dai lavori del Berthelot, sopra la chimica degli antichi o del medio evo. E indirettamente giovano le indagini filologiche, del genere di quelle compiute da P. Marzolo nelle sue *Parole-Medaglie della storia della Medicina*, ispirate ai concetti svolti dal Vico nella *De Antiquissima italorum sapientia*.

Ora, mentre all'estero gli studi di un tal ramo di cultura si moltiplicano, non solo coi libri scritti, colle nuove edizioni critiche degli scrittori più antichi e dei classici più recenti, ma più e meglio mediante speciali corsi universitari, l'Italia soltanto, se ne toglie qualche particolare indagine che riguarda, quasi sempre, l'epoca del risorgimento scientifico, presenta oggi una grande lacuna, e nella produzione letteraria e nell'insegnamento superiore.

Parve perciò ai benemeriti direttori della Società Tipografico Editrice Nazionale di soddisfare ad un bisogno del paese nostro, ponendo mano alla pubblicazione di storie delle varie scienze, non destinate ai soli dotti, non ricche di discussioni e di ricerche erudite, ma scritte in stile piano e adatto ad ogni persona mezzanamente colta.

Ma anche limitata a questo più tranquillo ufficio di volgarizzazione, una storia scientifica non dev'essere un'arida collezione di fatti e di date, od una raccolta di divertenti biografie; ma deve dimostrare la coordinazione delle singole dottrine e la concatenazione delle suc-

cessive scoperte. E non è da credere che il còmposito sia facile: l'erudizione deve pur sempre costituire l'armatura del lavoro, ma è necessario che non si mostri, come rimane nascosta l'armatura quando l'edifizio è compiuto; ed è mestieri di far uso di una critica elevata, che, riuniti i materiali maggiori, sappia distribuirli nel tempo e nello spazio, in modo da presentare allo spettatore le linee principali della costruzione, senza che l'occhio e la mente si smarriscano nei particolari e nelle minuzie.

A queste doti sembrò soddisfare la «Storia della Chimica» tracciata dalla mano maestra di Sir Edoardo Thorpe, l'illustre direttore del Laboratorio Chimico del Collegio di South Kensington, la quale ora si presenta in una sicura e fedele traduzione dall'inglese.

Se non che, com'era facile prevedere e come deve essere pacificamente accordato, l'autore curò lo sviluppo scientifico del suo paese a preferenza di quello delle altre nazioni. E vollero perciò gli Editori, com'era ben naturale, che fosse completata, entro i limiti segnati dalla natura dell'opera, quella parte che si riferisce al contributo recato dagl'italiani, in questo campo, al patrimonio scientifico dell'umanità. Affidato a me il difficile còmposito, ho fatto del mio meglio per rispondere alla loro benevola fiducia, scegliendo quelle notizie che mi parvero più adatte, e facendo tesoro degli studi che l'illustre prof. Icilio Guareschi va da parecchi anni pubblicando nel suo *Supplemento Annuale all'Enciclopedia Chimica*.

Nè debbo tacere che, nel confrontare la traduzione al testo, mi son creduto lecito, senza alterare il pensiero dell'autore, qua di aggiungere una leggiera dilucidazione, là precisare qualche dato numerico, qualche data, un nome, secondo il gusto nostro; e dove l'aggiunta avrebbe di troppo modificato il testo originale, ho ricorso alle note.

RINALDO PITONI.

## PARTE PRIMA

### CAPITOLO I.

### **La chimica degli antichi**

Come arte, la chimica era già praticata migliaia d'anni prima dell'êra volgare; come scienza, essa non è anteriore alla metà del secolo XVII. I monumenti dell'Egitto e i ragguagli a noi lasciati da Erodoto e da altri scrittori mostrano che, fra le più antiche nazioni di cui ci sia pervenuto qualche documento, gli antichi Egiziani avevano notevole conoscenza di processi per lor natura essenzialmente chimici. I loro sacerdoti erano versati in certe arti chimiche, e ai loro templi erano talvolta annessi dei laboratorii chimici: così a Tebe, a Menfi, ad Eliopoli.

È supponibile inoltre che in una classe colta, quale indubbiamente era la casta sacerdotale, dovessero esservi persone, spinte dalla curiosità e dalla perspicacia del loro intelletto ad indagare la natura e le cause dei fenomeni che osservavano. Ma non abbiamo alcuna prova certa ed evidente che gli Egiziani abbian mai coltivato la chimica con vero spirito scientifico, e nemmeno a quel modo ch'essi e i Caldei coltivavano, ad esempio, l'astronomia o la matematica. Le operazioni chimiche da



loro eseguite rientravano nella categoria dei processi industriali, se così si può dire; avevano quindi carattere empirico e scopo utilitario. Solo in un'epoca relativamente prossima a noi, sorsero uomini desiderosi di occuparsi di ricerche chimiche, allo scopo di penetrare ben addentro la natura delle trasformazioni chimiche, di conoscere le loro cause e le modalità secondo le quali esse si compiono.

Abbiamo citato gli antichi Egiziani come cultori delle arti chimiche; ma non v'è prova alcuna che le arti stesse abbiano realmente avuto la prima origine presso di loro. La Cina, l'India, la Caldea furono successivamente considerate come patria dei vari processi tecnici, da cui si può dire che abbia avuto principio la chimica. Ad ogni modo tutte le conoscenze che noi possediamo intorno ai più antichi processi chimici, vengono principalmente da monumenti egiziani, o da scritti che avevano manifestamente attinto siffatte informazioni a fonti egiziane. È significativo che la parola chimica deriva da *chemi*, "il paese nero", antico nome dell'Egitto. L'arte chimica poi era costantemente qualificata come "arte egiziana".

"La parola *Chimica*, dice il Boerhaave nei Prolegomeni del suo *Nuovo Metodo di Chimica* (1732), in greco si scriverebbe Χημια, e in latino *chemia*, meno frequentemente *chymia*.

"Il primo autore in cui troviamo questa parola è Plutarco, che visse sotto gl'imperatori Domiziano, Nerva e Traiano. Questo filosofo, nel suo trattato su

*Iside e Osiride*, coglie il destro per osservare che l'Egitto, nel dialetto sacro del paese, era chiamato con lo stesso nome del nero dell'occhio – vale a dire Χημια – con che pare voglia dire, che la parola *chemia* nell'idioma egiziano significasse nero, e che il paese *Egitto* dovesse tale denominazione al *color nero* della sua terra.

"Ma l'etimologia e il significato grammaticale di questo nome non è cosa tanto facile a sbrigare. I critici e gli archeologi, per i quali esso è stato soggetto di grandi ricerche, non s'accontenterebbero d'un esame così spiccio. Parecchi vogliono che invece di *nero*, quella parola significasse in origine *segreto* od *occulto*, e la fanno perciò derivare dall'ebraico *chaman* od *haman*, mistero, la cui radice è *cham*. Osserva infatti Plutarco, che in quello stesso dialetto sacro l'Egitto è qualche volta scritto in greco Χημια, *camia*, nel qual caso la parola si può anche agevolmente far derivare da *Cam*, il più vecchio dei figli di *Noè*, quello che primo popolò l'Egitto dopo il Diluvio, e dal cui nome appunto questo paese è chiamato, nello stile della Scrittura, *paese di Cam*, o *Chem*. Ora, che *chaman* o *haman* propriamente significhi *segreto*, appare dallo stesso Plutarco; questi infatti, nel far menzione d'un antico autore chiamato *Menethes Sibonita*, il quale aveva asserito che i nomi *Ammon* e *Hammon* erano usati ad indicare il Dio dell'Egitto, ne prende occasione per osservare che nella lingua *egiziana* ogni cosa segreta od occulta veniva chiamata con quello stesso nome αμμον (*Ammon*)...

Finalmente l'erudito Bochart, mantenendo alla parola questo medesimo significato, preferisce però farla derivare dall'arabo: *chema* o *kema*, *nascondere*; aggiungendo esservi un libro arabo di segreti intitolato appunto *Kemi*».

Da tutto questo il Boerhaave conchiude, che la chimica fu così denominata in origine perchè fin d'allora fu considerata come "non adatta per essere diffusa tra il volgo, e da conservarsi gelosamente come un *segreto* religioso".

Se dobbiamo credere a Zosimo Panopolita, che si dice abbia vissuto verso il principio del V secolo, ci sarebbero state delle buone ragioni per conservare in tal modo la chimica come un segreto religioso; essa infatti sarebbe stata una specie di *pretium amoris*, origine, a dir vero, non troppo onorevole.

"Riferiscono le divine scritture che gli angeli, infiammati di desiderio per le donne, le istruirono in tutte le opere e i misteri della natura. Per la quale indiscrezione essi furono esclusi dal cielo, per avere insegnato agli uomini cose che dovevano ad essi rimanere ignote". E lo Scaligero afferma, che "altrettanto attesta Ermete, e che tutti i nostri insegnamenti, palesi ed occulti, confermano la narrazione". Ma chi fosse Ermete, aggiunge quell'autore, è difficile dire, perchè nessuno dei suoi scritti è pervenuto fino a noi, "essendo manifestamente

una falsificazione quelli testè pubblicati in Italia sotto il nome di *Hermes Trismegistus*"<sup>7</sup>.

La leggenda dell'origine "femminile" della chimica risale in realtà ad epoca molto anteriore al V secolo dell'era nostra, e non è che una variante di quella dell'espulsione dell'uomo dal Paradiso terrestre, narrata dagli autori ebrei. Un mito consimile era popolare tra i Fenici, i Persiani, i Greci e i Magi. Ne troviam traccia nella leggenda di Sibilla, la quale, come prezzo dei favori concessi a Febo, domandò non soltanto la longevità, ma anche la conoscenza del divino *arcanum*. Parecchi dei sacerdoti che elaborarono questi miti danno ragguagli particolareggiati intorno ai misteri per tal modo svelati. Essi vi comprendono l'uso delle grazie femminili, la conoscenza dell'oro, dell'argento e delle pietre preziose, l'arte di tingere, di dipingere le sopracciglia, ecc.; un genere di *arcani*, infatti, in cui le donne di tutti i tempi dovettero essere oltremodo versate.

È tuttavia significativa che in tutte le allusioni alla *chemia*, anche dopo il trasferimento della sede dell'Impero Romano a Costantinopoli, è implicito che la

---

<sup>7</sup> Cioè *tre volte grande* (τρίς μέγιστος) perchè era considerato come sacerdote, come legislatore e come re. Adorato sotto il nome di *Thaat* o *Thaut*, gli fu, in Egitto, attribuita l'invenzione di tutte le cognizioni umane. Mito o no, le opere filosofiche e chimiche che portano il suo nome appartengono alla scuola di Alessandria; e poichè gli scrittori anteriori all'era volgare non ne parlano, è da credere che siano apocrife. Tertulliano lo chiama *physicorum magistrum* (R. P.).

conoscenza di essa era un sacro mistero, che solo i sacerdoti dovevano conoscere e gelosamente conservare. Ed era singolare da parte di scrittori che avevano impresso su Eva un marchio d'eterna infamia, di chiamare il suo sesso responsabile dell'illecita conoscenza di "cose che agli uomini dovevano rimanere ignote".

Perchè in realtà la chimica nacque tra gli uomini, e non fu tanto l'amore delle donne quanto quello del vino che la fece nascere. La fabbricazione dell'*alcool*, mediante processi di fermentazione, è probabilmente la più antica delle arti chimiche. La parola *vino* significa infatti *prodotto di fermentazione*. La storia mosaica narra che Noè, non appena ebbe posto piede sulla terra asciutta, "piantò una vigna e bevve del vino", con effetti i quali sembrerebbero dimostrare, che la potenza del vino non dovesse essergli ignota. Diodoro Siculo, che studiò le antichità egiziane quando l'Egitto era una provincia romana, afferma che gli antichi Egiziani attribuivano l'origine del vino a Osiride. Esso era un'offerta sacrificale fin dai tempi più remoti, come lo era il pane. Pare che i Cinesi facessero del vino già al tempo dell'imperatore Yü, circa 2220 anni av. Cr. In Egitto si fabbricava la birra al tempo di Senwosrete III (Sesostri), 1880 av. Cr.

Gli Egiziani erano provetti nel tingere e nel fabbricare il cuoio, nonchè nella produzione e lavorazione di leghe e metalli.

I metodi per temprare l'acciaio eran loro famigliari. Essi facevano vetro, gemme artificiali e smalti. Lo smalto più antico che si conosca fu trovato in forma di amuleto sulla regina egiziana Aahotep (1700 av. Cr.) e le perline di vetro si fabbricavano già prima del tempo di Thutmosi III (1475 av. Cr.). Gli Ebrei ebbero conoscenza dell'oro, dell'argento, del rame, del ferro, del piombo e dello stagno. E, soltanto per mezzo di essi e dei Fenici, che furono fra i più antichi commercianti, l'Europa conobbe a poco a poco un buon numero di prodotti tecnici d'origine orientale.

Gl'inizi dell'arte di estrarre e lavorare i metalli si perdono nella notte dei tempi; s'è detto invero che la chimica dei metalli sia nata quasi ad un tempo col genere umano. Diodoro Siculo trovò in Egitto, riguardo al primo inventore di processi metallurgici, tradizioni identiche a quella del figlio di Lamech e Zillah, il Tubal-cain o Tuval-cain degli Ebrei (*Gen.*: IV, 22), il Vulcano dei Romani.

L'oro fu indubbiamente uno dei primi metalli usati dall'uomo, come probabilmente fu uno dei primi da lui scoperti. Si trova in natura allo stato libero e s'incontra pure in molte rocce e nelle sabbie di certi fiumi. Il suo colore, la sua lucentezza e densità dovettero presto attrarre l'attenzione dell'uomo; la sua malleabilità e duttilità, la facilità con cui può esser foggato, e insieme la sua inalterabilità, dovettero renderglielo prezioso.

L'oro etiopico e nubiano era noto fin dai più antichi tempi, e la triturazione del quarzo e l'estrazione dell'oro

mediante lavaggio eran già praticate dagli Egiziani. Si sono trovate figurazioni di questi processi sopra tombe egiziane, che datano da 2500 anni av. Cr. Gli Egiziani usavano pure filo d'oro per ricami, e praticavano la laminatura, la doratura e l'intarsio fin dal 2000 av. Cr.

Anche l'argento fu da loro usato e, a quanto sembra, coniato in monete, come l'oro. In origine era noto sotto il nome di "oro bianco". Alcune delle più antiche monete esistenti son fatte di una lega d'argento e oro, ottenuta probabilmente con la fusione di oro argentifero nativo, come è l'oro pallido del Pactòlo. Siffatta lega venne chiamata *electrum*, dalla sua rassomiglianza di colore con l'ambra.

Anche il rame si trova in natura allo stato metallico, in quantità limitate però; per cui è probabile che la maggior parte di quello usato dagli antichi fosse ricavata dai suoi minerali, che sono relativamente abbondanti e facilmente fusibili. Anch'esso fu usato dagli Egiziani per farne monete, e svariati utensili ed attrezzi. Gli scrittori antichi non facevano chiara distinzione fra il rame, il bronzo e l'ottone, e i termini rispettivi – *aes* e χαλκός – sono spesso adoperati a casaccio, per esempio, in Plinio<sup>8</sup>. L'affermazione del Deut. VIII, 9: "Dalle quali

---

<sup>8</sup> L'indeterminazione dei nomi dei varii metalli, dipende, da che i nomi primitivi delle sostanze erano tratti dall'aspetto o da proprietà fisiche spesso accidentali; cosicchè corpi, differenti fra loro per costituzione, erano considerati come identici. I nomi di *aes* e di χαλκός comprendono il rame e le sue leghe collo stagno, piombo, zinco; e così il nome di piombo era comune al piombo, allo stagno, all'antimonio (di cui si trovarono rari oggetti) ed alle

colline tu puoi trar dell'ottone" evidentemente non può alludere ad una lega di rame e zinco, perchè essa non si trova in natura.

Il rame puro è un metallo troppo tenero perchè si possano farne spade e strumenti da taglio; ma ai suoi minerali sono spesso associati altri metalli, per esempio, lo stagno, che danno al rame la durezza necessaria, perchè si presti alla fabbricazione delle armi. Un rame siffatto ha i caratteri del bronzo; e i primi artefici sapevano che la natura del metallo era grandemente modificata se si sceglievano minerali provenienti da determinate località. Nella storia metallurgica si pervenne relativamente tardi a produrre il bronzo, con l'aggiungere ad arte lo stagno al rame.

Il rame era largamente usato dai Romani, che l'ottenevano da Cipro, ed era noto a loro appunto sotto il nome di *aes Cyprium* e talvolta *Cuprum*, donde noi abbiám tratto il simbolo chimico del rame, *Cu*. Quel che i Romani chiamavano *aes* si trovava pure a Calkis in Eubea, donde *χαλκός*, il nome greco del rame.

*L'Auricalchum*<sup>9</sup>, o rame aureo – vale a dire l'ottone – era ben noto ai primi lavoratori del rame; ai tempi di

---

leghe bianche di piombo e argento (R. P.).

<sup>9</sup> L'etimologia è discussa. Pare preferibile *oricalchum* (ὄρει χαλκός) o bronzo dei monti, che indica la scoperta puramente occasionale del bronzo, ricavato dalla fusione diretta dei minerali di rame. In questo senso Plinio (*Hist. nat.*, XXXIV, 2) parla di bronzo trovato nell'isola di Cipro, e Platone (in *Crizia*, VII) dell'oricalco scavato dalla terra (R. P.).



Plinio lo si otteneva riscaldando insieme rame, cadmia (calamina) e carbone di legna.

Gli Assiri usavano bronzo da campane e gli Egiziani fondevano il bronzo per farne col getto specchi, vasi, scudi, ecc., fin da 2000 anni av. Cr. Il bronzo statuuario, largamente usato dai Romani, conteneva talvolta una maggiore o minore quantità di piombo.

Lo *stagno*, ch'era pur noto ai più antichi Egiziani, a quanto pare fu ottenuto per la prima volta dalle Indie Orientali, e conosciuto sotto il nome sanscrito di *Kastira* (Kas, risplendere), donde venne il nome arabo dello stagno, *Kasdir*, e il greco *Κασσιτερος*, usato da Omero e da Esiodo.

Minerali di stagno si trovano tuttora in Bretagna (Cornovaglia), donde venivano anticamente esportati dai Fenici. Il gruppo insulare comprendente le isole Sorlinghe (o Scilly) e l'isola più grande verso l'est (Bretagna) era noto ai Romani sotto il nome di *Insulae Cassiterides*.

Plinio afferma, che lo stagno si trova in grani dentro a limo alluvionale, dal quale si ottiene mediante il lavaggio; ma non descrive il metodo di fusione. Il nome, latino dello stagno era *stannum*; esso era pur noto come *plumbum album*, per distinguerlo dal piombo, ch'era detto *plumbum nigrum*. Lo stagno era usato dai Romani per rivestire l'interno di vasi di rame, e talvolta anche per la fabbricazione di specchi.

Il *piombo* era ben noto agli Egiziani. Ai tempi di Plinio lo si ritraeva principalmente dalla Spagna e dalla

Britannia (Derbyshire attuale). Tubi di piombo erano usati dai Romani per condutture d'acqua e lastre di piombo per tettoie. I Romani ebbero pure conoscenza di leghe di piombo e stagno.

L'*argentarium* era composto di parti eguali di piombo e stagno; il *tertiarium*, usato per saldature, di due parti di piombo e una di stagno.

Il *ferro*, che ora è il più importante fra i metalli comuni, non divenne però d'uso generale se non molto tempo dopo la scoperta dell'oro, dell'argento e del rame. Questo è probabilmente dovuto al fatto che, sebbene i suoi minerali siano abbastanza abbondanti e diffusi, la sua estrazione allo stato metallico richiede una perizia e un corredo di mezzi quali non possedevano certo le prime civiltà. Il ferro metallico era tuttavia ben noto agli Egiziani, che se ne servivano, sotto forma sia di ferro malleabile, sia d'acciaio, per fabbricare spade, coltelli, scuri e scalpelli per tagliar la pietra. L'acciaio fu pur noto ai Cinesi non meno di 2220 anni av. Cr.; essi erano al corrente anche dei metodi di temperarlo. Per le sue buone qualità l'acciaio cinese fu altamente apprezzato dalle nazioni occidentali. Si suppone che i primi popoli che fusero il ferro siano stati i Calibi, abitanti in vicinanza del Mar Nero; da essi è derivato l'antico nome dell'acciaio, *chalybs*, e anche la parola inglese *chalybeate* (acciaiato)<sup>10</sup>.

---

<sup>10</sup> È indubitato, che mentre l'uso dell'oro risale all'età della pietra, quello del ferro appartiene ad un'epoca prossima a noi, tanto che era rarissimo nell'epoca omerica. (*Et prior aeris erat*

Il *mercurio* è noto da lungo tempo; ma non è certo che gli antichi Egiziani ne abbiano avuto conoscenza, perchè in tal caso Erodoto probabilmente ne avrebbe fatto menzione. Ad Aristotele esso era familiare, e il suo processo di fabbricazione dal cinabro è descritto da Teofrasto (320 av. Cr.), che lo chiama "argento liquido". Plinio conosceva processi di amalgamazione, e notò la facilità con cui il mercurio discioglie l'oro. Plinio sembra far distinzione fra il metallo nativo, quale si trova in Ispagna, e ch'egli chiama *argentum vivum*, e quello ottenuto per sublimazione o distillazione dal cinabro, ch'egli chiama *hydrargyrum*, nome da cui abbiamo tratto il simbolo chimico del mercurio, *Hg*.

Gli antichi conoscevano inoltre un numero considerevole di composti metallici, che usavano come medicinali o come sostanze coloranti. Gli ossidi di rame, noti sotto i nomi di *flos aeris* e *scoria aeris*, e ottenuti scaldando sbarre di rame al calor rosso ed esponendole all'aria, erano usati come escarotici. Il verderame o *aerugo* era preparato con gli stessi metodi d'oggiorno. Il vetriolo azzurro o *chalcantum* è descritto da Plinio, il quale dice che i cristalli azzurri e

---

*quam ferri cognitus usus*: Lucr. V.). Ma prima del bronzo sembra sia stato usato il rame puro, come il Berthelot dedusse da oggetti di questo metallo trovati nell'Egitto e nella Caldea, mentre quelli di bronzo mancavano affatto nei luoghi esplorati (*Ann. de Phys. et de Chim.* (7), vol. 11, 12, 25). Cosa notevole, la metallurgia subì le stesse fasi sul continente americano (R. P.).

trasparenti di esso si formano sopra cordicelle sospese nella sua soluzione.

La *chrysocola*, malachite o carbonato di rame, era usata come color verde. L'azzurro κύαυος dei Greci, o *coeruleum* dei Romani, si otteneva tritutando insieme alcali, sabbia, e ossido di rame.

La *botryitis*, la *placitis*, l'*onychitis*, l'*ostracitis*, erano varietà di *cadmia*, od ossido di zinco, ottenute calcinando la calamina, ed erano usate nel trattamento delle ulceri, ecc. La *molybdena*, così si chiamava in latino il litargirio, era usata esternamente come astringente e per fare cerotti. Il cerotto di piombo, usato dai chirurghi romani, era assolutamente identico, e per il carattere e pel modo di preparazione, a quello in uso oggigiorno. La *cerussa*, o biacca di piombo, si otteneva esponendo lastre di piombo ai vapori dell'aceto; era usata in medicina, come sostanza colorante e per la preparazione di cosmetici.

La *cerussa usta* era probabilmente rosso di piombo (minio). Il nome *minium* in origine veniva dato al cinabro, solfuro rosso di mercurio, che frequentemente veniva adulterato con rosso di piombo: perciò il suo nome passò a quest'ultimo corpo.

Il *cinabro* anticamente si aveva dall'Africa; i Romani lo traevano dalla Spagna; anch'esso era usato come medicamento esterno, e costituiva un'apprezzatissima sostanza colorante il cui valore era noto ai Cinesi fin dai tempi più remoti. Il solfuro nero di antimonio, lo *stimmi* e *stibium* di Dioscoride e di Plinio, era usato dalle donne

per tingersi le ciglia, in Asia, in Grecia e da ultimo nell'Europa occidentale; in Oriente lo si adopera tuttora a tale uso. Certi preparati d'antimonio erano usati in medicina.

Il *realgar*, o solfuro rosso d'arsenico, cioè il *sandarach* di Aristotele e l'*arrenichon* di Teofrasto, serviva come sostanza colorante, ed anche in medicina per uso esterno ed interno; lo stesso dicasi del solfuro giallo di arsenico o *auri pigmentum* (orpimento).

Oltre ai colori menzionati sopra, i pittori adoperavano pure svariate ocre gialle e rosse, come la *rubrica*, ocre ferruginosa di color rosso-scuro, e la *sinopsis* o sanguigna, provenienti dall'Egitto, da Lemno e dalle isole Baleari. Per le tinte brune usavano degli ossidi di manganese. Il colore bianco *paratonium*, era probabilmente schiuma di mare. Il *melinum* era una varietà di creta che si trovava a Samos. Gli antichi conoscevano poi perfettamente l'indaco e la robbia, nonchè il modo di fabbricare lacche, usate dagli artisti greci.

Il famoso *purpurissum* era creta o argilla tinta mediante immersione in una soluzione di porpora tiria. L'*atramentum* era nerofumo; il nero d'avorio era usato da Apelle e conosciuto sotto il nome di *elephantinum*. L'inchiostro degli antichi era composto di nerofumo sospeso in una soluzione di gomma e colla. L'*atramentum indicum*, importato dall'Oriente, era identico all'attuale inchiostro di China.

Gli antichi erano molto abili nell'arte di tingere e anche in quella di stampare la tela. I Tirii producevano la loro famosa porpora già 1500 anni av. Cr., ricavandola da parecchie specie di molluschi, e specialmente da varietà di murici viventi nel Mediterraneo. È stato dimostrato ch'essa era dibromo-indaco, che si formava per l'azione dell'aria e della luce sui succhi trasudati dal mollusco.

La tela fine, di cui parla il Vecchio Testamento, era probabilmente cotone, per la cui produzione l'Egitto era da molto tempo celebrato. Che gli Egiziani conoscessero l'uso dei mordenti appare manifesto dal seguente passo di Plinio, citato dal Thomson:

"V'è in Egitto un mirabile mezzo di tintura. La stoffa bianca viene tinta in vari punti, non con sostanze coloranti, ma con sostanze che hanno la proprietà d'assorbire certi colori; queste applicazioni non sono visibili sulla stoffa, ma appaiono tosto che questa viene immersa in una tinozza di tinta riscaldata. È notevole qui, che sebbene nella tinozza non vi sia che una sola tinta, sulla stessa appaiono diversi colori che non possono più in seguito esserne cancellati".

In questo passo è descritto accuratamente il processo di tintura del cotone colla robbia, processo nel quale svariati colori, rossi, bruni e purpurei, si possono ottenere da una stessa tinta usando diversi mordenti, come allumina, ossido di ferro o di stagno, ecc.

Il vetro fu noto agli uomini fin da tempi remotissimi. La soffiatura del vetro si trova rappresentata sui

monumenti di Tebe e di Beni Hassan, e grandi quantità di vetro venivano esportate dall'Egitto verso la Grecia e Roma, principalmente dai Fenici. Aristofane lo menziona sotto il nome di *hyalos* e dice ch'esso è la bellissima pietra trasparente usata per accendere il fuoco. Gli Egiziani facevano uso di vari ossidi metallici per colorare il vetro. L'*haematimon* di Plinio, era un vetro colorato in rosso con ossido ramoso. L'ossido ramico era usato per colorare il vetro in verde; e di certi antichi vetri azzurri si trovò che contenevano del cobalto. I costosi *vasa murrhina* che i Romani facevan venire dall'Egitto, probabilmente erano fatti di spato fluore, identico al *Blue John* (fluorite azzurra) delle miniere del Derbyshire.

Già fin da tempo immemorabile si facevano terraglie; i Cinesi fabbricavano porcellana in età remotissime, i Romani facevano mattoni e tegole, e gli antichi Egiziani usavano calcina e stucco.

Il sapone (*sapo*) è menzionato da Plinio, che però sembra non ne conoscesse le proprietà detersive. Sembra che i primi a fabbricarlo siano stati i Galli, che lo preparavano con le ceneri di faggio e il grasso di capra, e lo adoperavano quale pomata, come poi fece la *jeunesse dorée* di Roma. Gli antichi utilizzavano tuttavia le proprietà astergenti delle ceneri di legno, come pure del natro (*nitrum*).

L'amido, l'acido acetico, lo zolfo, l'allume o solfato greggio d'allumina, la cera d'api, la canfora, il bitume, la nafta, l'asfalto, il natro (carbonato di sodio), il sal

comune, la calce, erano tutte sostanze ben note agli Egiziani, che se ne servivano per molti degli scopi a cui vengono usate ancora attualmente.

Da questa breve rivista appare manifesto, che gli antichi possedettero una notevole conoscenza di molte operazioni di chimica tecnica; ma sebbene essi abbiano dovuto necessariamente accumulare un gran tesoro di cognizioni, ben poco sappiamo riguardo ai modi d'esecuzione di tali processi, od alle precauzioni che venivan prese per assicurare l'uniformità dei risultati. I loro metodi erano probabilmente custoditi con gelosa cura e trasmessi dall'uno all'altro membro della corporazione, come preziosi segreti. I più esperti maestri di queste artigianerie debbono essersi imbattuti in molti fenomeni strani e imbarazzanti, durante il corso delle loro operazioni, e ciò deve talvolta aver destato in loro lo spirito dell'indagine. Ma le condizioni in cui si svolgevano le loro industrie, non consentivano libertà di sviluppo allo spirito scientifico; perchè la scienza dipende essenzialmente dalla libertà di comunicarsi a vicenda i fatti osservati, e dalla diffusione della conoscenza dei fenomeni naturali. Di più, i grandi intelletti dell'antichità, in massima parte avevano poca simpatia per le operazioni di artefici i quali, almeno presso i Greci e i Romani, erano quasi tutti schiavi. Certi filosofi insegnavano, che il lavoro industriale contribuiva ad abbassare il livello del pensiero. I sacerdoti, quasi in ogni tempo, hanno guardato più o meno di traverso ogni tentativo, da parte dei laici, d'indagare troppo da vicino le cause dei fenomeni



naturali; anzi in tempi remoti l'investigazione della natura era resa impossibile da motivi religiosi. Ad Atene si fece gran chiasso, quando i fulmini di Zeus vennero attribuiti a collisioni fra le nuvole. Anassagora, Diogene d'Apollonia, Platone, Aristotele, Diagora e Protagora furono accusati dai sacerdoti di bestemmia e cacciati in esilio. Prodico, avendo deificato le forze naturali, come Empedocle aveva fatto per gli elementi primi, fu giustiziato per empietà. I sacerdoti d'Atene non avevano per la scienza più simpatia, di quel che ne avesse in Italia la Sacra Congregazione, quando pose all'indice gli scritti di Copernico, Keplero e Galileo, e mandò Giordano Bruno sul rogo. I Greci istruiti non s'interessavano affatto di osservare o spiegare i fenomeni dei processi tecnici. Per quanto propensi alla speculazione, non lo erano però all'esperimento, nè alla paziente accumulazione della conoscenza dei fatti fisici. "Voi, Greci – dice Platone in uno dei suoi Dialoghi – siete sempre fanciulli; non avendo conoscenza d'antichità, nè antichità di conoscenza!".

Per molti secoli, e fin oltre ai tempi di Boyle, durò l'influsso d'un Aristotelismo spurio, affatto in antitesi coi veri metodi scientifici; solo quando la filosofia scosse il giogo della scolastica, la chimica potè svilupparsi come scienza.

## CAPITOLO II.

**La filosofia chimica degli antichi**

Speculazioni intorno all'origine e alla natura della materia, ed alle condizioni e forze agenti sopra di essa, si possono trovare, più o meno imperfettamente sviluppate, nei più antichi sistemi filosofici di cui sia pervenuta a noi qualche memoria. Tali speculazioni non sono in alcun modo basate sull'osservazione sistematica dei fenomeni naturali. Per altro, siccome esse erano rivolte all'umana ragione, bisognava che fosser credute fondate sull'esperienza, o almeno non trovate in contraddizione con essa. Tutte le cosmogonie più antiche consideravano l'acqua come il principio fondamentale delle cose: da Okeanos nacquero gli dei, che alla loro volta erano divinizzazioni degli «elementi» o principii di cui era fatto il mondo<sup>11</sup>.

---

<sup>11</sup> "L'universo è stato prodotto dall'acqua" dice il libro sacro di Manou (Cap. I, v. 8) e Talete afferma: "L'acqua è il principio di tutte le cose" (Aristotile: *Metafisica*, I). Circa l'interpretazione naturalistica dei dogmi religiosi, a cui qui accenna l'autore, sarà utile ricordare, che non solo un sistema analogo fu ampiamente svolto da Plutarco (sec. II); ma che anche Aristotile (*l. cit.*) parla di tentativi più remoti fatti in questa direzione, aggiungendo però che la cosa non è facile a decidere. Così, anche gli alchimisti, dal sec. XIII fino all'olandese Giacomo Toll (1630-1696), vollero

Nel corso dei tempi, questa dottrina dell'origine e natura essenziale della materia venne ad essere più particolarmente collegata al nome di Talete (di Mileto nell'Ionia) che visse 640 anni prima dell'era volgare e che, secondo Tertulliano, dev'esser considerato come il più antico dei fisici, il primo cioè di coloro che si dedicarono alla ricerca delle cause e dei fenomeni naturali. Sappiamo che Talete passò alcuni anni della sua vita in Egitto, e che fu istruito nella scienza dai sacerdoti di Tebe e di Menfi; è dunque possibile, che nel formulare le sue teorie cosmologiche egli abbia subito l'influenza degli insegnamenti egiziani.

La dottrina di Talete sopravvisse a lui per lo spazio di ben ventiquattro secoli: esempio significativo della tenacia con cui la mente umana s'attacca al dogma e venera l'autorità. Si può dimostrarne l'influsso sull'andamento delle ricerche chimiche fino alla fine del secolo XVIII, e sui lavori sperimentali di filosofi diversi fra loro per carattere come Van Helmont, Boyle, Boerhaave, Priestley e Lavoisier, i quali tutti si sforzarono di provarla o di confutarla. Invero Van Helmont fu uno dei più strenui sostenitori di essa, e cercò di convalidarla con osservazioni che, mancando ogni conoscenza della vera natura dell'aria e dell'acqua, parvero allora irrefutabili. Di queste osservazioni, la più spesso citata è forse quella dell'accrescimento di una pianta, nutrita in apparenza di sola acqua. Egli narra di aver piantato un salice, del

---

vedere nei dogmi delle religioni pagane, ed anche della cristiana, simboleggiate operazioni e teorie alchimistiche. (R. P.).

peso di 5 libbre, in 200 libbre di terra precedentemente disseccata in un forno. La pianta venne regolarmente annaffiata, e dopo 5 anni si trovò che pesava 169 libbre e 3 oncie, mentre, nuovamente disseccata e pesata la terra, risultò ch'essa non aveva perduto che due oncie in peso. Dunque 164 libbre di sostanza lignea, di foglie, di radici, ecc, in apparenza erano state prodotte unicamente dall'acqua. Doveva ancor passare più d'un secolo, prima che si trovasse la chiave della giusta interpretazione dell'esperimento di Van Helmont. Le osservazioni dell'Ingenhousz e del Priestley diedero a ciò il primo impulso.

Benchè l'idea di un "elemento" primo, o principio comune, si trovi in tutti i sistemi filosofici del mondo antico, gli antichi filosofi non erano però d'accordo fra loro circa la natura di esso. Anassimene, vissuto circa 550 anni av. C., insegnava che tale elemento era l'aria; per Eraclito di Efeso (sec. IV av. C.) invece era il fuoco, e per Ferecide (600 av. C.) la terra. La supposizione che tutte le forme di materia e tutti i fenomeni e le manifestazioni del mondo materiale dovessero riferirsi ad un unico principio primordiale, presentava le sue difficoltà. Ancor prima infatti dell'epoca di Talete, s'era già tentato di aggruppare più qualità in principii e da questi principii far derivare l'universo. Di qui si venne, per un processo evolutivo abbastanza semplice, a considerare questi principii od "elementi" come convertibili l'uno nell'altro. La teoria di Anassimene circa la formazione della pioggia implicava il riconoscimento di tale converti-

bilità. Questo filosofo insegnava, che la pioggia nasceva dalla condensazione delle nubi; le quali, alla loro volta, eran prodotte dalla condensazione dell'aria. Per lui ogni cosa aveva origine dall'aria e ritornava aria. Che l'acqua potesse dal fuoco essere convertita in aria, lo si supposeva già fin dai tempi più remoti, come natural conseguenza dell'aver riconosciuto che sempre, sotto l'influenza del fuoco o del calore solare, l'acqua spariva, cioè "si mutava in aria"; e nel medio evo quest'ipotesi divenne una cosa stabilita. Anche il Priestley, e s'era già alla fine del secolo XVIII, per parecchio tempo credette di aver ottenuta la prova di tale mutua convertibilità. Nella possibilità di trasformare l'acqua in terra si credette comunemente per ben venti secoli; solo nel 1770 tale credenza venne definitivamente confutata dal Lavoisier. La concezione del fuoco come primo principio ha il suo germe nell'adorazione di cui il fuoco, o il Sole, era oggetto presso i Caldei, gli Sciti, i Persiani, i Parsi e gl'Indii; non è perciò difficile immaginarsi in qual modo si giunse a considerare il calore, sia come antecedente, sia come associato agli altri principii primi. A quanto pare e a quanto ci consta, Empedocle (460 av. C.) fu il primo a rimettere in campo la teoria dei quattro elementi primi: fuoco, aria, acqua e terra. Egli li considerava come distinti e non convertibili l'uno nell'altro, ma formanti tutte le varietà di materia col mescolarsi tra loro in varie proporzioni. Tali principii egli divinizzò; personificando in Zeus l'elemento del fuoco, in Here quello dell'aria, in Nestis quello dell'acqua, in Aidoneous quello della terra.

La dottrina dei quattro elementi fu adottata pure da Platone (427-347 av. C.) e ampliata da Aristotele, a cui, infatti, essa viene comunemente attribuita. Aristotele (384-322 av. C.), il rappresentante maggiore del pensiero scientifico tra i Greci, esercitò in Europa un'autorità quasi suprema durante circa venti secoli. Nella letteratura chimica la sua influenza si può rintracciare anche in epoche molto posteriori a Boyle, e persino adesso si può scoprirla. Probabilmente fra quelli che oggidì scrivono memorie scientifiche e seguono la pratica encomiabile, di far precedere ai loro contributi un cenno di quanto già si conosce sull'argomento, ben pochi sanno che, così facendo, obbediscono ai precetti di Aristotele<sup>12</sup>.

La sua teoria sulla natura della materia è contenuta nel suo trattato della *Generazione e Distruzione*.

---

<sup>12</sup> È difficile stabilire, nè credo sia stato tentato, la successione delle varie forme della teoria degli elementi. Qui basti osservare, che mentre i Cinesi consideravano elementi l'acqua, la terra, il fuoco, il metallo, i filosofi indiani componevano la *pentchatouan* (insieme dei cinque elementi, corrispondenti alle cinque forme di cui si rivestì Brama) coll'acqua, la terra, l'aria, il fuoco ed un fluido sottilissimo che riempiva lo spazio, cioè l'*etere* (da αἶθω, *splendo*); oppure da αἶθέρω, scorro sempre, proprietà del fluido per eccellenza). Pitagora, che forse viaggiò nell'India, espose le medesime idee, ed alle particelle ultime di questi elementi attribuì le forme dei cinque poliedri regolari, ordinatamente così: icosaedro, cubo, ottaedro, tetraedro, dodecaedro. Nè la scuola Eleatica, nè Aristotile separarono l'etere dagli altri elementi materiali. (R. P.).

Differisce da quella di Empedocle, principalmente perchè considera i quattro "elementi" come convertibili l'uno nell'altro. Assegnava poi a ciascun "elemento", o principio, il possesso di due qualità, una delle quali comune con un altro elemento o principio. Così: il fuoco è caldo e secco: l'aria è calda e umida: l'acqua è fredda e umida; la terra è fredda e secca.

In ciascun "elemento" primo prevale una delle due qualità. Il fuoco è più caldo che secco; l'aria è più umida che calda; l'acqua è più fredda che umida; la terra è più secca che fredda. La proporzione relativa e la mutua azione di queste qualità determina il carattere specifico dell'"elemento". Così, se la secchezza del fuoco è sorpassata dall'umidità dell'acqua, si produce dell'aria; se il calore dell'aria è sorpassato dalla freddezza della terra, si forma dell'acqua; se l'umidità dell'acqua è sorpassata dalla secchezza del fuoco, ne risulta della terra. L'antica letteratura chimica contiene molte illustrazioni o diagrammi simboleggianti la convertibilità o le mutue relazioni dei quattro "elementi".

S'è spesso affermato, che l'influenza della filosofia peripatetica è stata avversa allo sviluppo della scienza. Ma in realtà il fondatore di quella scuola, un discendente di Esculapio, e indubbiamente uno dei più grandi e illuminati pensatori dell'antichità, era uno scienziato ideale. Lo prova a dovizia tutto ciò che vi ha di veramente genuino, di veramente *suo* nelle opere che vanno sotto il suo nome. Gran parte del cosiddetto Aristotelismo è del tutto estraneo allo spirito degli insegnamenti d'Aristote-

le. Gli Aristotelici del medioevo erano principalmente dialettici, e s'interessavano quasi esclusivamente delle formole dell'illazione sillogistica, senz'alcuna vera simpatia per il sistema d'Aristotele, che forse neppure conoscevano. Molto, troppo di quel che fu a lui attribuito, e in conseguenza avuto in onore, è indubbiamente spurio. La fama del Maestro ha dunque sofferto per opera di coloro che, pur chiamandosi Peripatetici, non erano veri e proprii seguaci del suo metodo, nè interpreti del suo dogma. Aristotele afferma, per esempio, che la scienza naturale non può essere fondata che sulla conoscenza dei fatti, e che i fatti non possono essere accertati se non mediante l'osservazione e l'esperimento. Ed illustra ciò particolarmente adducendo l'esempio dell'astronomia, "la quale è basata sull'osservazione dei fenomeni astronomici; e lo stesso dicasi di ogni ramo di scienza o d'arte". È dunque erroneo ed ingiusto il credere che la filosofia d'Aristotele, quale egli la insegnò, sia contraria ai veri metodi scientifici.

Scrittori bizantini fecero conoscere le opere di Aristotele in Egitto; e gli Arabi, allorchè nel secolo VII invasero questo paese, adottarono il sistema aristotelico, diffondendolo poi dovunque s'estesero le loro conquiste. Nel secolo VIII lo portarono in Ispagna, dove fiorì finch'essi occuparono questo paese. Dal secolo IV all'XI regnò nella maggior parte d'Europa uno stato di barbarie. Solo il califfato Moslem<sup>13</sup> in Ispagna, sotto il

---

<sup>13</sup> Moslem (*mo-zlaimm*, arabo) significa *vero credente*, o *vero fedele*. Fu il titolo di cui si ornarono i primi musulmani, e si



benefico dominio di Yusouf e Jaküb, impedì l'estinguersi della scienza. Cordova, Siviglia, Granata e Toledo furono allora i principali centri del sapere nell'Europa Occidentale; e fu principalmente per opera del "più perfetto e glorioso fisico", il Moslem Ibn-Roshd, più noto sotto il nome di Averroe (1126-1198), che scoliasti cristiani come Ruggero Bacone vennero a conoscenza del sistema filosofico d'Aristotele; fu principalmente in grazia dei Moslem Géber e Avicenna ch'essi conobbero la scienza dell'Oriente.

La concezione che la materia sia fatta di particelle o *atomi*, e che queste particelle siano in istato di continuo movimento, si trova già nella filosofia indiana e fenicia. Ai Greci la insegnarono Anassagora, Leucippo (500 av. C.) e Democrito; ai Romani, Lucrezio. Leucippo e Democrito (494-404 av. C.), che si ritiene suo allievo, spiegavano la creazione del mondo come dovuta unicamente ad azioni fisiche, senza l'intervento di un'intelligenza creatrice. Secondo le loro teorie, non solo la dimensione, ma anche il peso degli atomi è variabile, e quelli più piccoli sono perciò i più veloci. Gli atomi sono impenetrabili; due atomi non possono occupare simultaneamente il medesimo luogo nello spazio. L'urto fra gli atomi imprime ad essi un movimento oscillatorio, che viene trasmesso agli atomi adiacenti, i quali a lor volta lo comunicano ai più lontani. Anassagora (498 av. C.) sostiene che ogni

---

adopera per contrapporre il califfato Ommiade, cioè di Cordova, al califfato Abassida, di Bagdad. (R. P.).

atomo è un mondo in miniatura, e il corpo vivente è una congerie di atomi derivati dagli alimenti, che lo mantengono in vita. Le piante sono esseri viventi, dotati di funzioni respiratorie al pari degli animali e, come questi, formate di atomi. Questo filosofo precorreva tanto i suoi tempi, che i suoi connazionali lo accusarono di sacrilegio, e solo colla fuga egli potè sottrarsi alla morte. Inoltre, l'ipotesi che questi atomi esercitino l'uno sull'altro attrazioni e repulsioni è probabilmente antica quanto la stessa concezione fondamentale. Fin dove almeno ne troviam traccia, le due concezioni degli atomi e dei movimenti atomici sono sempre indissolubilmente connesse. Non è qui il luogo di esporre per disteso la storia successiva della dottrina atomica, e neppure abbiamo qui bisogno di occuparci del vecchio bisticcio metafisico della sua divisibilità o indivisibilità. Può darsi, come dice Lucrezio (98-54 av. C.), che l'atomo originale sia realmente l'ultimo limite della sostanza. Può darsi, che l'atomo fisico sia qualche cosa d'*indiviso*, ma non d'*indivisibile*. Questa teoria, confusamente intraveduta nella nebulosa antichità, col tempo s'è sviluppata e fortificata, e nella sua moderna applicazione ai fatti della chimica ha acquistato una precisione ed un'armonia, quali certo i poeti e i pensatori antichi non avrebbero mai saputo immaginare. Vedremo più innanzi com'essa abbia diretto, illuminato e vivificato l'intero sviluppo di questa scienza. Non è

esagerato il dire, che la chimica odierna è un vasto elaborato di questa primordiale dottrina<sup>14</sup>.

---

<sup>14</sup> Il filosofo indiano Kanada osserva, che se la materia fosse divisibile all'infinito, ogni corpo sarebbe composto di una infinità di parti; e poichè l'infinito è uguale all'infinito, un moscerino ed un elefante sarebbero uguali in grandezza. Democrito, che viaggiò anche nell'India in cerca di dottrina, ragiona così: supponiamo di dividere un corpo finchè ci piace; o arriveremo a qualcosa, o giungeremo a nulla. Nella seconda ipotesi, i corpi sarebbero composti di nulla e verrebbero dal nulla. Nella prima ipotesi, ciò a cui giungiamo può essere inesteso od esteso: nel primo caso ricadiamo nella precedente ipotesi, e nel secondo caso saremmo giunti a particelle non divisibili. Più semplicemente, il Wüllner osserva (*Lehrbuch der Physik*), che se la materia fosse divisibile all'infinito sarebbe continua. Ma quello che interessa notare, si è che Kanada restringeva l'ipotesi atomica a spiegare la composizione dei corpi e i soli fenomeni della materia; Democrito invece sopprimeva ogni intelligenza motrice. (R. P.).

## CAPITOLO III.

**L'Alchimia.**

Benchè le tendenze intellettuali dello spirito ellenico non fossero atte a favorire lo sviluppo della chimica come scienza, tuttavia le speculazioni dei Greci intorno alla natura essenziale della materia ed alla mutua convertibilità degli "elementi" condussero incidentalmente ad estendere l'arte della chimica operativa; estensione che fu il risultato di tentativi intesi a realizzare ciò ch'era conseguenza logica degli insegnamenti dei loro filosofi, vale a dire la trasmutazione dei metalli. L'idea di trasmutazione ha il suo germe nei più antichi sistemi filosofici. Era una dottrina plausibile, non del tutto senz'appoggio nei fenomeni del mondo organico; e naturalmente non poteva che andare a genio agli uomini, fin troppo proclivi ad accettare ciò che la loro cupidigia e il loro amore per la ricchezza li predispongono a credere.

Si è supposto che l'alchimia in nessun tempo della sua storia non potesse pretendere ad una base filosofica, e che i suoi professori e adepti fin dal principio speculasero consciamente sulla credulità e cupidigia delle loro vittime. Molto si può opporre a questo parziale modo di vedere. La supposizione non è consentanea alla storia, nè alle tendenze evolutive. Può essere, come disse una

volta il Davy, che "l'analogia sia una prolifica madre d'errori"; ma l'idea che i metalli potessero essere modificati, ed anche mutati l'uno nell'altro, sembrava fondata su innumerevoli fenomeni chimici, ben noti ma imperfettamente compresi. Il fatto che l'alchimia – cioè l'arte di trasformare in oro gli altri metalli – sia stata praticata pur da qualche furfante, non prova per nulla ch'essa non abbia mai avuto nè potuto avere una base filosofica.

I cambiamenti che certe sostanze subiscono sotto l'azione del fuoco, dell'aria e dell'acqua, o quando agiscono le une sulle altre, sono spesso così profondi, che anche il più superficiale degli antichi osservatori non poteva a meno di restarne impressionato. Infatti molti di questi cambiamenti dei caratteri esteriori, come il colore, la lucentezza, la densità, ecc., colpiscono assai più delle differenze esistenti fra singoli metalli, per esempio, fra il piombo e lo stagno, o fra lo stagno e l'argento, o fra l'ottone e l'oro. Già i più antichi lavoratori dei metalli sapevano che da certi minerali di rame, convenientemente trattati con altri minerali, o dal rame stesso con l'aggiunta d'un altro metallo, si poteva ottenere una sostanza d'aspetto metallico, avente qualcuna delle qualità dell'oro<sup>15</sup>. Il più antico trattato chimico ancora esistente è, a quanto si crede, un papiro posseduto dall'Università di Leida; dove si comprende

---

<sup>15</sup> In un trattato arabo del tempo delle Crociate è indicato il modo per ottenere un *similoro* identico ad una lega (94 p. Cu, 6 p. Sb) brevettata nel 1891 (*Dingler's Polyt. Jour.*, pag. 119, citato da Berthelot, *Ann. de Chimie* (6) XXX, pag. 285). (R. P.).

un certo numero di ricette per la lavorazione di metalli e leghe, si descrivono alcuni metodi per imitare e falsificare i metalli nobili, si spiega come, per mezzo dell'arsenico, si possa dare un color bianco ad alcuni metalli, e come l'aggiunta di ossido di zinco faccia acquistare al rame il colore dell'oro. Lo stesso papiro descrive un metodo per annerire certi metalli, mediante l'uso di preparati di zolfo. La limitata conoscenza che questi primitivi artefici dovevano avere dei fenomeni e dei processi chimici, lungi dall'impedire la credenza nella trasmutabilità, la incoraggiava anzi realmente. Siccome s'ignorava affatto la vera natura dell'ottone e l'esatto suo rapporto col rame, non pareva irragionevole supporre che, se con un processo essenzialmente chimico si poteva far acquistare a quest'ultimo corpo *qualcuno* degli attributi dell'oro, con processi analoghi si potesse fargli acquistare se non *tutti* gli attributi stessi, almeno tanti che bastassero a farlo passare per oro più o meno fino. Nella pratica tecnica la perfezione era per loro, com'è per noi, una questione di grado: sotto questo aspetto il linguaggio proprio dei metallurgisti antichi non differiva affatto da quello dei metallurgisti dei nostri giorni.

Non è necessario supporre che questi primi tentativi fossero deliberatamente e consciamente fraudolenti, come quelli di falsi monetari che ad arte cercano di fare una lega di piombo e stagno che rassomigli all'argento. I primi alchimisti cercavano in perfetta buona fede di far qualche cosa che possedesse la vera natura ed essenza

dell'oro quale essi la concepivano. Invero, l'idea della trasmutazione aveva un fondamento razionale in una teoria della natura intrinseca dei metalli, che può essere considerata come un'elaborazione delle antiche credenze concernenti la natura essenziale di ogni specie di materia.

Precisamente come gli "elementi" aristotelici erano qualità, le quali secondo il loro grado determinavano la natura delle sostanze, così il carattere specifico di un metallo dipendeva dalla proporzione relativa del suo "zolfo" e "mercurio". Questi termini non si possono certamente riferire ai corpi che noi indichiamo oggidì coi nomi di zolfo e di mercurio. Essi denotavano semplici qualità. L'essenza o "elemento" del mercurio conferiva lucentezza, malleabilità, duttilità e fusibilità, cioè, parlando in generale, le proprietà che noi chiamiamo metalliche: mentre all'essenza od "elemento" dello zolfo era da attribuire la combustibilità, ossia, parlando in generale, l'alterabilità del metallo sotto l'azione del fuoco. S'immaginava, perciò, che modificando le proporzioni relative di questi elementi formatori, o purificandoli da sostanze estranee mediante le operazioni della chimica, fosse possibile trasmutare i diversi metalli l'uno nell'altro. Per ottenere questa purificazione era necessario l'aggiunta di varii preparati, noti sotto il nome di "medicina", fra i quali il più importante era il *Grande Elisir*, o *Magisterium*, o *Pietra Filosofale*, con cui soltanto poteva essere compiuta la

trasformazione finale ottenendo il più nobile di tutti i metalli.

I termini arabi *kímyâ* e *iksír* erano in origine sinonimi, e usati ambedue ad indicare l'agente con cui i metalli vili potevano essere mutati in argento ed oro. Da ultimo il *kímyâ* venne limitato a designare l'arte della trasmutazione (alchimia), mentre *iksír*, o *al-iksír* continuò a denotare il mezzo con cui la trasmutazione veniva effettuata.

Da scrittori posteriori il termine fu usato per indicare una preparazione liquida, la *quintessenza dei filosofi*; donde è venuta a noi la parola *elisir*, che sempre si riferisce a liquidi.

La teoria alchimistica della natura composta e delle mutue relazioni dei metalli è ordinariamente attribuita a Géber; ma questi, pur accettandola, afferma esplicitamente di non esserne l'autore, e di averla trovata negli scritti dei suoi predecessori.

L'idea della *pietra*, della *polvere filosofale*, del *grande magisterium*, dell'*elisir*, della *tintura*, della *quintessenza* – termini tutti con cui nella letteratura alchimistica vien designato il mezzo trasmutatore – questa idea, ripeto, è probabilmente connessa con un'altra concezione riguardante l'origine dei metalli, concezione di cui possiamo trovar tracce in tempi remotissimi, e che prevalse in tutto il medio evo. Si supposeva anticamente che i metalli fossero *generati* in seno alla terra, come lo erano animali e piante sulla superficie di essa, e che per iniziare la loro formazione



occorresse alcunchè di simile al seme o allo sperma. Il gran problema dell'alchimia era di trovare questa sostanza fecondante, perchè da essa dipendeva la genesi del metallo perfetto. Quest'idea del "concepimento" dei metalli domina tutta quanta la letteratura alchimistica, e ci spiega molte allusioni e una gran parte della terminologia di questi scrittori. Per esempio, la fornace in cui l'alchimista fa il suo getto è costantemente chiamata *uovo filosofale*.

È impossibile dire con certezza quando e dove l'arte dall'alchimia abbia avuto origine. Non v'è alcuna prova evidente ch'essa abbia l'antichità, che certuni fra i suoi adepti le attribuivano. Oleus Borrichius (medico danese del XVII sec.) la faceva risalire ai tempi di Tubalcain. I primissimi scrittori d'alchimia furono probabilmente ecclesiastici bizantini, alcuni dei quali attribuivano esplicitamente l'arte all'Egitto, e qualche volta anche alla divinità mitologica Hermes; il che spiega come il nome di questa venga associato alla chimica in espressioni come "arte ermetica", "ermeticamente chiuso", ecc.

Questo solo è accertato: che in qualche periodo anteriore al secolo X si formò una speciale classe di chimici operatori, in massima parte più addentro nella conoscenza generale dei fenomeni chimici, e più esperti nelle manipolazioni chimiche, che non fossero i mestieranti e gli artigiani occupati nella fabbricazione di prodotti tecnici. Costoro si dedicavano alla ricerca di metodi, coi quali i metalli comuni e vili potessero esser convertiti in argento e in oro. La prima definizione a noi

nota della chimica è in rapporto con le mire e con le operazioni di siffatta speciale classe di chimici, e si trova nel lessico di Suida; scrittore greco del secolo XI, che definisce la chimica, χημεία, come la preparazione dell'argento e dell'oro. I primi tentativi di preparazione artificiale di metalli nobili, probabilmente sono da attribuirsi agli Arabi; i quali coltivarono le ricerche chimiche sulle orme degli Egiziani e dei Greci.

Nè Omero, nè Esiodo fanno menzione dell'arte di produrre l'oro da qualche altro metallo, nè della "medicina universale" e neppure ne troviamo allusione alcuna in Aristotele o nel suo discepolo Teofrasto. Plinio non parla in alcun suo libro della pietra filosofale; narra tuttavia come Caligola sia stato spinto dalla sua avarizia a tentare di ottenere dell'oro dall'orpimento (*auri pigmentum*), mediante distillazione. "Il risultato fu ch'egli ottenne bensì dell'oro, e della qualità più fina; ma in così piccola quantità, e a costo di tante fatiche e preparativi, ch'egli vi rinunciò, non essendo il profitto pari alla, spesa".

Secondo Boerhaave, il primo autore che menziona *l'al-chemia* è Julius Firmicus Maternus, che scrisse nel 354 dopo Cristo e che nella sua *Mathesis* (c. 15), parlando delle influenze dei corpi celesti, afferma che "se un bimbo nasce mentre la luna è nella casa di Saturno, egli diverrà esperto nell'alchimia".

Il primo scrittore che faccia menzione della possibilità di trasmutare i metalli è, a quanto sembra, un teologo greco di nome Enea di Gaza, vissuto verso la fine del

secolo V, e autore d'un dialogo intitolato "Teofrasto". Gli tennero dietro Anastasio il Sinaita, Sincello, Stefano, Olimpodoro; e, dice Boerhaave, "una turba di ben cinquanta altri, tutti Greci e quasi tutti monaci.... L'arte pareva allora confinata fra i Greci, e tra questi ben pochi scrivevano all'infuori dei religiosi, i quali dalla loro vita oziosa e solitaria erano indotti a varie ed entusiastiche speculazioni, con grave pregiudizio e adulterazione dell'arte... Essi scrivevano tutti nello stile proprio degli Scolastici, pieno di gergo, di contorsioni e d'oscurità".

Come già s'è detto, si può ammettere che l'alchimia sperimentale, come arte distinta dalla chimica industriale, abbia avuto origine presso gli Arabi. Dapprima essa fu considerata come un ramo dell'arte medica, e i suoi professori erano invariabilmente medici, che si occupavano della preparazione di medicine chimiche. Infatti da principio si credette, che il suo vero scopo fosse quello che le venne in seguito attribuito, dalla definizione che ne diedero Paracelso e la scuola dei jatrochimici. Sotto il dominio dei Califfi lo studio della chimica fece considerevoli progressi, e la sua letteratura s'accrebbe grandemente. Il nome più degno di menzione nella storia della chimica durante il secolo VIII fu quello di **Abu-Moussah-Dschabir-Al-Sufi**, altrimenti detto **Géber** (702-765). Si afferma che fosse oriundo della Mesopotamia, o Greco e cristiano, e che abbia in seguito abbracciato l'islamismo e sia passato in Asia, dove apprese l'arabo. Secondo Leone Africano, un Greco che scrisse sugli Arabi antichi, il

libro di Géber fu in origine scritto in greco e poi tradotto in arabo; e il suo autore non fu conosciuto sotto il nome di Géber, che significa *grand'uomo* o *principe*, se non dopo che venne fatta questa versione. Le prime traduzioni latine delle opere a lui attribuite vennero pubblicate al principio del secolo XVI, e una versione inglese uscì nel 1678. Géber, a quanto appare da questi suoi scritti, considerava tutti i metalli come composti di "zolfo" e "mercurio", e le loro differenze come dipendenti dalle proporzioni relative e dal grado di purezza di questi due componenti. Si dice ch'egli abbia contraddistinto i metalli coi nomi astrologici dei pianeti: così l'oro divenne *Sol*, l'argento *Luna*, il rame *Venus*, il ferro *Mars*, lo stagno *Jupiter* e il piombo *Saturnus*. L'esistenza di un'occulta connessione fra i metalli e gli astri era uno degli articoli del credo alchimistico, e dell'influsso di questa credenza possiamo ancora trovar tracce nella letteratura chimica e specialmente in quella farmaceutica; per esempio nelle espressioni: *caustico lunare*, *preparati marziali*, *soluzioni saturnine*, ecc.

S'è creduto che l'idea d'una medicina universale fosse da attribuire a Géber. Ma questo può derivare da una falsa interpretazione di certe sue parole, che in realtà possono riferirsi alla trasmutazione dei metalli. Egli parla di una medicina che cura ogni *lebbroso*, il che può essere una semplice allegoria. L'*Uomo* probabilmente rappresenta l'*oro*, e i *lebbrosi* gli altri metalli, e la medicina è l'universale solvente od agente trasmutatore. La letteratura alchimistica è piena di allegorie di questo

genere. Il Berthelot ha dimostrato che in realtà vi furono due Géber: uno, ch'è generalmente considerato come oriundo dell'Arabia, e un altro la cui identità non è ancora stabilita, ma che fu probabilmente un europeo dell'occidente, vissuto verso il 1300<sup>16</sup>.

Altri nomi notevoli nella storia dell'alchimia araba, sono **Rhazes**, o **Abû Bakr Mohammed Ibn Zakariyà el Ràzi**, vissuto verso il 925, e **Avicenna**, in arabo **Abû Ali el-Hosein ibn-Abdallah ibn-Sina**, nato nel 980, morto nel 1037. Il primo, un Persiano, esercitò la medicina a Bagdad, seguendo le dottrine di Galeno e Ippocrate. Il secondo, nativo di Bokhara, fu uno dei più eminenti medici Moslem e uno scrittore fecondissimo. Nella storia della scienza egli è noto principalmente per il suo *Canone di Medicina*, in cui descrive la composizione e la preparazione dei rimedii. Scrisse almeno un trattato sull'alchimia, ma glie ne vennero attribuiti parecchi, probabilmente apocrifi. Della sua *Philosophia Orientalis*, menzionata da Ruggero Bacone e da Averroè, non rimane più traccia.

Benchè si possa ragionevolmente ammettere, che gli alchimisti del tempo di Geber e dei suoi successori avessero notevoli conoscenze intorno alle manipolazioni chimiche, vi furono tuttavia, durante il periodo

---

<sup>16</sup> Quasi certamente è spuria l'opera di "*Philarete*" che si dichiarava presa da un «antichissimo manoscritto», conservato nella Biblioteca Vaticana, e che venne pubblicato sotto il titolo *Geberi des Königes der Araber (Di Geber, il re degli Arabi)*, da H. Ph. Nitschel, Francoforte e Lipsia, 1710.

alchimistico, tante impudenti falsificazioni letterarie, che la precisa estensione delle conoscenze possedute dai primi chimici, non si potrà mai conoscere con certezza.

Sembra che i chimici Arabi conoscessero e praticassero comunemente un buon numero degli ordinari processi chimici, come la distillazione, la sublimazione, la calcinazione, la filtrazione; e preparassero anche molte sostanze saline, come carbonato di soda, potassa, sale ammoniaco, allume, copparosa, borace, nitrato d'argento, cinabro e sublimato corrosivo. Sembra pure che abbiano avuto conoscenza di alcuni acidi minerali, e che siano state loro famigliari le proprietà solventi dell'*acqua regia*.

Un esame della letteratura alchimistica servirà a mostrare, come si siano sviluppati i principii e i dogmi dell'alchimia. Si sente a parlare per la prima volta della pietra filosofale nel secolo XII. Prima di tale epoca gli scrittori Greci e Arabi s'accontentano d'affermare il fatto della trasmutazione, senza indicare come si possa compierla. La medicina universale e l'elisir di vita furono prodotti di un'epoca posteriore; non se ne trova menzione alcuna prima del secolo XIII.

L'alchimia ebbe una rigogliosa fioritura durante il medio-evo, e durò poi fino al principio del secolo XIX. La sua storia è semplicemente un lungo capitolo della credulità umana; in massima parte è un monumento insigne d'illusioni, d'imposture, di frodi. Essa ha prodotto una copiosa letteratura, opera principalmente di ecclesiastici, tra il secolo VII e il XIV; ma sterili furono i ri-

sultati quanto alla preparazione artificiale dei metalli nobili, od alla scoperta della medicina universale o dell'elisir di vita.

Benchè non si possa tracciare alcuna linea chiara di separazione, può esser tuttavia conveniente, nello studio della storia speciale dell'alchimia, il dividerla in due periodi, l'uno anteriore e l'altro posteriore a Paracelso; perchè, dietro l'ispirazione e l'esempio di quest'ultimo, l'alchimia raggiunse un grande sviluppo in ciò che si riferisce agli espressi suoi fini. Ma venne infine in tali stravaganze che, per quanto sian creduli gli uomini, le sue pretese finirono a poco a poco per metterla in discredito, ed essa cadde sotto il peso delle sue assurdità.

Uno dei più rinomati fra i primi alchimisti occidentali fu **Alberto Groot** o **Alberto Magno**, nato a Lauingen nel 1193. Egli era un monaco Domenicano e fu anche vescovo di Ratisbona; ma rinunciò all'episcopato per ritirarsi in un Convento di Colonia, dove si dedicò alla scienza fino alla sua morte, che avvenne nel 1282. Gli si attribuisce il merito di aver dettato un certo numero di brevi trattati chimici, scritti per lo più in linguaggio chiaro ed intelligibile, il che è assai più di quel che possa dirsi della maggior parte della letteratura alchimistica. Egli dà notizie intorno all'origine ed alle principali proprietà delle sostanze chimiche note al suo tempo, e descrive gli apparecchi ed i processi usati dai chimici, come, ad esempio: il bagnomaria<sup>17</sup>, i lambicchi,

---

<sup>17</sup> Dal nome di una donna alchimista dell'epoca alessandrina, chiamata anche la profetessa Maria. (R. P.).

gli alludelli, le coppelle. Parla del cremor tartaro, dell'allume e dell'alcali caustico, del rosso di piombo, del fegato di zolfo e dell'arsenico, del vetriolo verde e della pirite di ferro.

Gli fu contemporaneo **Ruggero Bacone**, *Doctor Mirabilis*, uno degli uomini più eruditi di quell'epoca. Nato nel 1214 a Somerset, presso Ilchester, dopo aver studiato ad Oxford, si fece frate, si occupò di ricerche filosofiche e scrisse numerosi opuscoli sull'alchimia. Egli descrive una sostanza, che probabilmente era la polvere da schioppo, ma non v'è prova sicura che ne sia stato lui l'inventore. Nel suo libro *De Secretis Artis et Naturae*, scritto prima del 1249, dà istruzioni per raffinare il salnitro, e in un anagramma che venne interpretato dal colonnello Hime nel suo libro *Polvere da schioppo e munizioni (Gunpowder and Ammunition)*, afferma che una miscela "capace di produrre un rumore tonante e un lampo abbagliante" si può ottenere prendendo "7 parti di salnitro, 5 di legno giovane di nocciuolo, e 5 di zolfo". Morì nel 1285.

**Raimondo Lully**, amico e discepolo di Bacone, nacque a Majorca nel 1225 (secondo altri, nel 1235) e vi fu sepolto nel 1315. Appartenne all'ordine dei Minoriti e godette una grande reputazione come alchimista; a lui s'attribuiscono parecchi libri sull'alchimia e sui prodotti chimici. Descrisse metodi per ottenere l'acido nitrico e l'acqua regia, e studiò l'azione di questi liquidi sui metalli. Ottenne dell'alcool mediante distillazione, e seppe disidratarlo servendosi del carbonato di potassio,



che aveva ottenuto calcinando il cremor tartaro. Preparò varii estratti ed olii essenziali e un buon numero di composti metallici, come il precipitato rosso e quello bianco. A lui si attribuisce comunemente la prima idea della medicina universale.

Si stenta un poco ad ammettere, che tutto quel che viene attribuito a Lully sia veramente opera del suo autore; a quanto sembra, sarebbe stato, a quei tempi, uso comune il far passare le opere dei discepoli e dei seguaci dei dotti più rinomati sotto il nome del loro maestro — usanza non ignota anche ai nostri giorni. "In questi libri, ci son tanti esperimenti ed osservazioni che noi leggiamo nei nostri scrittori più recenti, che o i libri stessi sono apocrifi, o i chimici antichi conoscevano una quantità di cose, che passano per iscoperte della pratica, moderna" (Boerhaave). Si narra che Lully sia stato spinto a darsi allo studio della chimica, dal desiderio di guarire una fanciulla d'un cancro al petto, e che sia morto lapidato in Africa, dov'era andato come missionario. S'è detto inoltre, che in un periodo della sua vita abbia fatto dell'oro nella Torre di Londra per ordine del Re, e che abbia offerto a Edoardo VIII sei milioni per far la guerra agl'infedeli. Boerhaave osserva laconicamente, che "la storia di questo eminente adepto è molto imbrogliata".

**Arnaldo Villanovano** o **Arnaud de Villeneuve**, francese<sup>18</sup>, nacque, a quanto si dice, nel 1240, ed

---

<sup>18</sup> F. Hoefler nella sua *Hist. de la Chimie*, 1863, vol. I, ed anche nella *Biogr. Univ.*, scrive che la patria di Arnaldo è "incerta, esistendo parecchie città chiamate Villanova in Francia, Spagna e

esercitò la medicina a Barcellona, dove s'inimicò la Chiesa per le sue opinioni eretiche, il che lo costrinse a lasciare la Spagna. Dopo aver condotto una vita girovaga, si stabilì alla fine in Sicilia, sotto la protezione di Federico II, ed acquistò una grande riputazione come medico. Chiamato, in questa sua qualità, da Clemente V, ch'era infermo ad Avignone, perdette la vita in un naufragio e fu sepolto a Genova nel 1313.

**Iohannes de Rupescissa**, o **Jean de Roquetaillade**, frate Franciscano, visse dalla metà circa alla fine del secolo XIV; scrisse numerosi trattati sull'alchimia e descrisse metodi per fare il calomelano e il sublimato corrosivo. Accusato di pratiche di magia, per ordine di Innocenzo VI fu cacciato in prigione, dove morì. Fu sepolto a Villefranche.

**Giorgio Ripley**, inglese, canonico di Bridlington, praticò l'alchimia durante la seconda metà del secolo XV. Passò qualche tempo in Italia al servizio di Innocenzo VIII; tornato in Inghilterra si fece carmelitano e morì nel 1490. Al pari di Bacone, fu

---

in Italia". Ant. Gius. Testa, che fu eruditissimo e sicuro storico della medicina, ci assicura (*Delle malattie del cuore*, Milano, Ferrario, 1831, vol. I, prefaz. 2<sup>a</sup>, pag. 84) che "*Arnaldo da Villanova fu pure italiano e milanese di origine per sua propria confessione*"; ma non cita il passo relativo delle sue opere, che bisognerebbe quindi rileggere per intero (ediz. di Basilea, 1585), per rintracciarlo. Circa l'eresie del nostro alchimista bastino queste due, che si ricordano comunemente: "Le bolle del Papa son l'opera dell'uomo". "Le opere di misericordia son più gradite a Dio del sacrificio dell'altare". (R. P.).

accusato di magia. Secondo Mundanus, praticò l'alchimia con tanto successo, da poter fornire grandi quantità d'oro ai cavalieri di San Giovanni di Gerusalemme per la difesa dell'isola di Rodi, contro i Turchi.

Uno dei nomi più importanti, che si connettono alla storia dell'alchimia, è quello di **Basilio Valentino**. Nulla si sa della sua storia personale. Si congetturò che fosse un Benedettino, vissuto in Sassonia durante la seconda metà del secolo XV; ma vi sono motivi per credere, che i numerosi scritti a lui attribuiti siano in realtà opera di diverse mani. Il tentativo fatto da Massimiliano I per scoprire l'identità dell'autore, fu infruttuoso; nè miglior risultato ebbero le ricerche posteriori. La raccolta dei libri che portano il suo nonne, pubblicata per la prima volta al principio del secolo XVII, rivela un numero veramente notevole di fatti chimici, a quel tempo ignoti alla generalità. Il più importante di questi libri tratta dell'antimonio e dei suoi preparati, come burro d'antimonio, polvere d'algaroth, ossido d'antimonio, ecc. Sembra che egli abbia avuto conoscenza dell'arsenico, dello zinco, del bismuto e del manganese. Descrive un gran numero di preparati mercuriali, e mostra di conoscere un gran numero di sali di piombo. Fa menzione dell'oro fulminante e dice, che si può rivestire il ferro di uno strato di rame, immergendolo in una soluzione di vetriolo azzurro (solfato di rame). Egli conobbe il vetriolo verde (solfato di ferro) e il cloruro doppio di ferro e d'ammonio, e indicò il modo di

preparare molti altri sali metallici, come, ad es., il *sal armoniacum*, a noi oggi noto col nome di sale ammoniaco. Sembra, altresì, che abbia preparato l'etere e il cloruro e nitrato di etile.

Come già s'è detto, v'è motivo di credere che molti dei libri attribuiti a questi dotti fossero opera di oscuri individui, i quali speculavano sulla fama di essi. Quel che si può con certezza riferire a loro, serve a dimostrarci che le loro opinioni teoriche avevano molti punti comuni. Tutti consideravano la trasmutazione dei metalli e l'esistenza della pietra filosofale come fatti inoppugnabili; e, seguendo Géber, ammettevano che tutti i metalli fossero essenzialmente di natura composta e risultassero dell'essenza o "elemento" del mercurio, unita con differenti proporzioni all'essenza o "elemento" dello zolfo.

Gli alchimisti furono i chimici dei loro tempi, e molti di essi esercitarono la medicina. Si può dire infatti, che la chimica professionale ha tratto origine dall'esercizio della medicina. Quando crebbe il numero dei prodotti chimici e s'andò sempre più apprezzando il loro valore nella terapeutica, sorse un'altra scuola d'alchimisti, i quali dedicarono le loro energie non alla trasmutazione dei metalli – che disperavano ormai di ottenere, pur ritenendola ammissibile – bensì ai benefizi pratici più immediati, che si riconosceva dover necessariamente risultare da una più stretta alleanza della chimica e della medicina. Gli aderenti a questa scuola, furon noti sotto il nome di iatro-chimici. Siccome le loro dottrine esercitarono una grande influenza sullo sviluppo della

chimica, sarà opportuno trattare di esse, e di coloro che le professarono, in un capitolo speciale.

Non abbiamo trovato fin qui alcun nome italiano, all'infuori di quel dubbioso Arnaldo da Villanova. In realtà l'Italia non segue dei procedimenti alchimistici, altro che la parte utile alla vita pratica; e se ciò torna ad onore della mentalità della sua gente, è pur fenomeno che merita d'essere studiato.

I Romani, uomini di guerra soprattutto e di vita modesta, non conobbero la perfezione delle arti e la dottrina se non al contatto del mondo greco. Ma, poichè già fra loro, come presso i Greci, le arti manuali erano occupazioni proprie degli schiavi, così fu naturale di continuare a lasciare la pratica o l'insegnamento delle arti e delle scienze superiori agli schiavi stranieri ed ai liberti. Fu solo assai tardi, e quando già si preannunziava la rivoluzione cristiana, che uomini liberi credettero di potersene occupare; ond'è che poche ed imperfette sono le opere scientifiche, che dai Romani abbiamo ereditato.

Per la loro stessa profonda ignoranza, i Romani non ebbero mai troppa simpatia pei ricercatori dei segreti della natura; sia perchè questi, profetando avvenimenti astronomici o producendo strani fenomeni, sembravano costringere all'obbedienza le nascoste influenze che si credevano intervenire in ogni cosa; sia perchè il possessore di verità superiori alla media, può divenire un perturbatore dello stato, volgendo al male la sua dottrina. E perciò noi vediamo Tiberio, Claudio, Vitellio, fare un sol fascio di matematici, astrologi, incantatori, fabbricanti di filtri amorosi o velenosi e cacciarli da Roma, od anche condannare a morte pel semplice possesso di libri così detti magici.

Intanto, le speculazioni filosofiche delle scuole egiziane conducevano a concepire la possibilità della trasmutazione dei

metalli, ma principalmente in seguito ai concetti aristotelici; perchè le teorie atomistiche, che avrebbero potuto anche più facilmente condurre a conseguenze identiche, erano già tramontate in Oriente. Dalla teoria ai tentativi pratici fu breve il passo, e i risultati, già noti al tempo di Caligola (Plinio, *Hist. nat.*, lib. XXIII, cap. IV), dovettero sembrare abbastanza decisivi, se Diocleziano, nel 290, seguendo le proibizioni dei predecessori, fa bruciare i libri egiziani d'alchimia "per timore che quel popolo possa arricchirsi colla fabbricazione dell'oro e sottrarsi al dominio di Roma": persecuzioni, che vennero poi codificate da Giustiniano.

Queste massime del diritto romano non potevano non essere seguite dalla Chiesa; almeno nei secoli primi, quando dovè lottare per affermarsi e primeggiare. Essa concesse soltanto il perpetuarsi delle tradizioni tecniche, utili all'ornamento dei templi. Per favorire queste si giunse anzi, in alcune cattedrali, ad assegnare prebende speciali pei canonici che fossero pittori, o vetrai, od orefici. Dopo, giunta all'apice della propria potenza, la Chiesa non fu più troppo severa, con certi ordini di ricerche almeno.

E così nei secoli I-VII abbiamo traduzioni latine *dirette* dei testi antichi, che trattano della medicina, dell'arte della guerra e dei processi in uso nelle arti e mestieri; sia per la necessità delle applicazioni alla vita pratica e religiosa, sia perchè Costantinopoli rimase il centro maggiore delle arti e delle tradizioni scientifiche. Ma in quanto ai trattati dei dotti e dei filosofi greci, essi rimasero nelle scuole orientali, e non pervennero in Occidente, per le ragioni ora accennate. Il Berthelot ha dimostrato, che quelle opere furono tradotte, a cominciare dal V sec., in lingua siriana e portate alla scuola di Bagdad, dove fiorirono i medici siriani sotto la protezione dei califfi. Colà furono tradotte dal siriano in arabo, e colla dominazione mussulmana diffuse nella Spagna. Infine, nei secoli XII e XIII il contatto dei cristiani col mondo arabo, diè origine alle traduzioni di quest'ultime opere. Così la scienza

greca, di terza mano e naturalmente con interpolazioni e falsificazioni, si diffuse nel mondo latino.

Ora, i più antichi manoscritti d'alchimia, che posseda la Biblioteca nazionale di Parigi, formicolano di nomi italiani: ma i nostri alchimisti o si occupano addirittura della chimica tecnica, come oggi si direbbe, o sono francamente dei falsi monetari come Capocchio e Mastro Adamo della *Comedia*, o si riducono a compilatori, o commentatori o semplici saggiatori delle cose altrui, magari per dimostrarne la falsità; come quel copista, probabilmente ferrarese, del *Liber sacerdotum*.

Eccettuiamone *Rinaldo da Cremona* (sec. XIV), traduttore del *Liber Septuaginta*; le opere d'alchimia che vanno, forse falsamente, sotto il nome di S. Tomaso d'Aquino (1225-1274); Bernardo di Treviso (1406-1490), che consumò abbastanza tempo e denari per concludere che a far dell'oro ci vuole dell'oro; non sembra che gli italiani siano stati presi di troppo nelle reti alchimistiche, e molti che ebbero questa fama coltivarono invece l'astrologia. Questa sì ebbe onori in Italia, dove ogni principe ebbe il suo astrologo e dove astrologhi furono anche dei cardinali. Ma ciò avvenne come continuazione della scienza degli aruspici romani. Circa l'alchimia, mentre da un lato Pietro d'Abano (1250-1315) dirà: "Sappiano gli operatori dell'alchimia... non si può produrre per arte il metallo, nè trasformarlo", e Pietro Lombardo di Ferrara dichiarerà essere l'alchimia una scienza immaginaria (*Margarita pretiosa*, 1330), dall'altro, oltre due secoli più tardi, Giordano Bruno introdurrà sì un alchimista nel *Candelajo*, ma quale sfacciato uccellatore del prossimo; e F. Quadromanno supplicherà Sisto V di espellere dalla cristianità i falsi alchimisti gabbamondi.

Ma è nelle industrie, come si diceva, che gl'Italiani prevalgono: nella tessitura e tintura dei tessuti, dove s'introducono nuovi colori, come l'*oricello* dal fiorentino Rucellai (1300); nell'arte del vetro, delle false pietre preziose, nell'oreficeria; e il primo dei manoscritti e dei numerosi trattati

chimici che riguardano la tecnica e specialmente i colori è, dice il Guareschi, il ms. di Lucca o *Compositiones ad tingenda* del sec. VIII, al quale fa seguito tutta una serie di opere tecnologiche italiane.

Così prosperano le industrie chimiche; tanto che Venezia finisce col diventare l'emporio più considerevole di prodotti chimici, e vende alla Germania tutte le sostanze medicamentose. Ma della medicina diremo più tardi.

È anche certo che in Italia si ebbero le prime applicazioni della polvere pirica al lancio di proiettili, la qual cosa soltanto può costituire quel che si chiama *scoperta della polvere da cannone*. La formola di Ruggero Bacone è una semplice varietà di fuoco greco che, apparso nel 637, fu tenuto qual segreto di Stato, e fino ai tempi delle Crociate la sua composizione non fu rivelata. Formole analoghe si trovano nel *Liber ignium*, ms. di Marco Greco del sec. XII, in Alberto il Grande e in altri; erano conosciute da Arabi e da Cinesi, e questi le ebbero forse da quelli, nè servirono, anche nella Cina (V.: Lindemann in *Suppl.*, 1908, pag. 465), se non a fabbricare razzi; sia per divertimento, sia per scopo guerresco. Un documento del 1326, esistente nel R. Archivio di Stato in Firenze, parla di *magistri bombardorum*, e li qualifica *fabbricatori di cannoni a pallottole di ferro*: e di bombarde usate nel 1311 (innanzi quindi l'assedio di Metz del 1324, a cui si vuole far risalire il primo uso delle armi da fuoco) e di schioppi nel 1331, parlano le cronache di Bartolomeo da Ferrara e di Giuliano, pubblicate dal Muratori.

Un'altra osservazione vogliamo fare circa gli acidi minerali, che sono i veri dissolventi dei metalli e senza dei quali la chimica è impossibile. Secondo il Berthelot gli acidi solforico, cloridrico e nitrico, risalgono tutt'al più al sec. XIV. Ora, da un ms. di Bonaventura da Iseo (nome che ritroviamo in Berthelot, *La chimie au moyen âge*, pag. 75), amico di Alberto il Grande e pacificatore dei bolognesi e veneziani nel 1271, l'erudito Luigi Paleani (*Prose italiane*, Milano, Silvestri, 1824, pag. 135)



dedusse, che Bonaventura ed altri di quell'epoca conoscevano l'acqua forte.

Certo è, che la prima menzione d'incidere su metallo con liquidi della natura dell'acqua forte e dell'acqua regia trovasi in un ms. veneziano del 1350 (Guareschi, *Suppl.*, etc., 1905, pag. 399) e che Venezia ebbe nel sec. XV l'intero commercio dell'acqua forte. (R. P.).

## CAPITOLO IV.

**La pietra filosofale.**

Durante i secoli XIV, XV e XVI il culto dell'alchimia raggiunse la dignità d'una religione, della quale erano articoli di fede: la credenza nella trasmutazione, nei poteri e virtù della pietra filosofale, nella medicina universale, nell'*alkahest* e nell'elisir di vita. Fino ad un certo punto, la posizione da essa acquistata derivava dall'atteggiamento preso verso di essa dalla Chiesa Romana. Molti riputati vescovi e padri furono alchimisti dichiarati; e in tutta la cristianità si potevano trovare laboratori chimici nei monasteri, come una volta nei templi egiziani. Papa Giovanni XXII ebbe nel suo palazzo ad Avignone un laboratorio, ed è riputato autore di un'opera, *Ars Transmutatoria*, pubblicata nel 1557. Ma la ragione principale di tal posizione cospicua era questa: che l'alchimia faceva appello a diversi fra i più forti moventi umani: al desiderio della salute, al timore della morte e all'amore delle ricchezze. Era un sistema abilmente architettato per speculare sulle debolezze e sulla fragilità dell'umana natura. Però, bisogna dirlo, l'autorità ecclesiastica non si mostrò sempre e in ugual grado favorevole all'alchimia. Le pratiche di questa si attirarono talvolta l'interdizione papale, benchè poi più

d'una volta l'interdetto venisse abrogato, per adattarsi alle esigenze di questo o di quel principe cristiano.

I primi ad introdurre nell'alchimia la teosofia ed il misticismo non furono arabi, ma cristiani. L'intimo legame della religione con l'alchimia, durante il medioevo, appare manifesto negli scritti di Lully, di Alberto Magno, di Arnaldo di Villanova, di Basilio Valentino, e di altri ecclesiastici: le invocazioni alla autorità divina vi si trovano profuse a piene mani. Anche l'alchimista laico dichiarava di conformare la sua vita e la sua condotta all'esempio ed ai precetti del buon vescovo di Ratisbona; il quale gl'insegnava ad esser paziente, assiduo e perseverante, discreto e silenzioso; a lavorar solo, a fuggire il favore dei principi e dei nobili, e ad invocare la benedizione divina sopra ogni operazione di triturazione, sublimazione, fissazione, calcinazione, soluzione, distillazione e coagulazione.

Benchè l'alchimia, almeno nell'epoca della sua decadenza, si sostenesse principalmente facendo appello ad alcuni fra i più bassi istinti del genere umano, e non meriti di esser menzionata se non come una fase di passaggio nella storia della scienza, tuttavia qualche particolare intorno ai dogmi ed alle pratiche degli alchimisti riuscirà interessante al curioso lettore. E prima di tutto, diciamo qualcosa intorno alla natura della pietra filosofale – del gran magistero, della quintessenza. Parecchi alchimisti dichiaravano di averla veduta e maneggiata. Di solito essa è descritta come una polvere rossa. Lully ne fa menzione col nome di

*Carbunculus*. Paracelso dice ch'essa è simile ad un rubino, trasparente e fragile come vetro; secondo Claudio de Beauregard, che nel 1628 successe a Galileo nell'insegnamento a Pisa, essa è del colore del rosolaccio, ed ha l'odore del sal marino riscaldato; per Van Helmont rassomiglia allo zafferano ed ha lucentezza vitrea. Adriano Helvetius la descrive come avente il colore dello zolfo. Infine un ignoto scrittore, che si cela sotto lo pseudonimo di "Kalid", dice ch'essa può essere d'ogni colore – bianco, rosso, giallo, celeste, o verde. Siccome questa sostanza era del tutto mistica, così si può ragionevolmente aspettarsi una certa licenza nella descrizione di essa. Alcuni fra gli alchimisti erano d'avviso che il magistero fosse di due specie: la prima, o *gran* magistero, era necessaria per la produzione dell'oro; la seconda o *piccolo* magistero, non poteva nobilitare un metallo se non al grado dell'argento. Le stesse discrepanze troviamo poi nelle notizie riguardo alle quantità richieste per produrre la trasmutazione. Arnaldo di Villanova e Rupescissa asseriscono che una parte di gran magistero converte in oro cento parti d'un metallo vile; secondo Ruggero Bacone, ne converte centomila parti; secondo Isacco d'Olanda, un milione. Raimondo Lully afferma che tale è il potere della pietra filosofale, che anche l'oro prodotto per mezzo di essa può nobilitare una quantità infinitamente grande d'un metallo vile.

È quasi inutile dire, che un preparato di tal potenza doveva esser creduto capace di operare qualsiasi effetto;

e infatti venne il tempo che gli si attribuirono altre virtù, oltre a quella della trasmutazione. Può darsi che, come sospetta Boerhaave, l'idea di una medicina universale abbia tratto origine da una troppo letterale interpretazione dell'allegoria dei sei lebbrosi di Géber. Comunque sia, durante i secoli XIV e XV si prescriveva con tutta serietà la pietra filosofale, come rimedio per conservar la salute e prolungare la vita. In caso di malattia si prescriveva di scioglierne un grano in una quantità sufficiente di buon vino bianco, dentro un vaso d'argento, e di bere la pozione dopo mezzanotte; la guarigione sarebbe avvenuta dopo un intervallo la cui durata dipendeva dalla gravità ed età del male. Per mantenersi in salute, bisognava ripetere la dose al principio della primavera e dell'autunno. "Con tal mezzo", dice Daniel Zacharias, "ognuno può godere una perfetta salute fino al termine dei giorni che gli sono assegnati". Isacco d'Olanda e Basilio Valentino sono egualmente espliciti, senonchè raccomandano di prendere la dose una volta al mese: così la vita potrà essere prolungata "fino all'ora suprema fissata dal re del cielo". Non sempre però gli alchimisti erano così prudenti nelle loro profezie. Artephius (sec. XII) fissava a mille anni il limite dell'esistenza umana così prolungata, e s'affermava che il frate rosa croce Gualdo fosse vissuto quattrocento anni. A quanto si narra, Raimondo Lully e Salomone Trismosino avrebbero rinnovato con tal mezzo la loro giovinezza. Secondo Vincent de Beauvais, l'autore della prima enciclopedia

che sia stata scritta (sec. XII), l'aver Noè avuto dei figli ad un'età così avanzata non poteva essere attribuito che all'uso da lui fatto della pietra filosofale. Edm. Dickinson<sup>19</sup> scrisse un dotto libro per dimostrare, che allo stesso segreto era da attribuirsi la longevità dei patriarchi.

Ma non soltanto la salute e la longevità toccavano in sorte al fortunato possessore della pietra filosofale; l'uso di essa faceva pure crescer l'uomo in saggezza e virtù. Com'essa nobilitava i metalli, così liberava il cuore dal male; rendeva gli uomini saggi quanto Aristotele od Avicenna; addolciva le avversità, bandiva la vanagloria, l'ambizione ed ogni vizioso desiderio. Adamo l'aveva avuta dalle mani di Dio e si affermava che anche a Salomone fosse stata data; benchè a questo proposito i commentatori si trovassero piuttosto imbarazzati a spiegare perchè, se possedeva la pietra filosofale, avesse dovuto mandare a cercar dell'oro ad Ophir.

Non mette conto di stare a descrivere le ricette date dai vari alchimisti, per preparare questa preziosa sostanza. Pur affettando alle volte una gran precisione, essi erano deliberatamente oscuri, e sempre enigmatici. Come dice Boyle, a stento essi avrebbero potuto evitare di esser confutati, se non avessero evitato di esser chiaramente intesi. Un esempio di queste loro ricette può ba-

---

<sup>19</sup> Fu medico di Giacomo II e a 78 anni pubblicò *Physica vetus et vera* (1702), per dimostrare che ogni cosa è nella Bibbia, e gli alchimisti trassero dall'opera sua la spiegazione del gran magistero. (R. P.).

stare: "Per fissare il mercurio. – Di diverse cose prendi 2, 3 e 3, 1; 1 e 3 fa 4; 3, 2 e 1. Fra 4 e 3 vi è 1; 3 da 4 fa 1; poi 1 e 1, 3 e 4; 1 da 3 fa 2. Fra 2 e 3 vi è 1. 1, 1, 1, e 1, 2, 2 e 1, 1 e 1 a 2. Allora 1 è 1. Vi ho detto tutto". Nessuna meraviglia che, dopo una spiegazione così lampante, un discepolo di Arnaldo da Villanova esclamasse: "Ma, maestro, io non capisco!". Al che il maestro rispose, che un'altra volta si sarebbe spiegato più chiaramente.

Neppure occorre che ci dilunghiamo intorno alle altre virtù, che nelle diverse epoche vennero attribuite alla polvere filosofale; come ad esempio il suo potere di produrre perle e pietre preziose, o l'uso di essa nella preparazione dell'*alkahest* o solvente universale, inventato da Paracelso. Nei loro tentativi di scandagliare gli abissi dell'umana credulità, gli alchimisti finirono per mettersi in trappola da sè stessi; infatti l'idea del solvente universale racchiudeva in sè, come rilevò Kunkel, la sua confutazione: se esso scioglieva ogni cosa, nessun vaso poteva contenerlo. Eppure, dice Boerhaave, con le opere scritte sull'*alkahest* dalla scuola di Paracelso si potrebbe riempire un'intera biblioteca. A partire dalla seconda metà del secolo XVI vennero fatti ripetuti tentativi, per mettere in luce le erronee pretese e dimostrare le assurdità dell'alchimia. Fra gli avversari di essa possiamo citare Tommaso Lieber od *Erastius*, Ermanno Conringius (1606-1681) e il gesuita Atanasio Kircher (1602-1680). Molte delle loro vittime, sovrani e principi che erano in grado di vendicarsi, punivano di

quando in quando coloro, che, immemori dei precetti di Alberto Magno, avevano troppo a lungo abusato della lor credulità. L'imperatore Rodolfo II s'acquistò il titolo di "Ermete Germanico" per lo zelo con cui coltivava l'alchimia; nel suo palazzo di Praga egli aveva un laboratorio ben equipaggiato, dove ogni adepto era bene accolto. Ferdinando III e Leopoldo I furono anch'essi mecenati dell'arte ermetica, e così pure Federico I e il suo successore Federico II, Re di Prussia. Vi fu un tempo, infatti, in cui quasi ogni Corte d'Europa aveva il suo alchimista, coi privilegi stessi del giullare e del poeta laureato. L'esercizio dell'alchimia faceva di tempo in tempo crescere a tal segno le frodi e le imposture, da far promulgare severe leggi contro di essa; sì che in certi paesi l'esercizio della chimica operativa divenne pressochè impossibile. Nel quinto anno del regno di Enrico IV d'Inghilterra (1404) si decretò: "Nessuno dovrà più d'ora innanzi moltiplicar l'oro o l'argento, nè esercitar l'arte della moltiplicazione; chiunque lo facesse incorrerà nella pena capitale". Secondo Watson, il motivo che indusse ad emanar questa legge, non fu il timore che alcuno potesse dar fondo alla sua fortuna nei suoi tentativi per far dell'oro; ma piuttosto la gelosa paura, che il Governo aveva di dover rivolgersi per aiuto ai suoi sudditi. Contemporaneamente a questa legge, a diverse persone furon rilasciate patenti, che le autorizzavano a cercare la medicina universale e ad eseguire la trasmutazione dei metalli.



Alfonso X di Castiglia, autore della *Chiave della Sapienza*, praticò l'alchimia. Enrico VI d'Inghilterra e Edoardo IV furono in rapporto con adepti. Persino Elisabetta Tudor, che pure era una regina abbastanza scaltra, ebbe al suo servizio il famigerato dottor Dee<sup>20</sup>. Carlo VII e Carlo IX di Francia, Cristiano IV di Danimarca e Carlo XII di Svezia cercarono di riempire le esauste casse dei loro tesori con l'aiuto della pietra filosofale. Se i principi impararono alfine a non fidarsi degli alchimisti, gli alchimisti da parte loro impararono a proprie spese a non fidarsi dei principi. Il duca Giulio di Brunswick nel 1575 condannò al rogo una donna alchimista, Maria Ziglerin, perchè non aveva mantenuto la promessa di fornirgli una ricetta per far l'oro. David Benthèr si uccise per sottrarsi alla collera dell'Elettore Augusto di Sassonia. Bragadino fu fatto impiccare a Monaco nel 1590 dall'Elettore di Baviera. Leonardo Thurneysser, tristamente noto ai suoi tempi come uno dei più disonesti seguaci di Paracelso, e che ammassò una considerevole fortuna col vender cosmetici e panacee, nel 1584 fu spogliato dei suoi mal acquistati beni dall'Elettore di Brandeburgo, e morì nella miseria

---

<sup>20</sup> Giov. Dee (1527-1607) più che alchimista fu illuminato, cioè visionario; e astrologo in così gran voga, da esser stato richiesto di fissare il giorno più felice, secondo l'influenza degli astri, per l'incoronazione della regina Elisabetta: ma è noto come fin oltre la metà del sec. XVIII l'astrologia fosse coltivata e accarezzata alle corti. Il merito maggiore del Dee è forse quello di avere scoperto una traduzione araba dell'opera, stimata perduta, di Euclide: *Della divisione delle figure*. (R. P.).

in un convento. Borri, un avventuriere milanese, avendo ingannato Federico III di Danimarca, fu da questo monarca tenuto in prigione per anni, e vi morì nel 1695<sup>21</sup>. William de Krohnemann fu fatto impiccare dal Margravio di Beyreuth, che con macabra ironia fece affiggere sulla forca questa iscrizione: "Una volta sapevo fissare il mercurio, ed ora son fissato io stesso". Hector de Klettenberg fu fatto decapitare nel 1720 da Augusto II re di Polonia.

Non tutti i seguaci di Ermete furono così accorti o così sinceri come quel tale che, invitato a recarsi alla Corte di Rodolfo II, si scansò con queste parole: "Se sono un adepto, non ho bisogno dell'Imperatore; e se non lo sono, l'Imperatore non ha bisogno di me". Ben poteva scrivere Giovanni Clytemius, Abate di Wiezenberg: "*Vanitas, fraus, dolus, sophisticatio, cupiditas, falsitas, mendacium, stultitia, paupertas, desesperatio, fuga, proscriptio et mendicitas, perdisaeque sunt chemiae*".

Gli attacchi di Kunkel, di Boerhaave, di Geoffroy *seniore*, di Klaproth e di altri chimici valenti e rinomati,

---

<sup>21</sup> Altri attribuisce la disgrazia del Thurneysser alla sua terza moglie, che, scacciata da lui per cattiva condotta, l'accusò di stregoneria. Nè sembra che morisse (Colonia 1561) in miseria. Quanto al nostro Gius. F. Borri, che credeva se stesso incarnazione dello Spirito Santo, fu arrestato in Moravia per sospetto di complicità nella congiura dei Frangipani: e, richiesto dal Papa, morì prigioniero in Castel S. Angelo, dove ebbe però un laboratorio, le visite di Caterina di Svezia e poté qualche volta uscirne. (R. P.).

non bastarono a dare all'alchimia il colpo di grazia. Essa trovò dei seguaci in Inghilterra fin verso la fine del secolo XVIII e fu professata persino da un membro della Società Reale, il dr. James Price di Guildford, il quale fu tanto addolorato di veder dimostrate erronee le sue affermazioni, che s'indusse, nel 1783, a por fine ai suoi giorni. Nel primo decennio del secolo XIX esistevano ancora società ermetiche in Westfalia, a Königsber ed a Karlsruhe. Chevreul, che visse appunto in questo secolo, riferisce di aver conosciuto parecchie persone convinte della verità dell'alchimia, fra cui "generali, dottori, magistrati ed ecclesiastici". Lo strano impasto di alchimia, di teosofia, di taumaturgia e di cabalistica professato da Cristiano Rosenkruetz<sup>22</sup>, non manca neppur esso di adepti in questo XX secolo.

Se non s'è riusciti a ricavar l'oro dai metalli comuni, s'è almeno riusciti a giungere, attraverso gli errori, alla verità. Ecco la sola trasmutazione che l'arte d'Ermete abbia saputo effettuare. Errare è umano. L'alchimia non è senza uno speciale interesse, in quanto rappresenta una delle più notevoli aberrazioni nella storia della scienza; tuttavia bisogna ammettere che parecchi dei suoi adepti non ingannarono altri che se stessi; se andarono fuor di strada, almeno furono onesti, ed esercitarono l'arte loro

---

<sup>22</sup> L'immaginario fondatore dell'ordine dei Rosa-Croce, che sarebbe vissuto dal 1378 al 1484. I Rosa-Croce apparvero nel sec. XVII, e pare che fossero dei medici o degli alchimisti liberi pensatori. Sembra che poi sieno stati assorbiti dalla Massoneria. (R. P.).

fermamente convinti della bontà delle loro credenze. Benchè non abbiano raggiunto il lor fine – la scoperta cioè della pietra filosofale e dell'elisir di vita – le loro fatiche non furono del tutto vane, perchè la loro diligenza mise in luce molti fatti nuovi ed inattesi.

"La credulità nelle arti e nelle opinioni", scrisse Lord Bacon nell'opera (*Novum Organum*, I, 83), "è parimenti di due specie: o si crede troppo alle arti stesse, oppure a certi autori in ciascun'arte. Tre principalmente sono le arti che agiscono più sull'immaginazione che sulla ragione, vale a dire: l'astrologia, la magia naturale e l'alchimia... L'alchimia può essere paragonata a quel tale, che morendo disse ai suoi figli di aver lasciato loro del denaro sepolto in qualche parte nella sua vigna: scavarono essi e non trovarono nulla; ma rivoltando così il terreno attorno alle radici delle viti si procurarono una vendemmia abbondante. Così, le ricerche e gli sforzi diretti a far dell'oro condussero a molte utili invenzioni".

## CAPITOLO V.

### La iatrochimica

Il termine iatrochimica designa una fase speciale della storia della medicina e della chimica. Gli iatrochimici formavano una particolare scuola di medici, i quali cercavano di applicare i principii chimici alla dilucidazione dei fenomeni vitali. Secondo loro, le malattie dell'uomo provenivano da processi chimici anormali, che si compievano dentro il corpo e che si potevano combattere solo mediante appropriati rimedi chimici. Comunemente si mette a capo di questa scuola Paracelso, benchè egli non sia stato l'autore dell'idea sopra enunciata.

Uomo di passioni violente, grossolano, beone, arrogante e senza scrupoli, **Philippus Aureolus Theophrastus Paracelsus Bombastus von Hohenheim** – per chiamarlo coll'intero suo nome – non possedeva apparentemente alcuno degli attributi richiesti, per dirigere con successo una rivoluzione intellettuale.

Paracelso nacque ad Etzel, in Svizzera, nel 1493; suo padre, Guglielmo Bombast von Hohenheim, era medico, e praticava ad un tempo l'astrologia e l'alchimia. Fin da giovane si diede alla vita girovaga, passando da provincia a provincia e da convento a convento, guadagnandosi da vivere col fare or l'indovino, ora il dulcamara, ora

il cerusico militare, e raccogliendo, com'egli stesso ci narra, molte curiose informazioni da vecchie, da zingari, da stregoni e da chimici. Se dobbiamo credere a quanto egli afferma, prima dei trentatré anni aveva girato già tutta l'Europa, ed era stato persino in Africa ed in Asia, dappertutto operando guarigioni miracolose e costantemente procurandosi delle brighe. Nel 1526 ottenne il posto di professore di medicina all'Università di Basilea, e appena entrato in carica si rese subito famoso con un corso di lezioni – una farragine di tedesco confuso e di latino barbaro – nelle quali attaccò, con un vigore straordinario e con una brutalità senza esempio, il sistema medico della scuola di Galeno. Per quanto i suoi colleghi gridassero allo scandalo, egli esprimeva tuttavia, intenzionalmente o no, il sentimento d'impazienza con cui i profani consideravano questo sistema terapeutico, basato unicamente sulla tradizione. Con questa rivolta contro l'autorità egli iniziò un movimento che, qualunque ne possa essere stata l'influenza sulla medicina, servì tuttavia da ultimo, sotto la guida d'uomini più degni, ad emancipare la chimica dalla tirannia dell'alchimia.

Paracelso andò poco più oltre del principio. Benchè i molti suoi scritti dimostrino com'egli fosse familiare con quasi tutti i preparati chimici dei suoi tempi, e molti ne usasse nella sua pratica medica, tuttavia egli non aggiunse niente di nuovo alla scienza. Uomo di grande abilità e di straordinario talento, sperperò queste sue doti nella dissipazione. La sua intemperanza gli fece ben presto perdere la cattedra di Basilea; e dopo un'ignobile

contesa con la magistratura, egli fuggì da quella città, riprendendo la sua vita vagabonda, finchè morì nella miseria a Salisburgo, in età di quarantotto anni (1541).

Lo spazio non ci consente di dar notizia alcuna delle opinioni filosofiche di Paracelso, del suo misticismo, della sua teosofia, del suo panteismo, della sua straordinaria dottrina dell'Archeo e del Tartaro, dell'associazione ch'egli fece dell'astrologia con la medicina. Il suo merito principale fu l'aver sostenuto, che la vera funzione della chimica non era quella di far dell'oro artificialmente, ma quella di preparar medicinali e sostanze utili alle arti. Con ciò egli rese la chimica indispensabile alla medicina, e da quel tempo s'incominciò ad insegnare la chimica nelle università e nelle scuole, come una parte essenziale dell'istruzione medica.

Paracelso è comunemente considerato come un alchimista tipico – del genere di quelli resi a noi famigliari dai dipinti di Teniers, di Van Ostade e di Stein – un ribaldo grossolano e briaco, che divideva il suo tempo tra la bettola e la cucina dove preparava i suoi estratti, i "semplici", le tinture e le altre panacee con cui gabbava dei creduloni, ignoranti e superstiziosi al par di lui. Molte cose troviamo nella storia personale di Paracelso, che ci autorizzano ad avere di lui quest'opinione. Ch'egli fosse in sostanza un impudente ciarlatano, ignorante, vano e pretenzioso, difficilmente si può mettere in dubbio. Egli aveva una stupefacente audacia e una sfrontatezza senza limiti; e all'esercizio di queste due qualità doveva in gran parte i suoi successi professionali.

A giudicare dal numero delle opere pubblicate sotto il suo nome, egli fu uno scrittore attivo e laborioso. Ma se si pensa ch'egli, durante la maggior parte del suo stato di veglia, era più o meno ubbriaco, riesce difficile concepire come potesse trovar modo di scrivere. Solo una o due di queste opere sono notoriamente genuine. Queste, secondo Operino, il suo editore, furono da lui dettate; e la loro incoerenza ed oscurità, il gergo mistico e il mal uso dei termini, le fanno rassomigliare ai delirii d'un uomo a cui l'ubbriachezza abbia tolto la ragione. Molti dei trattati e dei libri di maggior mole vennero pubblicati dopo la sua morte; alcuni di essi, anzi, parecchi anni dopo e non v'è prova certa ch'egli ne sia stato il vero autore. Tuttavia, se anche li consideriamo come apocrifi, il fatto che sono stati pubblicati sotto il suo nome dimostra l'influenza e la notorietà, che quest'uomo straordinario era riuscito ad acquistare durante la sua breve e travagliata carriera.

I successori immediati di Paracelso – fra cui possiamo menzionare Thurneysser, Dorn, Severinus, Duchesne – si distinsero solo per l'audacia con cui promulgarono le sue dottrine, e per la mancanza di scrupoli che dimostrarono nell'uso dei suoi metodi. Erano tutti ferventi anti-Galenisti, e si dichiaravano convinti, che la somma e la perfezione dell'umano sapere si trovasse racchiusa nella Cabala, e che nell'Apolicasse fossero contenuti i segreti della medicina magica. Professavano il panteismo nella sua forma più grossolana, credendo che ogni cosa esistente, mangiasse, bevesse ed evacuas-



se; secondo loro, anche i minerali e i liquidi assimilavano alimenti ed eliminavano quel che non avevano potuto incorporarsi. L'aria era abitata da silfi, l'acqua da ninfe, la terra da pigmei e il fuoco da salamandre. Così anche gli elementi aristotelici erano animati. Mercurio, zolfo e sale erano, secondo Paracelso, i principii primitivi che entravano nella composizione di tutte le cose, materiali ed immateriali, visibili ed invisibili. Le cosiddette "armonie" che qui sotto riportiamo, erano articoli di fede essenziali per un paracelsiano:

Anima	Spirito	Corpo
Mercurio	Zolfo	Sale
Acqua	Aria	Terra.

Si riteneva che le leggi della Cabala spiegassero le funzioni del corpo; che il Sole governasse il cuore, la Luna il cervello, Giove il fegato, Saturno la milza, Mercurio i polmoni, Marte la bile, Venere i reni. L'oro era uno specifico contro le malattie di cuore; il liquore di Luna (soluzione d'argento) guariva le malattie del cervello. "I rimedi", scrive Paracelso, "sono soggetti al volere degli astri e da esso diretti. Perciò, prima di ordinare una medicina, dovrete aspettare che il ciclo sia propizio".

I medici paracelsiani furono in massima parte una banda di pericolosi fanatici, i quali, col loro disprezzo per i principii di Aristotele, Galeno ed Avicenna, e col loro imprudente uso di potenti rimedi, molti dei quali erano veleni metallici, causarono indicibili mali e mise-

rie. Venne l'inevitabile reazione, e certe Facoltà, specialmente quelle di Parigi, proibirono ai loro laureati di usare medicamenti chimici, comminando severe pene ai contravventori. Non è tuttavia supponibile, che tutti gl'iatrochimici fossero ciarlatani senza scrupoli. Alcuni di loro ebbero una chiara percezione del significato e della vera importanza del movimento, di cui Paracelso è considerato come iniziatore.

**Andrea Libavius**, o Libau, nato ad Halle nel 1560, dapprima fece il medico; ma è più noto per la sua *Alchimia*, pubblicata nel 1597, la quale contiene notizie intorno ai principali fenomeni chimici conosciuti in quel tempo, e contrasta fortemente col mistero e con l'oscurità delle opere alchimistiche precedenti, essendo scritta in un linguaggio chiaro ed intelligibile. Egli scoprì il cloruro stannico, noto ancora adesso col nome di liquore fumante di Libavius, e descrisse un metodo di preparazione dell'olio di vetriolo (acido solforico) sostanzialmente identico a quello ora usato nell'industria. Morì nel 1616.

**Giovanni Battista van Helmont**, un rampollo di una nobile famiglia del Brabante, nacque a Bruxelles nel 1577. Dopo aver studiato filosofia e teologia all'Università di Louvain, rivolse la sua attenzione alla medicina, e si rese successivamente famigliari tutti i sistemi, da quello d'Ippocrate a quello di Paracelso. Dopo avere per qualche tempo viaggiato, si stabilì nei suoi fondi a Vilvorde, e quivi s'occupò in ricerche di laboratorio fino alla sua morte, avvenuta nel 1644. Van

Helmont fu uno studioso erudito e un filosofo. Teosofa e proclive al misticismo, egli ebbe molte delle caratteristiche intellettuali di Paracelso, ma non però il suo fanatismo e l'egoismo arrogante. Egli ridusse ad uno solo i quattro elementi aristotelici, e, al pari di Talete, considerò l'acqua come il vero principio di ogni cosa; appoggiando la sua teoria sopra ingegnose osservazioni intorno all'accrescimento delle piante (vedi pag. 38)<sup>23</sup>. Fu il primo ad usare il termine *gas*, conobbe l'esistenza di varie sostanze aeriformi, e scoprì molti fenomeni dei gas, precorrendo Hales, il padre della chimica pneumatica. Diede una descrizione accurata del gas anidride carbonica, da lui chiamato *gas silvestre*; ne dimostrò la provenienza dal calcare e dalla potassa, dalla fermentazione del vino e della birra, e la sua formazione nel nostro corpo e nelle viscere della terra. Continuarono poi la diffusione delle dottrine degli iatrochimici, in Olanda Sylvius, e Willis in Inghilterra.

**Francesco de le Boë Sylvius**, nato ad Hanau nel 1614, divenne professore di medicina nell'Università di Leida, dove esercitò col suo insegnamento una grande influenza fino alla sua morte, avvenuta nel 1672. Considerò la medicina come un semplice ramo della chimica applicata, e come puramente chimici i processi vitali del corpo animale. Liberò la teoria medica da molte delle assurdità mistiche introdotte da Paracelso

---

<sup>23</sup> Tutti i rimandi sono da riferirsi alle pagine dell'edizione cartacea [nota per l'edizione elettronica Manuzio].

e da van Helmont, e con la sua pratica di medico mise in maggior voga i rimedi chimici. Osservò la differenza fra il sangue venoso e l'arterioso, e notò che il colore rosso di quest'ultimo era dovuto all'influenza dell'aria. Considerò la combustione e la respirazione come fenomeni analoghi.

**Tommaso Willis** nacque a Wiltshire nel 1621, e mentre era studente a Christchurch prestò servizio nell'esercito realista, quando Oxford fu il rifugio di Carlo I. Nel 1660 divenne professore Sedleiano di fisica, e da ultimo si stabilì a Londra per esercitarvi la medicina. Morì nel 1675, e fu sepolto nell'Abbazia di Westminster.

Willis immaginò, che tutti i fenomeni vitali fossero dovuti a differenti specie di fermentazioni, e che le malattie fossero causate da anormalità di tali processi fermentativi. Paracelsiano in quanto concerne la teoria della costituzione della materia, seguì invece Sylvius e il discepolo di lui Tachenius nel bandire il misticismo dalla medicina. Fu un abile anatomico, e diede la prima descrizione accurata del cervello e dei nervi.

Altri iatrochimici notevoli furono Angelo Sala, Daniele Sennert (1572-1637), Turquet de Mayerne (che divenne il medico di Giacomo I, 1573-1655), Osvaldo Croll (m. 1609), Adriano Van Mynsicht, e Tommaso Lieber (1523-1583). Il Croll introdusse nella medicina l'uso del solfato di potassio e dell'acido succinico, e Van Mynsicht quello del tartaro emetico. Fin dal tempo di Basilio Valentino i medici chimici avevano messo in

uso varii preparati d'antimonio, malgrado il divieto del Parlamento di Parigi.

Il principale servizio reso dalla iatrochimica alla scienza fu quello di avere influito ad elevare la chimica al grado di uno studio professionale, il che diede una grande estensione alle ricerche chimiche, conducendo per tal modo alla continua scoperta d'un numero di nuove sostanze. Per di più, questo estendersi dell'esperienza dei processi chimici, famigliarizzò gli studiosi coi fenomeni chimici in genere, e contribuì con questo a gettar le basi di una teoria generale delle azioni chimiche, teoria che un'età successiva si sforzò di condurre a compimento.

Durante il periodo della iatrochimica, che si può dir compreso fra il primo quarto del secolo XVI e la seconda metà del secolo XVII, la chimica pratica progredì grazie ai lavori assidui di molti studiosi: fra cui principalissimi sono il metallurgista Agricola, il ceramico Palissy e il tecnologo Glauber. Questi furono soprattutto chimici sperimentali, e perciò presero poca o nessuna parte alle sterili polemiche del loro tempo, lavorando secondo il vero spirito dell'investigatore e arricchendo così la scienza di molti dati nuovi e ben accertati.

**Giorgio Agricola**, nato a Glauchau in Sassonia nel 1494, fu contemporaneo di Paracelso. Dopo avere studiato medicina a Lipsia, si dedicò alla mineralogia, dapprima a Joachimsthal, e pubblicò un buon numero di opere, che per lungo tempo furono meritamente considerate come i principali trattati di tali materie.

Nei suoi *Libri XII de re metallica* egli dà notizia di quanto si sapeva ai suoi tempi intorno all'estrazione, alla preparazione ed all'assaggio dei minerali metallici. Descrive la fusione del rame; insegna il ricupero dell'argento che può esservi unito, i metodi per ottenere il mercurio e per purificarlo, trattandolo con sale ed aceto. Dà una diffusa descrizione del modo di estrarre l'oro mediante l'amalgamazione, e per ricuperare in seguito il mercurio mediante distillazione. Dà ragguagli intorno alla fusione del piombo, dello stagno, del ferro, del bismuto e dell'antimonio, e descrive la produzione del sale, del salnitro, dell'allume e del vetriolo verde.

Tutta l'opera, che è *in-folio*, è illustrata da incisioni in legno, le quali dànno un'idea esatta della natura delle diverse operazioni, e del tipo dei forni, trombe, mantici e utensili in esse impiegati. Quest'opera è di gran lunga superiore per importanza a tutte le altre opere tecniche del secolo XVI, ed esercitò una grande influenza sull'arte metallurgica. Le descrizioni – almeno quelle dei processi usati in Europa – sono evidentemente il risultato d'osservazioni personali. Agricola visitò le miniere e notò fedelmente i diversi metodi di cernita e di lavaggio dei minerali metallici, e di questi ultimi diede un'accurata descrizione. I ragguagli ch'egli dà intorno alle varie operazioni di fusione sono così minuziosi, ch'è evidente che debbono essere stati da lui messi insieme in seguito a ricerche personali. Lo studio della metallurgia fu infatti lo scopo principale della sua vita, ed alle sue ricerche egli dedicò anche la pensione

assegnatagli da Maurizio Elettore di Sassonia. Fu nominato podestà di Chemnitz, e quivi morì nel 1555; fu sepolto a Zeitz.

**Bernardo Palissy** visse durante la più gran parte del secolo XVI. Benchè non fosse un chimico di professione, nè seguisse alcuna scuola in particolare, fu un ardente sperimentatore autodidatta e un perspicace ed accurato osservatore, che con le sue scoperte arricchì grandemente l'arte ceramica.

**Giovanni Rodolfo Glauber** nacque a Karlstadt in Baviera nel 1604, e dopo una vita agitata morì ad Amsterdam nel sessantaquattresimo anno. Pubblicò una enciclopedia di processi chimici, nella quale descrive la preparazione di svariatissime sostanze importanti dal lato tecnico. La più gran parte delle farmacopee del secolo XVII debbono a lui le loro descrizioni dei metodi di fabbricazione dei preparati ufficiali. Egli scoprì il solfato di sodio, il suo *sale mirabile*, che ancora oggi prende frequentemente il nome del suo scopritore, e ne introdusse l'uso in medicina.

Durante questo periodo, gli acidi minerali più comuni – solforico, cloridrico e nitrico – divennero articoli ordinari di commercio, e furono usati nella fabbricazione d'un gran numero di utili prodotti, principalmente di sali inorganici. Furono pure d'uso comune molti ossidi metallici, usati nelle arti a svariati scopi. Molto più limitata era la conoscenza di sostanze organiche ben definite. Da lungo tempo si conosceva l'acido acetico; ma solo in quest'epoca lo si ottenne per

la prima volta in forma concentrata, mediante la distillazione del verderame o acetato di rame. Si conobbe pure un certo numero d'altri acetati, come pure certi tartrati, ecc, – per esempio, il sal d'acetosella, il sale di Rochelle o di Seignette e il tartaro emetico. Venne introdotto l'uso degli acidi succinico e benzoico in medicina, e Tachenius scoprì uno degli acidi caratteristici del grasso e dell'olio, l'acido stearico. Lo spirito di vino era, s'intende, fabbricato in grande quantità ed usato nella preparazione di tinture e d'essenze. L'etere, noto in origine sotto il nome di *oleum vitrioli dulce verum*, fu scoperto per la prima volta da Valerius Cordus nel 1540. Sembra che Paracelso abbia usato come medicamento una miscela di etere ed alcool, che per lungo tempo fu nota col nome di gocce di Hoffmann.

La scuola di Paracelso mirava, in ultima analisi, a isolare i principii attivi delle varie sostanze medicamentose, come si direbbe, ad esempio, la chinina dalla china: oppure ad aumentare l'azione dei corpi sull'organismo col rendere maggiore la loro solubilità. Questa separazione della *qualità* dalla *forma*, applicata agli elementi conduceva alla *quinta essenza* o combinazione delle qualità dei quattro elementi (cioè degli *elementi elementanti*). A parte quest'ultima assurdità, le aspirazioni di Paracelso sono oggi divenute cose reali.

In Italia però gli alchimisti continuavano a non esser presi sul serio dai veri scienziati, malgrado la protezione di alcuni creduli principii e qualche loro trucco felice: come quello del



Thurneysser, che, dinanzi al Card. Ferdinando dei Medici, tuffò un lungo chiodo in un certo olio e lo estrasse con molto oro attaccato. E perciò l'origine alchimistica delle teorie paracelsiane le rese sospette, e la scuola degl'iatro-chimici non ebbe fortuna fra noi.

Gl'Italiani si conservarono fedeli alle dottrine dell'antica medicina greca, che, al pari della chimica, si trasmise in parte direttamente mediante i monaci, i quali ebbero il privilegio della medicina fra i secoli IV e XI, e in parte seguì la solita strada; dalle traduzioni siriane degli antichi testi greci alle arabe, e da queste alle latine. La scuola di Salerno, d'origine laica e latina, e già nota a metà del sec. X, divenne il centro da cui irradiò lo studio dell'arte salutare, nella quale l'Italia tenne il primato fino a quasi l'intero sec. XIV.

Ma i nostri medici, nel campo che ci occupa, non fanno se non descrivere la preparazione dei medicamenti; studiare i modi per conservare le sostanze e scoprire le frodi, poichè già si falsificavano i prodotti farmaceutici, tanto da costringere, a Ferrara ed a Firenze, a ordinare agli *speziali* di prepararli alla presenza dei medici curanti.

La preparazione dei medicinali per distillazione occupò molto i pratici. La consigliarono Maestro Salerno nel suo *Catholica* (sec. XI) e poi Taddeo di Firenze (sec. XIII) con altri molti, fino a Gerolamo De Rossi (1539-1607) di Ravenna, che la studiò minutamente, a Giov. Costeo da Lodi che l'applicò su bagno di sabbia alle essenze (1602) ed a G. B. Porta che vi dedicò un libro (*De distillatione*, 1606). Già si adoprava il serpentino raffreddato in corrente d'acqua fredda, come descrive il Biringucci.

Si occupò di studi chimici, fra i medici, il principe degli anatomici Andrea Cesalpino da Arezzo (1519-1603), avversario di Aristotile nelle *Quæstiones peripateticæ* (1569) e dilucidatore dell'origine dei fossili e delle acque termali nel *De Metallicis* (1602). E contro Aristotile e contro l'alchimia scrive anche uno

storico, Benedetto Varchi, il quale chiede ancora che sia soggetta ad esperienza *ogni cosa*.

Nella Chimica tecnologica l'Italia continua le sue meravigliose tradizioni, e qui si pubblicano i primi trattati dei minerali, dell'arte tintoria, di metallurgia, di ceramica, del vetraio; cioè lo *Speculum lapidum* (1516) di Camillo Leonardi da Pesaro, il *Plichto de l'Arte de' Tintori* (1540) di Giov. Ventura Rosetti, ristampato ora dal Guareschi (*Suppl. Enciclopedia*, 1907, pag. 349), la *Pirotechnia* (1540) di Vannoccio Biringucci, *L'Arte del Vasaio* (1548) di Piccolpasso, e la celebre *Arte Vetraria* (1612) del prete fiorentino Antonio Neri, così spesso ristampata in italiano e nelle sue numerose traduzioni, dove si parla della fabbricazione degli smalti, dei vetri colorati, delle pietre preziose artificiali, degli specchi, ecc.

Vannoccio Biringucci di Siena (1480-1539) coprì uffici ed eseguì lavori importanti in Siena e fuori, quale ingegnere militare e civile, e fu mescolato in avvenimenti politici. Viaggiò l'Italia e la Germania, osservando e provando; e i frutti della sua personale esperienza raccolse in un'opera originale, la *Pirotechnia* (1540), dove si fa a descrivere lo sfruttamento delle miniere, l'arte di lavorare i metalli e le loro leghe, di fondere i piccoli oggetti, cannoni e campane, fabbricare materiali da costruzione, ecc. In quella sua opera, scritta con grande chiarezza, parla dell'estrazione dell'oro e dell'argento mediante amalgamazione; del metodo di saggiar l'oro allegandolo col triplo del suo peso (*inquartazione*) d'argento, coppellando e poi trattando con acqua forte, che lascia l'oro e scioglie i metalli estranei, il che non avverrebbe se l'argento fosse poco; metodo seguito ancor oggi.

L'opera del nostro autore è superiore a quella di Agricola (che confessa di avere studiato il Biringucci) e rappresenta una pietra miliare nella Storia della Metallurgia. Anzi non sarà fuor di luogo notare, che mentre l'Agricola crede agli spiriti maligni che popolano le miniere, ed ai *pirigoni* o animali che vivono nel

fuoco, il Biringucci scrive un capitolo stringente contro gli Alchimisti e non ha vane superstizioni. (Guareschi).

Dopo l'introduzione in Europa dell'indaco e della cocciniglia, Venezia rimane pur sempre il centro della produzione dei colori e dell'arte tintoria, e con Genova e Firenze non teme rivali. Perciò il veneziano Rosetti dà il suo *Plichto*, che tradotto in francese, come la *Pirotechnia*, nel 1716 servì di base a molte invenzioni e miglioramenti, introdotti più tardi in Francia nell'arte tintoria.

Dei grandi ingegni che onorarono l'Italia in quell'epoca (Cardano, G. B. de la Porta) come anche di Leonardo da Vinci, troppo poco e così vagamente si sono occupati di rare questioni chimiche, ed al più presentano osservazioni così frammentarie, che è inutile fermarsi sopra. Ricordiamo soltanto il calzolaio alchimista Vincenzo Cascariolo di Bologna; il quale nel 1602 calcinò la pietra bolognese di M. Paderno e ottenne il *fosforo di Bologna*, costituito da solfato di barite, che dopo una insolazione di 10<sup>s</sup> può splendere di luce rossiccia per circa un'ora. Data da questa scoperta occasionale, tutta una serie di ricerche sulla fosforescenza di sostanze minerali e organiche: le quali ultime erano conosciute, in parte almeno, da epoche assai remote, ed avevano importanti uffici nelle illusioni dei prestidigitatori e nelle arti magiche. (R. P.).

## CAPITOLO VI.

**Il chimico scettico.****Gli albori della chimica.**

L'ultima metà del secolo XVII fu un periodo notevole, nella storia dello sviluppo intellettuale europeo. Pareva che un avido spirito di scetticismo, di indagine e di riforma avesse pervaso quasi ogni campo dello scibile umano. Segno caratteristico dei tempi, a distanza di pochi anni l'una dall'altra erano state fondate la Società Reale di Londra per l'incremento delle scienze naturali, l'Accademia del Cimento di Firenze, l'Accademia Reale di Parigi e l'Accademia di Berlino. La chimica non poteva più essere un sacro mistero, noto soltanto ai sacerdoti e da loro gelosamente serbato.

La scienza si era ribellata alla dominazione degli scolastici, e disprezzava ormai la dialettica degli Spagiristi. La filosofia sperimentale venne addirittura di moda; ed i metodi puramente deduttivi dei peripatetici a poco a poco cedettero il campo al solo metodo veramente capace di far avanzare le scienze naturali. Si può dire, che il primo a gettar apertamente la sfida al primato della vecchia filosofia sia stato Roberto Boyle. L'apparire del suo libro *The Sceptical Chemist* (Il

chimico scettico), nel 1661, segna una rivoluzione nella storia della chimica, I "dubbi e paradossi chimico-fisici" messi innanzi dal Boyle, "riguardo agli esperimenti, con cui i volgari Spagiristi volevan dimostrare che il loro Sale, il loro Zolfo e il loro Mercurio sono i veri principii delle cose" suggellarono definitivamente il fato della dottrina dei *tria prima* e dei dogmi della scuola di Paracelso.

In questo trattato il Boyle si fa innanzi a dimostrare, che il numero degli elementi o principii peripatetici fino allora ammesso dai chimici è per lo meno dubbio. Le parole "elemento" e "principio", sono usate da lui come termini equivalenti, ad indicare quei corpi primitivi e semplici dei quali si può dire che risultino i composti, e nei quali si possono da ultimo risolvere. Egli ammetteva, che la materia di tutti i corpi fosse in origine divisa in piccole particelle di differenti forme e dimensioni, e che queste particelle potessero unirsi a formarne delle altre più grandi, da cui non potevano esser di nuovo facilmente separate; che da pochi ingredienti potessero originarsi svariatisimi composti; che varie sostanze si potessero ottenere dai corpi col fuoco; che il fuoco non fosse il vero e proprio analizzatore dei corpi, giacchè di un corpo non separava i principii, ma solo alterava in vario modo la natura; che certe cose ottenute da un corpo mediante il fuoco non fossero suoi ingredienti propri od essenziali. Secondo lui, tre non è il numero preciso ed universale delle sostanze od elementi distinti in cui tutti i corpi composti si possono risolvere mediante il

fuoco, inquantochè certi corpi richiedono più di tre principii. La terra e l'acqua sono principii chimici non meno del sale, dello zolfo e del mercurio. Anche il limitarsi a cinque principii chimici è troppo poco. Ciò è dimostrato dal modo come s'accrescono i corpi dei vegetali e degli animali, e dall'analisi dei minerali e dei metalli. La teoria chimica spagiristica delle "qualità" è meschina, difettosa e incerta; suppone cose non dimostrate; spesso è superflua, e frequentemente contraddice ai fenomeni della natura. I "principii" trovati nei corpi non possono esser la causa delle qualità di essi, giacchè allo stesso corpo vengono attribuite qualità opposte. Egli conclude pertanto, che gli elementi paracelsiani – sale, zolfo e mercurio – non sono i primi e più semplici principii dei corpi; ma che questi risultano tutt'al più di concrezioni di corpuscoli o particelle molto più semplici, e dotate delle proprietà fondamentali e universali del volume, della forma e del movimento.

**Roberto Boyle**, nato a Lismore nel 1626, fu il quattordicesimo dei figli e il settimo e il più giovane dei maschi di Riccardo il "Grande" conte di Cork, e Gran Cancelliere d'Irlanda. Fu educato ad Eton sotto sir Enrico Wotton, e si stabilì poscia a Stalbridge nel Dorset, dove possedeva un castello. Divenne membro del cosiddetto Collegio Invisibile, piccola associazione di studiosi della nuova filosofia, che si radunavano in casa or dell'uno or dell'altro di loro a Londra, ed occasionalmente al Gresham College, "per discutere e riflettere intorno a ricerche filosofiche ed a quanto vi si

riferisce". In seguito le riunioni si tennero ad Oxford, dove Boyle nel 1654 venne a stabilirsi. Quivi essi cercarono di coltivare la nuova filosofia, associando i loro sforzi a quelli di Wilkins (il più anziano fra loro: 1614-1672), di John Wallis e di Seth Ward, professori delle cattedre di geometria e di astronomia fondate da sir Savil, di Thomas Willis, il medico allora studente a Christ Church, di Christophoro Wren, membro allora dell'All Souls' College (e di loro il più giovane: 1632-1723), di Goddard, rettore del collegio di Morton, e di Ralph Bathurst, membro e in seguito presidente del Trinity College; tutti "convinti che non vi fosse altra via sicura per giungere ad una conoscenza sufficiente, se non il fare svariate esperienze sui corpi naturali. Affine di scoprire quali fenomeni questi corpi avrebbero prodotto, essi seguivano con gran diligenza quel metodo, ognuno per conto proprio, e poi si comunicavano l'un l'altro le loro scoperte". Il Collegio Invisibile crebbe in importanza fino a diventare da ultimo la Società Reale, che ricevette la sua patente nel 1663. Roberto Boyle nel 1668 si trasferì a Londra, dove morì il 31 dicembre 1691, in età di 65 anni.

Integro, modesto, semplice e senza pretese, il Boyle fu un assiduo e vero studioso della scienza, e alle sue ricerche dedicò proprio tutta intera la sua vita. La sua posizione sociale, il suo esempio, l'illibatezza della sua vita privata e la fama delle sue scoperte gli fecero acquistare un grandissimo ascendente personale, con grande vantaggio della scienza del suo paese. I suoi

lavori sperimentali furono d'alta importanza; egli introdusse in Inghilterra la tromba ad aria, e la sua "macchina pneumatica" gli permise di scoprire molte fra le proprietà fondamentali dei gas: soprattutto il rapporto fra il volume di essi e la pressione. Scoprì inoltre la dipendenza del punto d'ebollizione d'un liquido dalla pressione atmosferica; spiegò l'azione del sifone, l'effetto dell'aria sull'oscillazione d'un pendolo e sulla propagazione del suono; fece esperimenti intorno alla natura della fiamma ed ai rapporti dell'aria con la combustione e con la respirazione. Nella sua *Storia dello stato fluido* egli cerca di dimostrare, che un corpo appare fluido quando consta di corpuscoli, che si toccano fra loro solo in qualche punto delle loro superficie; per cui, a motivo dei numerosi spazi fra essi interposti, scorrono agevolmente gli uni sugli altri finchè non incontrino qualche corpo resistente, sulla cui superficie interna si adattano allora perfettamente. Secondo lui, i requisiti dello stato fluido sono soprattutto i seguenti: la piccolezza delle particelle componenti, la determinata loro forma, gli spazi vuoti fra esse, e l'essere agitate in vario modo e indipendentemente fra loro sia dal lor proprio moto originario, sia da qualche sostanza più tenue, che le spinge qua e là nel passar frammezzo ad esse.

Nelle opere di lui finora pubblicate si trovano ben accertati non pochi fatti chimici, la cui scoperta d'ordinario viene attribuita ad epoche posteriori. Egli preparò l'acetone mediante distillazione degli acetati di piombo



e di calcio; isolò l'alcool metilico dai prodotti della distillazione secca del legno. Fu uno dei primi ad insistere sulla necessità di studiare le forme dei cristalli. Nella formazione di essi egli vide una prova, che le alterazioni e le diversità dei caratteri esterni dei corpi sono unicamente da attribuire ai movimenti interni, alla configurazione ed alla posizione delle loro parti integranti. Alcune delle più note esperienze dimostrative, che si fanno nelle nostre scuole, furono sua invenzione. Così, per dimostrare il potere espansivo dell'acqua in via di congelamento, egli faceva scoppiare una canna da fucile piena d'acqua e chiusa con un tappo, provocando la solidificazione dell'acqua mediante una mescolanza frigorifera di neve e sale, della quale fu pure il primo a servirsi. (Cfr. pag. 98: R. P.).

Il Boyle fu il primo a formulare il concetto che ancor adesso abbiamo dell'"elemento", scostandosi da quelle che ne avevano i Greci e gli scolastici, e che influì sulle dottrine dei iatrochimici. Nel senso inteso da lui, gli elementi aristotelici non erano veri elementi, e neppure lo erano il sale, lo zolfo e il mercurio della scuola di Paracelso. Egli fu inoltre il primo a definire il rapporto fra elemento e corpo composto, ed a stabilire la distinzione che ancor adesso facciamo tra corpi composti e miscugli. Richiamò in vita l'ipotesi atomica, e spiegò le combinazioni chimiche in base all'affinità. Sostenne che uno degli scopi principali del chimico doveva esser quello di accertarsi della natura dei composti, stimolando in tal modo ad applicare l'analisi alla chimica. Il Boyle scoprì

un buon numero di reazioni qualitative, e le applicò a scoprire la presenza di sostanze, sia libere sia in combinazione.

Ma il più gran servizio reso dal Boyle alla scienza fu lo spirito nuovo ch'egli introdusse nella chimica, la quale d'allora in poi non fu più una semplice ausiliaria della medicina, ma divenne una scienza indipendente, di cui si dovevano accertare con l'esperimento i principii: una scienza da studiare allo scopo di scoprir le leggi regolanti i fenomeni da essa contemplati, mettendo così in chiaro la verità per amore della verità stessa. Come abbiamo veduto, l'antica filosofia greca era stata soppiantata dalla dottrina dei iatrochimici, e questa doveva ora esser liberata dalla veste di misticismo teosofico, di cui Paracelso e i suoi seguaci l'avevano ricoperta. "Le sottigliezze dialettiche degli scolastici", dice il Boyle, "valgono assai più a dimostrar l'acume di chi ne fa uso, che non ad accrescere le conoscenze o a dissipare i dubbi dei serii amatori della verità... Nelle ricerche speculative dove s'ha principalmente di mira la conoscenza della nuda verità, perchè egli (lo scolastico) non mi rende, se può, intelligibili le sue idee e invece con termini mistici e con frasi ambigue oscura quel che dovrebbe chiarire, e così alla fatica d'apprendere la verità di quel ch'egli sembra esprimere, mi fa aggiunger quella di lambiccarmi intorno al significato di ciò che esprime in modo equivoco?". Confrontando l'intonazione generale della letteratura chimica della fine del sec. XVII con quella della fine del XVI, si può veder l'influenza dello spirito

nuovo, così infuso dal Boyle nella scienza. Il misticismo e l'oscurità degli alchimisti non furono più a lungo tollerati.

Roberto Boyle era alto e smilzo, col viso pallido e magro, di costituzione debole e delicata, e solo osservando un rigoroso regime dietetico e facendo del moto regolare poteva conservarsi in grado d'attendere ai suoi lavori. Benchè di quando in quando andasse soggetto ad una straordinaria depressione di spirito, la sua natura non era per nulla triste, nè ascetica. Egli restò sempre celibe; sebbene, a quanto narra l'amico suo John Evelyn, "pochi fossero più faceti e piacevoli di lui quando gli avveniva di conversar colle signore".

Affabile, cortese, caritatevole, semplice, sobrio, Boyle godette la stima e il rispetto di tutti i suoi contemporanei. Non si sapeva ch'egli avesse in tutta la sua vita mai recato offesa in qualunque modo a chicchessia. In lui, una grande ma onesta giovialità andava congiunta a tutta l'affettuosità di una buona natura e a tutta la delicatezza della vera amicizia. Ciò gli faceva prender viva parte agli eventi della vita altrui, poichè egli aveva un'acuta percezione delle umane miserie. Benchè fosse un filosofo nel più ampio senso della parola, il suo studio speciale e preferito era la chimica; "alla quale", dice il vescovo Burnet, "egli si dedicava senz'alcuna di quelle mire cupide ed ambiziose da cui son mossi tanti altri. La sua unica mira era quella di conoscer la natura; di vedere in quali principii si potessero resolver le cose, e di che fossero composte".

**Giovanni Kunkel**, nato nel 1630, era figlio d'un alchimista addetto alla Corte del duca di Holstein. Dopo avere per qualche anno aiutato suo padre, ottenne il posto di chimico e farmacista presso i duchi Carlo ed Enrico di Lauenburg. Passò poi a Dresda, nel laboratorio di Giovanni Giorgio II, Elettore di Sassonia, e dopo aver insegnato la chimica all'università di Wittenburg, famosa allora come scuola di medicina, accettò l'invito di assumere la direzione delle fabbriche di vetro e del laboratorio dell'Elettore di Brandeburgo, a Berlino. Il laboratorio fu distrutto da un incendio, e allora Kunkel fu chiamato a Stoccolma da Carlo XI di Svezia, che gli conferì il titolo di Barone di Lowenstiern. A Stoccolma morì nel 1702. La sua opera principale è il "*Laboratorium Chymicum*", pubblicato dopo la sua morte e scritto in tedesco, dov'egli fra l'altro narra come venne a conoscere il processo di fabbricazione del fosforo di Baldwin e del fosforo scoperto dal Brand – la più importante forse, e senza dubbio una delle più sorprendenti fra le scoperte chimiche del secolo XVII.

Molto fece Kunkel per liberare la letteratura chimica dal misticismo e dall'oscurità dell'alchimia. Egli ebbe in dispregio le teorie degli adepti e i loro *tria prima*. "Vecchio come sono, egli scrisse, dopo sessant'anni che m'occupo di chimica, non sono mai riuscito a scoprire il loro zolfo fissato, nè com'esso entri nella composizione dei metalli... Per giunta, essi non sono d'accordo fra loro riguardo alla natura dello zolfo. Lo zolfo dell'uno non è

quello dell'altro. Mi si risponderà, che ognuno è padrone di battezzare i suoi figliuoli come gli par meglio. Son d'accordo: se ne avete voglia, potete magari chiamar asino una vacca; ma non farete credere a nessuno che la vostra vacca sia un asino".

E riguardo all'alkahest soggiunge: "S'è discusso molto intorno a questo grande solvente naturale. Alcuni ne fanno derivare il nome dal latino, *alkcali est*; altri dalle due parole tedesche *all geist* (tutto gas); altri infine da *alles est* (è tutto). Quanto a me, non credo al solvente universale di Van Helmont, e lo chiamo col suo vero nome: *alles Lügen heist*, o *alles Lügen ist* (è tutta una menzogna)".

Kunkel scoprì il segreto della fabbricazione del vetro d'avventurina e del vetro rubino mediante la porpora di Cassio, un composto dell'oro, ottenuto per la prima volta da un medico amburghese di tal nome. Egli fece delle osservazioni sulla fermentazione e sulla putrefazione: riconobbe essere l'allume un sale doppio (*sal duplicatum*); descrisse il metodo usato ancora oggidì per la preparazione dell'argento puro, e per la separazione dell'oro dall'argento per mezzo dell'acido solforico. Descrisse pure il modo di preparare parecchi olii essenziali; scoprì l'etere nitroso, e l'esistenza in certi olii degli stearopteni, i quali sono materie solide che si depositano nel raffreddamento delle essenze.

**Giovanni Gioachino Becher**, figlio d'un pastore luterano, nacque a Spira nel 1635. In seguito alla morte di suo padre ed al saccheggio del suo patrimonio

famigliare durante la guerra dei trent'anni, egli in gioventù ebbe a lottare aspramente con la miseria, e condusse una vita agitata e girovaga. Nel 1666 fu nominato professore di medicina all'Università di Magonza. In seguito si recò a Monaco, a dirigerivi il miglior laboratorio d'Europa; ma avendo avuto questioni col cancelliere della Corte di Baviera, si recò a Vienna. Dopo un breve soggiorno lasciò l'Austria per andare a stabilirsi in Olanda, ad Haarlem. Quivi propose agli Stati Generali l'estrazione dell'oro dalle sabbie delle dune; ma essendo questo progetto andato a monte, egli partì per l'Inghilterra, dove visitò le miniere di Cornovaglia. Per invito del duca di Meklemburgo-Güstrow, ritornò in Germania, e poco dopo morì, in età di 47 anni. Il suo nome è ricordato soprattutto per la sua teoria della combustione, che, come vedremo, fu in seguito sviluppata da Stahl e divenne la teoria del *flogisto*, principio generale che dominò nella chimica fin verso la fine del secolo XVIII.

**Giovanni Mayow**, nato in Cornovaglia nel 1645, esercitò la medicina, e tramandò il suo nome alla posterità soprattutto per avere chiaramente riconosciuto la sostanza o principio componente dell'aria che prende parte attiva, anzi alimenta la combustione, produce l'aumento di peso nella calcinazione dei metalli, mantiene la respirazione e opera la trasformazione del sangue venoso in sangue arterioso. A questa sostanza, ch'egli trovò pure esser contenuta nel salnitro, diede il nome di *spiritus igno-aëreus* o *nitro-aëreus*. Morì a 34

anni. Se avesse potuto continuare le sue osservazioni, avrebbe esercitato un'influenza veramente profonda sullo sviluppo della chimica teoretica. Invece egli fu addirittura messo in non cale dai suoi contemporanei, e il vero significato dell'opera sua non venne apprezzato che assai più tardi<sup>24</sup>.

**Nicola Lemery**, nato anche lui nel 1645, scrisse un *Cours de Chimie*, uno dei migliori testi di quel tempo, che arrivò a ben trenta edizioni e fu tradotto in inglese, tedesco, latino, italiano e spagnolo.

In questo libro si sforzò, come dice egli stesso, di esprimersi con chiarezza, e d'evitare le oscurità proprie dei suoi predecessori: "Le belle fantasie, collegate da altri filosofi ai loro principii fisici, possono elevare lo spirito con le loro grandi idee, ma non dimostrano nulla in modo positivo. E siccome la chimica è una scienza d'osservazione, così non può essere basata se non su ciò ch'è palpabile e dimostrativo".

Nicola Lemery, da non confondere con suo figlio Luigi, chimico anch'esso, portò numerosi e notevoli contributi alla chimica farmaceutica; e la sua *Pharmacopée Universelle*, il suo *Dictionnaire*

---

<sup>24</sup> Il Mayow riconobbe anche l'influenza dell'ossigeno nella fermentazione e nell'acidificazione delle sostanze organiche, e fece molte esperienze per dimostrare i fatti scoperti. Le sue idee furono subito adottate in Italia da L. M. Barbieri da Imola (*Spiritus nitro-aerei operatione in microcosmum*, Bologna, 1681) e da G. B. Giovannini (*Diss. sur la fermentation, sur le nitre et l'air*, 1685). (R. P.).

*Universel des Drogues Simples* e il suo *Traité de l'Antimoine* furono in quel tempo opere classiche.

Egli fu per un certo tempo protestante, e all'epoca della revocazione dell'Editto di Nantes riparò in Inghilterra; ma dopo, abbracciato il cattolicesimo, ritornò a Parigi, dove riaprì la sua farmacia, e nel 1699 fu eletto membro dell'Accademia. Morì nel 1715.

**Guglielmo Homberg**, nato a Batavia nel 1652, dapprima ebbe intenzione di darsi allo studio delle leggi; e poi, innamoratosi della scienza, studiò botanica e medicina a Padova, chimica a Bologna e a Londra, meccanica ed ottica a Roma, e anatomia a Leida. Nel corso dei suoi viaggi visitò le miniere di Germania, Ungheria, Boemia e Svezia. Nel 1682 fu invitato a Parigi da Colbert, e nel 1691 fu nominato membro dell'Accademia, e incaricato dal duca d'Orléans della direzione del suo laboratorio, ch'era allora uno dei migliori d'Europa. Homberg sposò la figlia del medico Dodart; questa divenne un'esperta *preparatrice*, e gli fu di grande aiuto nelle ricerche sperimentali. Egli fu il primo a far conoscere in Francia l'esistenza del fosforo, scoperto da Brand, e descrisse il sale fosforescente, che viene ora chiamato dal suo nome. Fece importanti osservazioni sulla saturazione delle basi per mezzo degli acidi, e seppe che potevano combinarsi in differenti proporzioni. Fu un lavoratore assiduo e, dopo Cassini, il membro più attivo dell'Accademia. Morì il 24 settembre 1715.



Forse colui, che dopo Boyle più s'adoperò ad emancipare la chimica dal giogo dell'alchimia fu Boerhaave; il quale coll'opera sua di professore di medicina portò l'Università di Leida all'apogeo della sua fama.

**Ermanno Boerhaave**, figlio d'un pastore evangelico, nacque nel 1668 presso Leida. S'occupò successivamente di teologia, di studi classici, di matematica, di chimica, di botanica; poscia si diede alla medicina, e dopo un corso di studi all'Università di Harderwyk in Gheldria, cominciò a fare il medico. Nel 1702 fu incaricato di una cattedra universitaria, e da ultimo gli venne affidata la cattedra di medicina all'Università di Leida, dove divenne rettore nel 1714. La sua fama d'insegnante si divulgò per tutta Europa, e crebbe continuamente fino alla sua morte.

Il Boerhaave fu uno degli uomini più dotti del suo tempo, ed ebbe un'eletta coltura non solo scientifica, ma anche storica, poetica e letteraria. Conversava in inglese, francese e tedesco e leggeva con facilità l'italiano e lo spagnuolo. "Il latino ch'egli improvvisava nelle sue lezioni o conversazioni era così chiaro, ch'egli con la sua azione, col suo metodo e con le sue opportune similitudini, riusciva a rendere accessibili i punti più astrusi anche alle più mediocri intelligenze"<sup>25</sup>. Egli era innamorato della musica e suonava bene diversi strumenti, in particolar modo il liuto, sempre felicissimo di accogliere musicisti in casa sua. L'esercizio della medicina gli fruttò grandi ricchezze, di cui spese una

---

<sup>25</sup> Barton, *Life of Boerhaave*, pag. 58 e seguenti.

parte notevole nell'orticoltura; e il giardino della sua villa, di circa otto acri di superficie, fu arricchito da lui di tutte le piante esotiche, che riuscì a procurarsi e a far prosperare nel clima d'Olanda.

Boerhaave fu di corporatura robusta e di sana costituzione, e s'avvezzò per tempo al continuo moto ed alle intemperie. Era corpulento e piuttosto alto di statura: "aveva capo grosso, collo breve, complessione florida, capelli ricciuti biondo bruni (non portava parrucca), viso aperto, e col suo naso schiacciato e colla sua naturale urbanità ricordava Socrate"<sup>26</sup>. Morì a Leida il 23 settembre 1738, in età di 70 anni.

Come chimico il Boerhaave è noto soprattutto per il suo libro *Elementa Chemia*, pubblicato nel 1732; il trattato chimico più completo e perspicuo di quel tempo, e che fu tradotto e pubblicato nelle principali lingue europee.

L'opera è divisa in tre parti: la prima s'occupa dell'origine e dello sviluppo dell'arte, e della storia personale dei più ragguardevoli cultori di essa; nella seconda, ch'è la più voluminosa, l'autore tenta di formare un sistema chimico basato sopra tutto quel materiale d'osservazioni che gli appaia bene assodato; la terza infine è una raccolta di processi chimici riferentisi all'analisi o decomposizione dei corpi, raggruppati nelle tre categorie: "vegetali", "animali", e "fossili": un vero principio di suddivisione della chimica in organica ed inorganica.

---

<sup>26</sup> Ibid.

Per quanto riguarda l'alchimia, Boerhaave fu un agnostico; non negò, nè affermò la possibilità della trasmutazione: simile in questo a Newton e a Boyle. Boyle infatti fu singolarmente cauto e reticente nelle sue allusioni a cose alchimistiche. Come disse Shaw, egli era troppo saggio per imporre alcun limite alla natura; nè era proclive a dichiarare senz'altro impossibile ogni cosa strana, perchè di cose strane egli ne vedeva ogni giorno, e sapeva bene esservi nell'universo potenti forze, le cui leggi e il cui modo d'agire gli erano affatto ignoti. Egli soleva dire, con la sua abituale prudenza, che "quelli che hanno veduto possono veder meglio di quelli che non hanno veduto"; e fu abbastanza modesto da supporre, che Paracelso o Helmont avessero probabilmente conosciuto degli agenti da lui ignorati.

È indubitato che il Boerhaave dedicò molto tempo allo studio delle opere alchimistiche, specialmente di quelle di Paracelso ed Helmont, che lesse più volte. Le *Philosophical Transactions* della Società Reale di Londra contengono i risultati d'una laboriosa ma infruttuosa investigazione sul mercurio, da lui intrapresa con la speranza di scoprire la materia seminale o generativa, che la vecchia teoria della generazione dei metalli supposeva esser contenuta nel mercurio. Egli riferisce, che sebbene abbia torturato il mercurio "con la conquassazione, triturazione e digestione e con la distillazione, sia da solo, sia amalgamato con piombo, stagno od oro, ripetendo la distillazione fino a 511, anzi a 877 volte", il mercurio appariva soltanto "un po' più

lucente e liquido, senz'alcun'altra variazione d'aspetto o di proprietà, e – se pure – aumentava di assai poco il suo peso specifico".

**Stefano Hales** (1677-1761), geniale teologo – rimase curato a Teddington, dove passò la maggior parte della sua vita – si distinse come fisiologo e come inventore; s'occupò di ricerche chimiche, e fece numerose osservazioni sulla produzione delle sostanze gaseose. I suoi risultati vennero comunicati alla Società Reale di Londra, e ripubblicati in seguito in forma compendiosa sotto il titolo di *Statical Essays* (Saggi statici). In questi esperimenti egli si servì di metodi molto simili nel principio a quelli usati in seguito da Priestley. Dalla descrizione ch'egli fa di tali esperienze risulta evidente, ch'egli deve aver preparato un numero considerevole di sostanze gaseose: idrogeno, anidride carbonica, ossido di carbonio, anidride solforosa, metano, ecc.; ma sembra che non abbia fatto alcun tentativo sistematico di studiarne le proprietà, perchè li considerava come semplice aria, modificata o "tinta" dalla presenza di sostanze, da lui riguardate come più o meno accidentali. Prima dei tempi del Black, tutti i varii corpi gassosi erano considerati come sostanzialmente identici, come nient'altro che *aria*, nel senso inteso dagli antichi, come una semplice sostanza elementare. Il Black fu il primo a stabilire, studiando l'anidride carbonica, che vi sono varietà ben distinte di sostanze gaseose.

Una vera trasformazione, nel pensiero umano e nel modo di studiare, si compì in questo secolo XVII, coll'affermarsi del metodo sperimentale, di cui Roberto Boyle fu certo uno dei più puri rappresentanti; ma non il fondatore, come sembra volere insinuare anche il Buckle nella sua *History of the civilization of England*. E neppure si deve dire, che quel metodo discende dagli alchimisti, o dal Palissy o da Lord Bacon, o dal Descartes, come è stato successivamente preteso da scrittori o superficiali o animati da soverchio zelo patriottico.

Gli alchimisti facevano, è vero, delle continue prove; ma poichè queste erano subordinate a teorie, alle quali restavano fedeli, malgrado le risposte sempre negative della pratica, non si può dire che essi seguissero il vero metodo scientifico, che respinge l'idea preconcepita quando l'esperienza è contraria. Anzi, gli alchimisti rinnegavano il principio di ogni scienza, che la natura sia retta da leggi fatali; dal momento che pretendevano di sforzare l'esperienza con operazioni teurgiche, e scendevano così al disotto dei puri empirici. In quanto a Bernardo Palissy, fin ch'egli scrive che non bisogna seguire teorie immaginarie, dice quello che molti oramai pensavano ai suoi tempi; ma quando afferma che unica e sola dev'essere la pratica personale, come egli ha dimostrato, poichè senza conoscenza alcuna di terre argillose e di smalti riuscì ad imitare una coppa finamente lavorata, distrugge senz'altro ogni tradizione scientifica. Lord Bacone dettò, è vero, i canoni del metodo sperimentale; ma quando si burlò di Copernico e degli studi di Gilbert sulla calamita, e pose in dubbio la utilità degli strumenti, dimostrò quanto poco valga la speculazione filosofica separata dalla pratica sperimentale; mentre il metodo scientifico intende appunto che le due cose procedano di pari passo. Cosicchè, senza giungere all'apostrofe che J. W. Draper lanciò contro Bacone – è tempo oramai, che il nome di filosofo cessi di esser unito a quello di chi fu un falso sapiente, un politico compiacente, un giureconsulto insidioso, un giudice venale e un uomo spregevole – è necessario

riconoscere che la sua influenza sul risorgimento scientifico si limitò a introdurre nella filosofia speculativa un ulteriore elemento di discussione. In quanto al Descartes, basti pensare che egli intendeva che la fisica seguisse un puro metodo deduttivo (il che appartiene invece all'esposizione dei fatti accertati e collegati a principii probabili), e che pur invidiando il Galilei affettava per lui il massimo disprezzo, per fare senz'altro giustizia di ogni lode immeritata.

La vera scuola sperimentale, già inaugurata in Italia per gli studi d'anatomia, si afferma soltanto nel nome di Galileo; il vero erede di una lunga serie di quelle menti indipendenti da ogni pretesa autorità, che si chiamarono Colombo, Leonardo, Cardano, Bruno, Cesalpino, Telesio, Campanella.

Galileo e la sua scuola, non soltanto dettarono le regole dell'indagine scientifica, ma dettero anche l'esempio del come si devono applicare, e coi meravigliosi successi ottenuti ispirarono agli altri la più ferma fiducia nel loro metodo. E si pensi, che mentre il Pisano portava ogni aver suo nella sua valigia, Descartes e Bacon vissero nelle maggiori ricchezze: il primo non ebbe noie perchè fu prudentissimo: il secondo non forse perchè occupava l'alta carica di cancelliere, che a quei tempi la Chiesa anglicana andava a gara con quella di Roma nel bruciare gli eretici, ma perchè lasciò sempre in disparte le questioni pericolose.

La scuola del Galilei vide anche, che la scienza non può costituirsi se non associando i lavori di molti studiosi, ed ecco, come a imitazione delle accademie letterarie sorte in così gran numero in Italia fin dal XV secolo, di quella più recente fondata da Bernardino Telesio per combattere Aristotile, dell'*Accademia secretorum naturae* (1560) di G. B. della Porta, ben presto sciolta dall'inquisizione e di quella dei Lincei (1603) che ebbe la stessa sorte, si fondò il 19 giugno 1657 l'Accademia del Cimento, dove rivisse lo spirito del Galilei; ma lo scioglimento della quale fu dieci anni dopo la condizione, che Roma pose per concedere il cappello cardinalizio al principe Leopoldo.

È però da osservare, che fin dal 1611 il Granduca Cosimo riuniva intorno a sè i più dotti e li eccitava alle ricerche; nel 1648 Ferdinando II istituiva una società per gli studi della fisica, dove si determinò la concentrazione dell'alcole prodotta dalla congelazione, la dissoluzione del mercurio nell'acqua regia, delle perle nell'aceto; si studiò la combustione dei vari legni e le ceneri prodotte, per parlare dei soli soggetti di chimica. Nel 1667 furono pubblicati, e inviati in dono a tutta Europa, i *Saggi del Cimento*; dove, esempio unico nella storia della scienza, i risultati dell'Accademia sono esposti senza indicazione della parte che vi presero i singoli suoi membri. Ben inteso, che l'esperienze del Cimento erano già state divulgate, appena fatte, per lettera ai dotti dei vari paesi, come allora si usava, e mostrate ai viaggiatori studiosi che passavano da Firenze.

Quell'esperienze sono di pura fisica: appartengono alla chimica soltanto lo studio dell'azione degli acidi sul tornasole e le altre tinture organiche e quella opposta degli alcali, e pochi altri. La rottura di vasi pieni di acqua, nel suo congelarsi, e l'aumento di volume subito, non fu studiato dal Boyle (pag. 87) per il primo, ma dal Cimento: che adoprò, per solidificare l'acqua, miscugli di neve e sale; o invece di sale alcole, o salnitro, o sale ammoniaco, il quale ultimo corpo dava il maggior raffreddamento. E si noti, che i miscugli refrigeranti non erano cosa nuova, come sembra credere il nostro autore. Il Porta adoprava (1589), secondo il Poggendorff, ghiaccio e sale ammoniaco; e Lord Bacone, in un passo che non ho visto citato da alcuno, ne parla come di cosa nota. "L'esperienza (egli dice: *De dignitatis*, lib. III, cap. V, ediz. 1605) della congelazione artificiale dell'acqua con del ghiaccio mescolato a sale,.... è per l'uomo di una eminente utilità, facendo difetto i mezzi atti a operare delle condensazioni".

Come si vede, l'Italia militava addirittura in prima fila nel movimento di restaurazione; perchè il Collegio invisibile di cui parla il nostro autore, era all'inizio una società politica di realisti, che si nascondeva alla persecuzione del Cromwel, e la Società Reale

che ne sorse fu posteriore alla fiorentina, come pure l'Accademia di Parigi, la quale ebbe vita nel 1666.

Ma, a che pro, se il colpo portato contro il Galilei non fu che il primo abbaiare di quella *canizza*, come la chiama il Targioni (*Degli aggrandimenti delle scienze in Toscana*) scagliata sistematicamente contro ogni parvenza di scienza sperimentale; di modo che, da noi, professare il metodo galileiano fu un continuo pericolo?

Nel secolo XVII la Chimica si può dire oramai costituita come scienza a sè: tanto che C. Lancilotti pubblica a Modena la *Guida alla Chimica* (1672), e la *Nuova Guida alla Chimica* (1687), tradotta poi in olandese e tedesco. Ma circa a ricerche originali, lasciando in disparte i minori, oltre al Barbieri, già citato, ci limiteremo ai seguenti:

Il vicentino Angelo Sala (1602-1640), che fu detto da Haller *primo chimico qui desiit ineptire*, si occupò di fabbricare e dosare gli alcoli e gli zuccheri; preparò l'emetico ferruginoso, l'ossalato di potassa, il sale ammoniaco per combinazione diretta fra l'ammoniaca e l'acido cloridrico, l'acido fosforico dalle ossa, ed osservò la fermentazione alcolica prodotta dal lievito di birra in un liquido zuccherino. Egli aveva pur riconosciuto, che quando lo zolfo brucia entro vasi umidi, si forma acido solforico. Rovesciava una campana umida sopra un vaso pieno d'acqua calda e dentro, alquanto sollevata, poneva una capsula contenente zolfo fuso che accendeva. È questo il metodo poi adoperato a lungo nelle farmacie, per ottenere l'*olio di vetriuolo della campana*. Il veronese Giov. Francesco Vigoni preparò il solfato d'ammonio, spiegò la costituzione del tartaro emetico, ed osservò che immergendo una lamina di ferro nel solfato di rame, questo metallo precipitava sostituito dal ferro. (R. P.).



## CAPITOLO VII.

**Il flogisto.**

Ancor prima che si pubblicasse *Il Chimico scettico* era andata crescendo la convinzione, che le vecchie ipotesi intorno alla natura essenziale della materia fossero insufficienti e conducessero fuor di strada. Abbiamo veduto come i quattro "elementi" dei Peripatetici fossero diventati i *tria prima* – "sale", "zolfo" e "mercurio" – dei Paracelsiani. Quando si conobbero meglio i fenomeni chimici, gli ultimi iatrochimici – o piuttosto quella parte di essi, che ritenevano avere la chimica un campo d'azione più esteso di quello di semplice ausiliaria della medicina – compresero che la concezione dei *tria prima*, quali erano intesi da Paracelso e dai suoi seguaci, non era atta ad essere generalizzata e trasformata in teoria chimica. Becher, pur restando attaccato alla concezione delle tre sostanze prime che compongono tutte le specie di materia, mutò le qualità ad esse attribuite fino allora. Secondo la nuova teoria da lui emessa, ogni materia era composta di tre sostanze o principii: uno mercuriale, uno vitreo e uno combustibile, in proporzioni variabili secondo la natura di ogni singola specie di materia. Quando si bruciava un corpo o si calcinava un metallo,

la sostanza combustibile – da Becher chiamata *terra pinguis* – ne sfuggiva.

Questo tentativo, di collegare i fenomeni di combustione e di calcinazione coi fenomeni generali della chimica, venne ulteriormente sviluppato da Stahl, che da ultimo ne fece una teoria; la quale parve del tutto soddisfacente, finchè non si tentò di dimostrarne la validità ricorrendo alla bilancia.

**Giorgio Ernesto Stahl** sviluppò la concezione di Becher facendone la teoria del *flogisto* (φλογιστός, bruciato), e creando per tal modo un principio generale che primo fece della chimica una scienza. Nato ad Anspach nel 1660, egli fu nominato professore di medicina e chimica ad Halle nel 1693, medico del Re di Prussia nel 1716, e morì a Berlino nel 1734.

Scarso o nullo è il contributo ch'egli portò alla chimica pratica; e il suo nome non è associato ad alcun nuovo fatto o scoperta. Egli si rese utile alla scienza col temporaneo successo, che riportò nell'aggruppare i fenomeni chimici e nello spiegarli con coerenza, mediante un'ipotesi comprensiva.

La teoria del flogisto fu in origine divulgata come una teoria della combustione; secondo essa, corpi come il carbon fossile, il carbone vegetale, il legno, l'olio, il grasso, ecc., ardevano perchè contenevano un principio combustibile, che s'ammetteva fosse una sostanza di natura materiale e di carattere uniforme, chiamata flogisto. Tutti i corpi combustibili dovevano perciò esser considerati come composti, in cui entrava quale componente

il flogisto: la loro varia natura dipendeva in parte dalla proporzione di flogisto in essi contenuta, e in parte dalla natura e quantità degli altri componenti. Un corpo, bruciando, si separava dal suo flogisto; e tutti i fenomeni della combustione – fiamma, calore e luce – erano causati dalla violenza con cui tale sostanza veniva espulsa. Certi metalli – come, ad es., lo zinco – potevano essere indotti a bruciare, e producevano così delle sostanze terrose, ora bianche, ora variamente colorate; queste venivano chiamate *calci*, perchè in generale d'aspetto simile alla calce. Altri metalli, come il piombo e il mercurio, non sembravano bruciare; ma scaldati perdevano gradatamente l'aspetto metallico e si mutavano anch'essi in *calci*. Quest'operazione era detta calcinazione.

Nell'atto dell'arsione o della calcinazione veniva espulso il flogisto. Per conseguenza, i metalli essenzialmente erano corpi composti, formati da flogisto e da una calce, la cui natura determinava il loro carattere particolare. Aggiungendo flogisto ad una calce, si rigenerava il metallo. Così, scaldando la calce di zinco o di piombo con carbon fossile, o vegetale, o con legno, si formava di nuovo dello zinco o del piombo metallico. Quando una candela ardeva, il suo flogisto si spandeva nell'aria; in una quantità limitata di aria la combustione cessava perchè l'aria diveniva satura di flogisto.

Sempre secondo questa dottrina, la respirazione è una sorta di combustione da cui è mantenuta al corpo una temperatura costante; essa consiste semplicemente nel trapasso del flogisto dal corpo all'aria. Se tentiamo di re-

spirare in uno spazio ristretto, l'aria finisce per saturarsi di flogisto, e la respirazione s'arresta. I varii fenomeni chimici sono in egual modo da attribuire all'entrata od all'uscita di flogisto. Il colore di una sostanza è in connessione con la quantità di flogisto ch'essa contiene. Così, quando si riscalda del piombo, esso produce una sostanza gialla (litargirio); scaldandolo ancora, produce una sostanza rossa (minio); tali differenze di colore dipendono dalla diversa quantità di flogisto espulso.

La dottrina del flogisto fu abbracciata da quasi tutti i compatrioti e contemporanei di Stahl, principalmente da Marggraf, Neumann, Eller e Pott. Essa si diffuse in Svezia, dove fu accettata da Bergman e Scheele; in Francia, dove fu insegnata da Duhamel, Rouelle e Macquer; e nella Gran Bretagna, dove i suoi più influenti sostenitori furono Priestley e Cavendish. Continuò ad essere la fede ortodossa, finchè nell'ultimo venticinquennio del secolo XVIII, dopo la scoperta dell'ossigeno, cadde per opera del Lavoisier.

Durante il dominio del flogisto la chimica fece molti notevoli progressi; non però in grazia di esso, ma piuttosto a suo dispetto. È un fatto, che prima del tempo del Lavoisier poche indagini, per non dir nessuna, si fecero con l'espressa intenzione di saggiare tale principio e di stabilirne la sufficienza. Quando si osservava qualche nuovo fenomeno, si tentava senza dubbio di spiegarlo con l'aiuto di tale principio, spesso senza ottenere un risultato soddisfacente. È vero, che anche ai tempi di Stahl si conoscevano dei fatti, ch'era difficile o impossibile

di conciliare con la sua dottrina; ma o si fingeva d'ignorarli, o se ne travisava a forza di spiegazioni il vero senso. Benchè adunque i progressi di cui parliamo non avessero niente che vedere col flogisto, sarà tuttavia conveniente trattare qui dei più importanti fra essi, in quanto si effettuarono appunto durante il periodo flogistico.

Ad eccezione di Marggraf, i contemporanei tedeschi di Stahl contribuirono alla scienza chimica con pochi fatti di primaria importanza. **Pott**, nato ad Halberstadt nel 1692 e nominato professore di chimica a Berlino nel 1737, è ricordato principalmente per la sua opera sulla porcellana, di cui fu il primo a mettere in chiaro la natura chimica e il modo di formazione. **Marggraf**, nato a Berlino nel 1709, fu uno dei migliori analisti del suo tempo. Fu il primo a far chiara distinzione fra la calce e l'allumina, e uno dei primi a rilevare che l'alcali vegetale (potassa) differiva dall'alcali minerale (soda). Dimostrò inoltre che il gesso, lo spato pesante e il solfato di potassio avevano composizione analoga. Indicò chiaramente il rapporto fra l'acido fosforico e il fosforo, descrisse un certo numero di metodi di preparazione di quest'acido, e spiegò l'origine dell'acido fosforico contenuto nell'orina.

Il più notevole fra i chimici svedesi di questo periodo fu Scheele.

**Carlo Guglielmo Scheele** nacque nel 1742 a Stralsund. In età di 14 anni fu messo come apprendista presso un farmacista a Gothenburg, e cominciò lo studio

della chimica sperimentale, che poi proseguì facendo il farmacista a Malmö, Stoccolma, Upsala, e da ultimo a Köping sul lago Malar, dove morì nel 1786, in età di 43 anni. Malgrado la relativa brevità del periodo della sua attività scientifica, egli divenne nel campo della chimica il più grande scopritore del suo tempo.

Fu il primo ad isolare il cloro, e a determinare l'individualità chimica del manganese e della barite. Indipendentemente dalle ricerche di altri scoprì l'ossigeno, l'ammoniaca e l'acido cloridrico; fra gli acidi minerali scoprì pure il fluoridrico, il nitroso-solfonico, il molibdico, il tungstico e l'acido arsenico; fra gli acidi organici il lattico, il gallico, il pirogallico, l'ossalico, il citrico, il tartarico, il malico, il mucico e l'urico. Isolò la glicerina e il lattosio (zucchero di latte)<sup>27</sup>; determinò la natura del sale microcosmico (fosfato di ammonio e di sodio), del borace e dell'azzurro di Prussia, e preparò l'acido cianidrico. Dimostrò che la grafite è una forma di carbonio. Scoprì la natura chimica dell'idrogeno solforato e dell'idrogeno arsenicale, il composto di rame e arsenico noto sotto il nome di *verde di Scheele*. Inventò nuovi processi per preparare l'etere, il composto di antimonio detto polvere di algaroth, il fosforo, il calomelano e la *magnesia alba*. Preparò per il primo il solfato ferroso ammonito; mostrò come il ferro con l'analisi potesse essere separato dal manganese; e descrisse il metodo di separare i silicati minerali

---

<sup>27</sup> Lo zucchero di latte era già stato descritto da F. Bartoletti (1581-1630) che fu professore a Bologna. (R. P.).

mediante fusione con carbonati alcalini. Scarsi e senza importanza furono i contributi di Scheele alla teoria chimica, ma come scopritore egli occupò un posto eminente.

Dei flogistiani francesi, lo spazio ci consente solo di menzionare Duhamel e Macquer.

**Enrico Luigi Dahamel du Monceau** nacque a Parigi nel 1700. Fa uno dei primi a fare degli esperimenti sull'ossificazione, ed a scoprire la differenza fra potassa e soda.

**Pietro Giuseppe Macquer**, nato anch'egli a Parigi nel 1718, investigò la natura dell'azzurro di Prussia (scoperto dal berlinese Diesbach nel 1710), lavorò su platino, scrisse uno dei migliori libri di testo del suo tempo, un dizionario di chimica e fu un'autorità nel campo della chimica tintoria.

I più notevoli cultori della chimica nella Gran Bretagna furono, oltre quelli già menzionati, Black, Priestley e Cavendish.

**Giuseppe Black** nacque nel 1728 a Bordeaux, dove suo padre esercitava il commercio dei vini. Studiò all'Università di Glasgow, e di essa divenne professore di chimica nel 1756. Nel 1766 fu trasferito alla cattedra di chimica dell'Università d'Edimburgo e morì nel 1799. Il Black pubblicò solo tre memorie, la più importante delle quali è intitolata *Experiments upon Magnesia Alba, Quicklime, and other Alkaline Substances* (Esperimenti sulla magnesia alba, sulla calce viva e su altre sostanze alcaline). Dimostrò che la magnesia alba è

una terra speciale, diversa nelle proprietà dalla calce; che la calce è una terra pura, mentre la pietra da calce (calcare) è carbonato di calce; che anche la magnesia può combinarsi coll'acido carbonico, e spiegò che la differenza fra l'alcali dolce e l'alcali caustico consiste nel contenere il primo dell'acido carbonico, mentre il secondo non ne contiene. Spiegò inoltre, come la calce abbia il potere di mutar l'alcali dolce in alcali caustico. Adesso questi son fatti elementari e ben noti; ma nel 1755 la scoperta di essi suscitò un grande interesse, e fece epoca nella storia della chimica.

Il nome del Black è associato alla scoperta del calore di fusione e del calore specifico; egli fece le prime determinazioni della quantità di calore richiesta per convertire il ghiaccio in acqua.

**Giuseppe Priestley**, figlio d'un sarto, nacque nel 1733 a Fieldhead presso Leeds. A sette anni, essendogli morta la madre, fu accolto da sua zia, e avviato a divenire pastore non conformista; ma fu da ultimo unitario. Fu dapprima attratto verso la scienza dallo studio dell'elettricità, di cui egli compilò una storia. A Leeds, dov'era capo della Mill Hill Congregation (1767), rivolsse la sua attenzione alla chimica, principalmente perchè abitava presso una fabbrica di birra, e aveva così modo di procurarsi grandi quantità d'anidride carbonica, della quale studiò accuratamente le proprietà. Lasciò per un certo tempo lo stato ecclesiastico, per assumere il posto di bibliotecario e compagno di studi presso lord Shelburne, col quale



rimase sette anni (1773-1780). Durante questo periodo, egli s'occupò assiduamente di ricerche chimiche e scoprì un gran numero di corpi aeriformi, cioè l'ossido nitrico, l'acido cloridrico, l'anidride solforosa, il fluoruro di silicio, l'ammoniaca, l'ossido nitroso e, più importante di tutti dal punto di vista della teoria chimica, l'ossigeno. L'opera sua diede un notevole impulso allo studio della chimica pneumatica, ed influì molto ad estendere la scienza chimica ed a condurre altri studiosi a sviluppare la teoria chimica. Il più importante suo contributo alla scienza è racchiuso nell'opera *Experiments and Observations on different Kinds of Air* (Esperimenti ed osservazioni su diverse specie d'aria), la quale non solo dà notizia dei metodi con cui egli isolò i gas da lui scoperti, ma descrive un gran numero d'osservazioni incidentali; come l'azione dei vegetali sull'aria respirata, dimostrando come le parti verdi delle piante abbiano il potere di decomporre in presenza della luce solare l'anidride carbonica e di restituire l'ossigeno all'atmosfera. Egli fu infatti uno dei primissimi a ricercare l'azione specifica degli animali e delle piante sull'aria atmosferica, e a dimostrare come tale azione mantenga all'aria la sua purezza e la sua composizione costante. Egli iniziò l'arte dell'eudiometria (analisi dei gas), e fu il primo a stabilire non esser l'aria un corpo semplice come immaginavano gli antichi. A lui è da attribuire l'invenzione dell'acqua di seltz, ch'egli preparò come rimedio contro lo scorbuto; e il suo nome è associato al cosiddetto *bagno pneumatico*, apparato

abbastanza semplice, che gli rese tuttavia grandissimi servizi nelle sue ricerche.

Dopo aver lasciato lord Shelburne, Priestley ritornò a Birmingham e riprese il suo ministero spirituale. Le sue opinioni religiose e politiche lo resero invisio al partito della Chiesa e dello Stato, e durante i tumulti del 1791 la sua casa fu saccheggiata, i suoi libri ed apparecchi furono distrutti, e la sua vita stessa si trovò in pericolo. Da ultimo egli emigrò in America e si stabilì a Northumberland, dove morì il 6 febbraio 1804, nel suo settantunesimo anno.

**Enrico Cavendish** nacque a Nizza nel 1731 e morì a Londra nel 1810. Fu un fisico nel più ampio senso della parola, e s'occupò volta a volta di quasi tutti i rami della scienza fisica. Fu un abile astronomo e un eccellente matematico, e uno dei primissimi ad occuparsi del calore specifico, a perfezionare il termometro e i metodi d'osservazione termometrica. Determinò inoltre la densità media della terra. Fece accurate osservazioni sulle proprietà dell'anidride carbonica e dell'idrogeno; perfezionò grandemente i metodi eudiometrici, e fu il primo a stabilire l'effettiva uniformità di composizione dell'aria atmosferica. La sua più grande scoperta fu però la determinazione della *composizione dell'acqua*; colla quale dimostrò non esser l'acqua una sostanza semplice od elementare, come supponevano gli antichi, bensì un composto d'idrogeno e ossigeno. In certune delle sue esperienze egli trovò che l'acqua ottenuta mediante la combinazione dell'ossigeno coll'idrogeno aveva sapore

acido; e la ricerca della causa di tale acidità lo guidò alla scoperta della *composizione dell'acido nitrico*. Fu il primo a fare un'analisi veramente accurata d'un'acqua naturale, e a spiegare la cosiddetta *durezza o crudezza dell'acqua*.

Si può dire, che il flogisto dominò nella chimica per tre quarti del secolo XVIII. Benchè fosse una concezione fondamentale falsa e di poca utilità per l'interpretazione vera dei fenomeni chimici, non si può asserire tuttavia che abbia realmente ritardato le ricerche chimiche. Si continuò a lavorare e ad accumulare dei fatti senza ispirarsi a tale teoria, e per lo più senza lasciarsi da essa menomamente influenzare. Anche il Priestley, che forse fu uno dei più conservatori fra i seguaci di Stahl, pure non ebbe per il dogma di lui che una compiacente tolleranza; e dalle sue incoerenze appare manifesto ch'egli fu più d'una volta sul punto di rinnegarlo. D'una cosa egli era quasi convinto, ed è che Stahl avesse preso un grande abbaglio nella sua concezione della reale natura del flogisto. Forse il danno più notevole arrecato dal flogista alla chimica fu quello di aver ritardato il generale riconoscimento delle vedute di Boyle intorno alla natura degli elementi. Gli alchimisti, convien ricordarlo, consideravano i metalli come essenzialmente composti; Boyle invece propendeva a credere che fossero semplici. Becher, Stahl e i loro seguaci, fino all'ultimo quarto del secolo XVIII, li considerarono pure come composti, dei quali il flogisto era un componente. D'altra parte certe sostanze che noi ora sappiamo esser com-

poste, come le calci, gli acidi e la stessa acqua, dai seguaci del flogisto eran ritenute sostanze semplici.

La scoperta, fatta nel 1774, dell'ossigeno – l'aria deflogisticata del Priestley – e il riconoscimento della parte ch'esso ha nei fenomeni, che il flogisto veniva invocato a spiegare, segna nella storia della chimica il termine d'un'èra e il principio di un'altra. Prima di parlare di quest'era nuova, sarà opportuno fare un po' d'inventario della reale condizione delle conoscenze chimiche alla fine del periodo flogistico, e mostrare quali progressi si fossero fatti nella chimica pura ed applicata durante quel periodo.

Durante il secolo XVIII si acquistò una più profonda conoscenza delle operazioni di quella forma d'energia di cui principalmente s'occupa la chimica; e le vedute concernenti l'affinità chimica e le sue cause incominciarono ad assumere un aspetto più definito, soprattutto grazie ai lavori di Boerhaave, Bergman, Geoffroy e Rouelle. Si riconobbe chiaramente, che le numerose sostanze comprese sotto il nome di "sali" erano composte, e risultanti dall'unione di due costituenti opposti e in certo senso antagonistici; genericamente classificati nelle due categorie degli acidi e delle basi.

Dal lato pratico la chimica fece progressi considerevoli, soprattutto nell'*analisi* – termine usato dapprima dal Boyle. Dapprima fu qualitativa; ma, grazie ai lavori del Boyle, di Hoffmann, Marggraf, Scheele, Bergman, Gahn e Cronstedt, certe reazioni e reagenti vennero ad essere sistematicamente applicati al

riconoscimento delle sostanze chimiche, e la precisione con cui tali reagenti venivano usati condusse alla scoperta di elementi fino allora sconosciuti. I primi inizi dell'analisi quantitativa risalgono ad un'epoca ancor anteriore a Boyle; ma i principii di essa vennero da lui grandemente sviluppati, e ulteriormente estesi da Homberg, Marggraf e Bergman. Marggraf determinò accuratamente la quantità di cloruro d'argento ottenuta aggiungendo del sal comune ad una soluzione d'un peso noto di nitrato di argento; e Bergman fu il primo a rilevare, che si poteva fare una conveniente valutazione delle sostanze, pesandole sotto forma di composti opportunamente preparati, e che si ammettevano implicitamente di composizione uniforme e costante. Il Cavendish pose i fondamenti di un accurato sistema d'analisi dei gas; e svariati apparecchi fisici vennero messi al servizio della chimica.

Agli elementi conosciuti (benchè non riconosciuti come tali) prima del tempo di Boyle, s'aggiunsero il fosforo (Brand, 1669), il nitrogeno o azoto (Rutherford), il cloro (Scheele, 1774), il manganese (Gahn, 1774), il cobalto (Brandt, 1733), il nichelio (Cronstedt, 1751) e il platino (Watson, 1750). Scheele scoprì la barite, e Crawford la stronziana. L'acido fosforico fu scoperto dal Boyle, e la sua vera natura venne determinata da Marggraf; Cavendish fu il primo a far conoscere la composizione dell'acido nitrico. Come già s'è detto, Scheele isolò pel primo gli acidi molibdico e tungstico, e determinò l'esistenza d'un buon numero d'acidi

organici (pag. 103). Ad altre scoperte abbiamo già accennato, per es. a quella della vera natura della pietra da calce e della *magnesia alba*, e dei loro rispettivi rapporti con la calce e la magnesia, per opera del Black; a quella di molte sostanze gassose, per opera del Priestley; e a quella, dovuta al Cavendish, della natura composta dell'acqua.

Anche la chimica tecnica si sviluppò grandemente nel secolo XVIII, grazie agli sforzi di Gahn, Marggraf, Duhamel, Reaumur, Macquer, Kunkel ed Hellot: a questo periodo risalgono molti importanti processi industriali, come la fabbricazione dell'acido solforico, iniziata da Ward a Richmond e continuata poi da Roebuck a Birmingham; e il processo Leblanc di trasformazione del sal comune in soda (1808).

Amicissimo del Priestley, e come lui credente nel flogisto, fu il nostro Felice Fontana, "il celebre naturalista, che insieme a Scheele, Priestley e Lavoisier è stato il chimico, che ha più contribuito, nella seconda metà del secolo XVIII, alla conoscenza delle varie arie" (Guareschi).

Nacque a Pomarolo presso Rovereto nel 1730 e morì nel 1805 a Firenze, dove fondò e diresse il celebre Museo di Fisica e Storia Naturale, e fu presidente dell'Accademia del Cimento, risorta a nuova e brevissima vita. Soffrì persecuzioni per i suoi sentimenti liberali, e fu sepolto a Santa Croce vicino al Galilei ed al Viviani.

Fece una lunga serie di ricerche sull'ossido di azoto (NO), e dimostrò che insieme all'ossigeno esso dava i vapori rossi di ipoazotide e poi, con aggiunta di acqua, acido nitrico. Si servì di

quelle reazioni per l'analisi dell'aria, mediante l'endiometro di sua invenzione. Analizzata l'aria di molti luoghi, fino a quelle di Parigi e di Londra, dimostrò per il primo (cfr. pagina 107), la composizione costante dell'aria, della quale trattò a lungo in una lettera al Priestley (*Phil. Trans.* 1779). Prima del Lavoisier ottenne l'ossigeno dal precipitato per sè ricavato dalla reazione fra l'acido nitrico e il mercurio; come pure l'ottenne dal salnitro e dalle reazioni fra l'acido solforico e varie sostanze. Scoprì il gas d'acqua, la varia solubilità dei gas nell'acqua, e l'assorbimento dei gas da parte del carbone, nonchè le reazioni che ne seguono. Fece una lunghissima serie di reazioni in vasi suggellati, per dimostrare che non vi era stata variazione alcuna di peso. Di altre importanti ricerche del Fontana sopra gli studi chimici di quei tempi, lo spazio non ci consente di trattare.

Appartengono a quest'epoca Jacopo Bartolommeo Beccari (1682-1766), che fu il primo professore di chimica in Italia ed insegnò a Bologna. Fece le prime importanti ricerche sulla fosforescenza sviluppata nei corpi dal calore e dalla luce, che dimostrò alterare la superficie dei corpi, e talvolta la massa intera in modo permanente. Studiò l'azione della luce sul cloruro d'argento; scoprì l'amido e il glutine sulla farina di frumento. Vincenzo Menghini (1705-1759) dimostrò che il ferro viene fissato dai globuli rossi dei mammiferi. Angelo Saluzzo (1734-1810), studiò i gas prodotti dall'accensione della polvere e fu il vero inventore dell'apparecchio conosciuto col nome di Woulfe. (R. P.).

## CAPITOLO VIII.

**Lavoisier e la rivoluzione chimica.**

Abbiamo visto come, durante il sollevamento politico avvenuto in Inghilterra verso la metà del secolo XVII, la chimica s'incamminasse per una nuova via. Orbene, un nuovo slancio e un nuovo indirizzo essa prese poi durante il cataclisma politico, che sconvolse la Francia ed atterri l'Europa verso la fine del secolo XVIII. Istigatore e capo di questa seconda rivoluzione nella chimica fu Lavoisier, uno degli uomini più ragguardevoli di quel tempo, e vittima anch'egli del furore politico del suo popolo.

**Antonio Lorenzo Lavoisier** nacque a Parigi nel 1743. Al Jardin du Roi egli subì l'influenza del Rouelle, uno dei migliori insegnanti di quel tempo, il quale lo avviò da ultimo alla carriera del chimico. Nel 1765 egli inviò all'Accademia la sua prima memoria sul gesso, che è degna di nota perchè dà per la prima volta la vera spiegazione della "presa" del gesso di Parigi, e il motivo per cui il gesso troppo cotto non s'idrata più. Tre anni dopo divenne membro della *Ferme-générale*, una compagnia di finanzieri a cui lo Stato concedeva, per una somma annuale prestabilita, il diritto di esigere le tasse indirette del paese. Fu questa sua qualità, che lo



condusse sul patibolo durante la rivoluzione del 1794. Come Stahl, anche Lavoisier non scoperse alcuna nuova sostanza; ma, al pari di Stahl creò un'epoca nuova, distruggendo il sistema filosofico che lo Stahl aveva fondato.

Si suol dire che l'eccezione conferma la regola; ma la storia della scienza può offrirci molti esempi in cui la regola è stata dall'eccezione distrutta. Piccoli fatti hanno ucciso grandi teorie, precisamente come un ciottolo ha ucciso un gigante. Durante il regno del flogisto fatti di tal genere non erano ignoti, almeno a qualcuno dei meglio informati fra i seguaci di Stahl.

Parecchi degli alchimisti avevano scoperto che nella calcinazione un metallo non perde, ma anzi acquista di peso; questo era noto già fin dal secolo XVI, ed era stato rilevato dal Cardano e da Libavius. Sulzbach lo dimostrò pel mercurio, Boyle per lo stagno, e Rey pel piombo. Inoltre, coll'estendersi delle conoscenze, divenne certo che la concezione originale di Stahl, secondo cui il principio della combustione era una sostanza ponderabile – ch'egli col Becher immaginava esser di natura terrosa – era insostenibile. Gli ultimi sostenitori del flogisto furono propensi a considerarlo come probabilmente identico all'idrogeno. Ma anche l'idrogeno ha un peso, e i fatti sembravano richiedere che il flogisto, se pure esisteva, dovesse esser privo di peso.

Verso la seconda metà del secolo XVIII, si cominciò ad avere una più chiara visione dei rapporti dell'aria atmosferica coi fenomeni della combustione e della

calcinazione; vennero rimessi in luce molti fatti quasi dimenticati, riguardanti questi fenomeni, e a poco a poco divennero sempre più manifeste le contraddizioni e l'insufficienza del dogma flogistico. Tre sono i fatti cardinali che cospirarono ad abbattere tale dogma: l'isolamento dell'ossigeno per opera di Priestley; la scoperta pure da lui fatta della natura dell'aria atmosferica, e dell'esserne l'ossigeno un componente; e infine, la scoperta fatta dal Cavendish che l'acqua è un composto, e che i suoi componenti sono l'ossigeno e l'idrogeno. Il primo ad afferrare chiaramente il significato di questi fatti fu il Lavoisier; e a lui dobbiamo la vera interpretazione di essi. Con ragionamenti ed esperienze egli dimostrò in modo definitivo, che tutti gli ordinari fenomeni di combustione sono altrettanti casi di combinazione dell'ossigeno dell'aria con la sostanza combustibile; che la calcinazione è un processo di combinazione dell'ossigeno dell'aria col metallo, il quale cresce di peso per l'ossigeno che con esso si è combinato; che l'acqua non è un corpo semplice, ma è formata dall'unione di determinati pesi d'ossigeno e idrogeno. Il ragionamento di Lavoisier era così valido e l'evidenza dei suoi esperimenti così piena, che in Francia le sue vedute a poco a poco incontrarono sempre più favore. Così il mito del flogisto cadde in discredito. Una piccola accolta di chimici francesi – Berthollet, Fourcroy, Guyton de Morveau – ispirati dal Lavoisier, si misero all'opera a rimodellare il sistema della chimica ed a

rifonderne la nomenclatura in modo da eliminarne ogni allusione al flogisto. I nomi *ossigeno*, *idrogeno*, *nitrogeno*, corrispondenti rispettivamente all'*aria deflogisticata*, al *flogisto* e all'*aria flogisticata* del Priestley, vennero appunto coniatì dalla nuova scuola francese. Per qualche tempo, il *principio ossigeno* fu da questa scuola considerato quasi con lo stesso occhio con cui Stahl e i suoi seguaci consideravano il flogisto: non s'era fatto che cambiar feticcio. Si rinnegava il principio combustibile – flogisto – per il principio acidificante – ossigeno; ossia, la nuova chimica s'accentrò attorno all'ossigeno, appunto come la vecchia s'era accentrata attorno al flogisto.

Le vedute della scuola francese non vennero subito accolte in Germania (sede della scuola del flogisto) e neppure in Isvezia e in Inghilterra; è possibile che ciò fosse dovuto a pregiudizi nazionali. Lo spirito della rivoluzione, fosse pur soltanto di una rivoluzione intellettuale, non s'era esteso a tali paesi. Priestley, Cavendish e Scheele non poterono indursi ad accettare la nuova dottrina; vi s'indusse tuttavia Black, che ne insegnò i principii a Edimburgo, e prima della fine di quel secolo essa aveva assolutamente soppiantato il flogisto in Inghilterra. Parecchi fra coloro che, come il Kirvan, avevano fatto energica opposizione alla nuova teoria, finirono col diventarne entusiastici seguaci.

In Germania essa s'introdusse principalmente grazie all'influenza di Klaproth.

A Lavoisier dobbiamo inoltre il riconoscimento del principio che forma la base della scienza chimica; il principio della conservazione della materia. Lavoisier non fu il primo ad introdurre nella chimica l'uso della bilancia, e propriamente la chimica quantitativa non fu creazione sua: infatti Boyle, Black e Cavendish lo precedettero nel riconoscere l'importanza dello studio dei rapporti quantitativi delle sostanze. Tuttavia, nessuno prima di lui formulò con tanta chiarezza la dottrina dell'indistruttibilità della materia; e fu principalmente in seguito ai suoi insegnamenti, che la bilancia venne ad esser riconosciuta indispensabile nelle ricerche chimiche. Malgrado la sua morte prematura, egli riuscì ad imprimere alla scienza la fisionomia generale, che la caratterizza ancora oggi.

Il Lavoisier fu uno degli uomini più cospicui del suo tempo, e i suoi meriti di filosofo vennero riconosciuti in tutta Europa. Invero non è esagerazione il dire, che quando morì era la figura dominante nel mondo chimico del secolo XVIII. Oltre alla sua qualità di membro della *Ferme générale*, egli ebbe dal Turgot quella di agente della *Régie des Poudres*; ed in tale qualità introdusse dei perfezionamenti nella fabbricazione e nel raffinamento del salnitro, e accrebbe grandemente le proprietà balistiche della polvere da schioppo. Divenne segretario del Comitato dell'Agricoltura e stese relazioni sulla coltura del lino e della patata e sulla concimazione del frumento con la calce; preparò uno schema per l'istituzione di poderi sperimentali e per l'acquisto e la

distribuzione di attrezzi agricoli. Introdusse nel Blesois la coltivazione della barbabietola, e migliorò la razza delle pecore, importando montoni e pecore dalla Spagna. Fu successivamente membro dell'Assemblea dell'Orleanese, deputato supplente agli Stati Generali e del Comune di Parigi. Nel 1791 fu nominato segretario e tesoriere della famosa Commissione dei Pesi e Misure, che ci diede il sistema internazionale noto sotto il nome di sistema metrico, teoricamente fondato sopra un'unità naturale, ed ora adottato da quasi tutti i paesi civili. Di questa Commissione egli non fu soltanto l'amministratore; ma contribuì a creare la nomenclatura del sistema, e diresse la determinazione delle costanti fisiche su cui s'appoggiavano le misure, e specialmente quella del peso dell'unità di massa. Infine egli fu tesoriere dell'Accademia Francese fino all'anno 1793, in cui essa fu soppressa dalla Convenzione; la quale poco tempo dopo ordinò l'arresto di Lavoisier e d'altri tra i *Fermiers-généraux*, ventotto in tutto. Essi furono condannati ad esser giustiziati entro le ventiquattr'ore, e le loro proprietà vennero confiscate. Il Coffinahl, che pronunciò la sentenza, dichiarò testualmente: "*La république n'a pas besoin de savants*". Così morì, a cinquantun'anno, il creatore della chimica moderna, vittima dell'insensato furore degli "Amici del popolo". La sua rettitudine, i suoi pubblici servizi, l'integrità della sua vita privata, il lustro della sua opera scientifica – tutto questo non contò nulla. Come disse Lagrange a Delambre, «è bastato un momento per abbatter questa

testa; ma a farne un'altra compagna non basterebbero cent'anni".

Tra gli uomini che collaborarono col Lavoisier, alla creazione del cosiddetto periodo della chimica antiflogistica, il più eminente fu il Berthollet.

**Claudio Luigi Berthollet** nacque in Savoia nel 1748 e dopo aver studiato medicina, divenne medico del duca d'Orléans. Dedicatosi alla chimica, nel 1781 fu nominato membro dell'Accademia, e poi commissario governativo e direttore dei Gobelins, cioè del principale stabilimento tintorio della Francia. Benchè in complesso fosse d'accordo col Lavoisier, non aderì mai del tutto all'idea che tutti gli acidi contenessero ossigeno. Scoprì il potere imbiancante del cloro, preparò il clorato potassico, e fece delle ricerche intorno all'acido prussico e all'argento fulminante.

Nella sua *Statique Chimique*, pubblicata nel 1803, egli combattè le vedute parziali e imperfette di Bergman e di Geoffroy riguardo all'azione dell'affinità chimica, e dimostrò che il risultato di una trasformazione chimica è modificato dalle proporzioni relative delle sostanze messe a reagire, e dalle condizioni fisiche – temperatura, pressione, ecc. – in cui essa avviene. Fu uno dei primi a richiamar l'attenzione su quella classe di fenomeni, che oggi son noti sotto il nome di reazioni reversibili, citando numerosi esempi in cui esse avvengono. Egli spinse le sue conclusioni tanto oltre da indursi a dubitare, che le combinazioni chimiche avvenissero secondo proporzioni fisse e definite e le sue

vedute suscitarono un memorabile dibattito fra lui e Proust, dibattito che finì con la vittoria di quest'ultimo.

Il Berthollet godette ai suoi tempi una grande riputazione, ed ebbe una parte notevole nella storia politica del suo paese. Se la Francia non ebbe la peggio, in quel periodo critico in cui era attorniata da truppe nemiche e aveva i porti bloccati dalla flotta inglese, lo dovette in gran parte allo zelo, alla sagacia ed all'abilità che Berthollet dedicò a sviluppare le risorse interne del paese. Quando la Francia cadde in potere del Comitato di Salute Pubblica, la vita di lui fu più d'una volta in pericolo; ma la sua onestà, la sua sincerità e il suo coraggio impressionarono anche il Robespierre, ed egli scampò ai pericoli del Terrore. Fu amico intimo di Napoleone, e lo accompagnò in Egitto come membro dell'Istituto. Morì ad Arcueil nel 1822.

Il Davy, che andò a visitarlo nella sua villa nel 1813, scrive di lui:

"Il Berthollet era un uomo amabilissimo; anche quando divenne l'amico di Napoleone, si conservò sempre buono, conciliante, modesto, generoso e sincero; nessun'aria e molto garbo. Inferiore senza dubbio al Laplace nella potenza dell'intelletto, lo superava nelle qualità morali. Il Berthollet non aveva l'apparenza d'un uomo di genio; mentre non si poteva guardare la fisionomia del Laplace senza restar convinti ch'egli era un uomo veramente straordinario".

Altri uomini notevoli di questo periodo furono Fourcroy, Vauquelin, Klaproth e Proust.

**Antonio Francesco Fourcroy**, figlio d'un farmacista, nacque a Parigi nel 1755, e iniziò la sua carriera come autore drammatico. Dopo, per consiglio di Vicq-d'Azir, l'anatomico, si volse alla medicina e nel 1784 ottenne, grazie all'influenza del Buffon, la cattedra di chimica al Jardin du Roi, prima occupata dal Macquer. Fu un ottimo insegnante, chiaro, ordinato e metodico: aveva difatti un talento oratorio, e lo coltivò assiduamente, diventando uno dei conferenzieri più popolari di Francia. Ambizioso e schiavo dei tempi, s'invischiò nella politica turbolenta di quel periodo, e dopo una carriera travagliata morì deluso e pieno d'amarozze nel cinquantaquattresimo anno d'età. Si rese benemerito della scienza, principalmente con le sue opere, *Système des Connaissances Chimiques*, e *Philosophie Chimique*; le quali, non meno delle sue pubbliche conferenze, contribuirono assai a render popolari in Francia le dottrine di Lavoisier.

**Luigi Nicola Vauquelin**, figlio d'un contadino normanno, nacque nel 1763, e da ragazzo fu messo come aiutante presso un farmacista di Rouen. Nel 1780 andò a Parigi, ed entrò nel laboratorio del Fourcroy: molti dei lavori sperimentali pubblicati sotto il nome di quest'ultimo furono in realtà opera del Vauquelin. Nel 1791 fu eletto membro dell'Accademia, poi professore di chimica alla Scuola mineraria, saggiaiore alla Zecca, e infine professore di chimica al Jardin des Plantes. Alla morte del Fourcroy fu nominato professore di chimica della Facoltà medica di Parigi. Il Vauquelin non fu un



teorico, ma in compenso un eccellente chimico pratico, uno dei migliori analisti di quel periodo. Fece un gran numero d'analisi di minerali, più particolarmente per Haüy, il cristallografo. Scopri l'elemento *cromo* (1797) nel cromato di piombo della Siberia. Fu altresì il primo a far conoscere l'esistenza del *glucinio* nel berillo (doppio silicato di alluminio e di berillio, come lo smeraldo). Descrisse un metodo per separare i metalli del gruppo del platino e lavorò attorno all'*iridio* e all'*osmio*. Fece ricerche sugl'*iposolfiti*, sui *cianati* e sui *malati*. Scopri la presenza d'*acido benzoico* nell'orina degli animali; col Robiquet fu il primo ad isolare l'*asparagina*; col Buniva, l'*acido allantoico*; e col Bouillon de la Grange, l'*acido canforico*. Il Vauquelin visse tutto per la scienza e non s'interessò d'altro che del suo laboratorio. Fu messo a riposo nel 1822 e morì a St-André d'Héberlot, suo paese natale, in età di 66 anni.

**Martino Enrico Klaproth**, nato nel 1743 a Wernigerode, nell'Harz, al pari del Vauquelin cominciò la sua vita come apprendista in una farmacia di Quedlinburg. Passò poi ad Hannover e, da ultimo, a Berlino, dove studiò sotto Potter e Marggraf, ed entrò nella farmacia di Valentino Rose, padre dell'insigne chimico Enrico Rose e del mineralogo Gustavo Rose. Nel 1788 fu nominato membro dell'Accademia di Berlino e, nel 1809, quando venne fondata l'Università di Berlino vi fu nominato professore di chimica. Come già s'è detto, egli fu in Germania il primo chimico di valore che adottasse la teoria antiflogistica; fu celebre

soprattutto come analista. Scoprì il *tellurio*, analizzò la *blenda picea* e l'*uranite*, e fece per primo conoscere l'esistenza dell'*uranio* (1789), dello *zirconio* e del *cerio*, ch'egli chiamò, "ochroita". Analizzò il *corindone* e fu scopritore del *titanio* e del *glucinio*, da lui chiamato *berillio*. Fece un gran numero d'analisi di minerali; ad es. di leucite, crisoberillo, giacinto, granito, olivina, wolframite, malachite, piromorfite, ecc. Continuò a lavorare attivamente fino alla sua morte, avvenuta nel suo settantaquattresimo anno d'età.

La chimica analitica deve molto al Klaproth: egli portò l'accuratezza delle operazioni ad un grado prima non mai raggiunto; e molti dei suoi lavori analitici hanno un valore duraturo, sia riguardo ai procedimenti, come riguardo ai risultati.

**Giuseppe Luigi Proust**, figlio d'un farmacista, nacque ad Angers nel 1761. Ricevette i primi insegnamenti chimici da suo padre, e, dopo avere studiato a Parigi, sotto Rouelle, ottenne un impiego alla Salpêtrière. Si crede ch'egli sia stato il primo chimico che fece un'ascensione in pallone, in una mongolfiera col Pilâtre de Rozier. Andò poi nella Spagna, invitato dal re, a sovrintendere a certi processi chimici industriali. Quivi divenne professore di chimica all'Università di Salamanca, e si recò dopo a Madrid, dove si mise a sua disposizione un ben arredato laboratorio affinché egli studiasse le ricchezze minerarie della Spagna. Scoppiata la guerra, egli dovette interrompere l'opera sua e fu costretto a lasciare Madrid.

Il suo laboratorio fu interamente distrutto, e la preziosa collezione di apparecchi e di campioni andò perduta. Grazie ai buoni uffici di Berthollet, il Proust ebbe da Napoleone l'offerta d'una somma considerevole, affinché applicasse praticamente la scoperta da lui fatta dello zucchero d'uva. Ma la sua salute era troppo malferma per consentirgli di addossarsi la direzione d'una fabbrica ed egli si ritirò a Magonza. Dopo la ristorazione della monarchia fu eletto membro dell'Accademia Francese, e Luigi XVIII aumentò, con una pensione, il suo onorario di accademico. Morì nel 1826, durante una visita ad Angers, suo paese nativo.

Il Proust è lo scopritore di quella che oggi si chiama la, "legge delle proporzioni definite", la quale afferma che un dato corpo è invariabilmente composto degli stessi elementi, uniti nelle stesse proporzioni. Egli fu un provetto analista; fece numerose analisi di minerali, e fu uno dei primissimi ad intraprendere uno studio sistematico dei sali metallici di acidi organici.

È stato detto che il Lavoisier non ha scoperto alcun corpo nuovo. Ma è forse da osservare col Guareschi (*Lavoisier*, Torino, 1903), che il riconoscere la vera qualità di un corpo, se elementare o composto, e in quest'ultimo caso farne l'analisi esatta, il sostituire così delle cognizioni sicure a delle pretese di sapere, equivale a scoprire. D'altronde, i fatti soli non costituiscono la scienza: la scoperta di un fatto non è utile se non in quanto possa collegarsi a cause già note, oppure inizi un nuovo

campo di ricerche. Ed è merito del Lavoisier l'aver ridotto a sistema logico il materiale fin allora raccolto. Autore di un edificio è l'architetto che lo ha disegnato ed ha determinato le dimensioni delle varie parti: non sono gli operai che ne fabbricarono i mattoni!

Anche il nostro Beccaria aveva già calcinato in vasi chiusi il piombo e lo stagno, e dimostrato, di un sol tratto, che mentre il peso di tutto il sistema non variava, le calci pesavano più del metallo. E il Lavoisier citò l'esperienze ingegnose del fisico piemontese, il quale però non seppe trarne alcuna conseguenza. L'aumento di peso delle calci, fatto noto del resto fin dai tempi di Geber, rimase così senza importanza alcuna, nè toglie nulla al merito del Lavoisier l'essere stato preceduto nella scoperta del fenomeno, ma non già nella sua spiegazione; come nulla toglierebbe alle sue profonde ricerche sulla respirazione, il citare che il Telesio scrisse (*De usu respirationis*), che l'aria respirata serve a mantenere il calore del cuore.

In Italia sorsero subito seguaci delle teorie del Lavoisier. Giovarono a diffonderle: Vincenzo Dandolo, traduttore del *Traité de Chimie* e di opere del Berthollet e del Guyton de Morveau; il Giobert che aveva ripetuto l'esperienze sulla composizione dell'acqua e ne aveva aggiunto delle sue; il Gazzeri, che si occupava a Firenze di Chimica agraria; il Morichini scopritore del fluore nei denti, lo Spallanzani e Gio. Fabbroni con altri minori. Altri chimici rimasero fedeli al flogisto, fra cui il Brugnatelli fondatore del *Giornale di fisica, chimica e storia naturale* (V. Guareschi, *La chimica in Italia dal 1750 al 1800*), per un po' di tempo almeno. (R. P.).

## CAPITOLO IX

**La teoria atomica**

I primi anni del secolo XIX furon resi memorabili dalla promulgazione della teoria atomica di Giovanni Dalton, la quale segnò un'epoca nella storia della chimica, offrendo una spiegazione semplice e adeguata delle leggi fondamentali delle combinazioni chimiche.

Sarà opportuno accennare qui sommariamente ai successivi progressi, che condussero a questa generalizzazione; la quale, più d'ogni altra, ha servito a imprimere alla chimica il carattere di scienza esatta. Che la materia fosse *discreta* – cioè non continua, ma composta di particelle ultime – l'avevano, come s'è detto, già immaginato gli antichi, e questo principio faceva già parte della filosofia di Leucippo, di Democrito e di Lucrezio. Ma tale ipotesi, pur godendo il favore di Newton e d'altri pensatori, prima della metà del secolo XVIII non ebbe che poco o nessun fondamento scientifico. Da quest'epoca s'andò accumulando a poco a poco un gran numero di nuovi fatti chimici; molti dei quali, però, allorquando furono scoperti, parvero non avere connessione palese coi fatti già conosciuti. Era riserbato al Dalton di provare come,

estesa e definita più esattamente l'antica dottrina, fosse trovata questa connessione e spiegati tali fenomeni.

Il primo germe di una teoria atomica, fondata su fatti chimici, si può ritrovare in un'osservazione fatta da **Tobern Bergman** (n. nel 1735, m. nel 1784), professore di chimica ad Upsala; il quale vide che soluzioni neutre di certi metalli messe a contatto con altri metalli, danno un precipitato senza che si alteri la neutralità della soluzione e senza che si sviluppi del gas: avviene una semplice sostituzione d'un metallo all'altro nella soluzione. Così il Bergman scoprì per caso il fatto dell'equivalenza chimica dei metalli; ma spiegò il fenomeno, ammettendo che avvenisse una trasmissione di flogisto da un metallo all'altro, e che da ciò si potesse ricavare un metodo per determinare la quantità relativa di flogisto contenuta nei varii metalli. Il Lavoisier estese le osservazioni del Bergman e cercò di dimostrare, che infatti quel processo forniva un mezzo per determinare in quali quantità i diversi metalli si combinano con una stessa quantità d'ossigeno. Ma nè il Bergman, nè il Lavoisier afferrarono realmente il concetto della equivalenza, quale lo intendiamo noi oggi. Tale concetto cominciò ad essere apprezzato grazie ai lavori di **Geremia Beniamino Richter** (n. nel 1762, m. nel 1807), e di **G. E. Fischer**, sulla mutua azione dei sali nelle soluzioni, e sulla determinazione delle quantità rispettive di acidi e di basi che entrano in combinazione fra loro. I metodi di misura dei rapporti quantitativi, in

cui le varie sostanze si combinano fra loro, furono raggruppati dal Richter sotto il nome di *Stechiometria*.

Per quanto possa essere utile, nell'interesse della storia, questo accenno alla serie delle supposizioni e dei fatti, che precedettero la formulazione della teoria atomica, è tuttavia molto dubbio che essi abbiano influito in modo apprezzabile su Dalton. Uomo di umile origine, autodidatta, molto indipendente e originale, egli s'avvezzò ad affidarsi alla sua propria facoltà d'osservazione e d'esperimento per la scoperta dei fatti, e alla sua intelligenza ed energia mentale per l'interpretazione di essi.

**Giovanni Dalton**, figlio d'un tessitore quacchero, nacque ad Eaglesfield (Cumberland), nel 1766. Cominciò a frequentare la scuola in tenera età, e nelle ore d'ozio acquistò, col costante esercizio, una sufficiente conoscenza della matematica e della fisica. Nel 1793 fu chiamato ad impartire l'insegnamento della matematica, della fisica e della chimica nel Manchester New College, l'accademia non conformista, dove aveva un tempo insegnato il Priestley. Vi rimase sei anni; dopo i quali si diede a far l'insegnante privato per esser più indipendente ed aver più agio di dedicarsi alle sue ricerche scientifiche. Nel 1800 fu nominato segretario della Società filosofica di Manchester, e di tale istituzione fece parte, come impiegato, fino alla sua morte, avvenuta nel 1844. Il maggior numero delle sue comunicazioni scientifiche venne pubblicato da questa Società. All'inizio della sua carriera scientifica si sentì attratto verso la meteorologia; e furono probabilmente i

problemi di essa, che lo condussero a fare i suoi primi esperimenti e considerazioni sulla costituzione fisica dei gas. Nel corso di queste osservazioni egli fu condotto a scoprire la legge della dilatazione termica dei gas, ora generalmente associata al suo nome<sup>28</sup>. Le sue considerazioni sulla costituzione fisica delle sostanze gassose, prendendo le mosse dall'osservazione dei fenomeni dei gas, lo guidarono al concetto, che un gas sia composto di particelle respingenti fra loro con una forza, che diminuisce colla distanza dei loro rispettivi centri; ed è probabile, che in tal modo egli si sia famigliarizzato coll'idea dell'esistenza degli atomi. Sembra che abbia ricevuto la prima nozione chiara delle leggi delle combinazioni chimiche di questi atomi, quando scoprì, che se due sostanze si combinano tra loro in diverse proporzioni, queste proporzioni si possono esprimere con multipli di numeri interi. Così, esaminando la composizione dei due idrocarburi, metano ed etilene, egli trovò che con uno stesso peso d'idrogeno era combinata, nell'etilene, una quantità di carbonio doppia di quella contenuta nel metano. Egli esaminò poi i cinque ossidi dell'azoto, e trovò anche in

---

<sup>28</sup> Sul continente questa legge si chiama, d'ordinario, *legge del Gay-Lussac*. Ma dovrebbe chiamarsi *legge del Volta*, che, per il primo nel 1792, dimostrò come i corpi gassosi si dilatino uniformemente ed egualmente per uguali aumenti di temperatura. Le memorie del Gay-Lussac e di Dalton sono del 1802. Dalle esperienze del Volta si deduce per valore del coefficiente di dilatazione dei gas 0,00354; Gay-Lussac indicò 0,00375; Dalton 0,00398: il valore medio oggi accettato è 0,00366. (R. P.).



questi composti la stessa regolarità di proporzioni. Qualche tempo prima dell'autunno 1803 il Dalton fu condotto alla supposizione, che si potesse spiegare in modo soddisfacente siffatta regolarità ammettendo, che la materia fosse composta di atomi aventi dimensioni e peso diversi per le diverse sostanze, ma identici per ciascuna sostanza in particolare; e che la combinazione chimica consistesse in un ravvicinamento di questi atomi fra loro. Questa semplice ipotesi bastava a spiegare tutti i fatti allora conosciuti: spiegava la costanza della composizione chimica dei corpi, che si può dire sia stata stabilita dal Proust, e che ora è enunciata col nome di "Legge delle proporzioni definite", secondo la quale uno stesso corpo è invariabilmente composto degli stessi elementi uniti nelle stesse proporzioni. Spiegava pure il fatto, scoperto da Dalton, che, quando un elemento s'unisce con un altro in diverse proporzioni, le proporzioni più alte sono multiple delle più basse – fatto enunciato adesso come "Legge delle proporzioni multiple". Spiegava inoltre un altro fatto, che si può dire sia stato intuito dal Richter: il fatto che quando due corpi A e B si combinano separatamente con un terzo corpo C, le quantità colle quali A e B s'uniscono con C, sono uguali a quelle in cui s'uniscono tra loro A e B, o multiple di esse: fatto noto oggidì col nome di "Legge delle proporzioni reciproche".

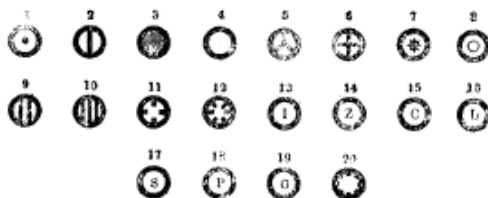
La teoria di Dalton fu fatta per la prima volta generalmente conoscere da Tommaso Thomson, nella

terza edizione del suo *System of Chemistry*, pubblicato nel 1807, e venne pure da lui applicata nella sua memoria sugli "Ossalati di stronzio", pubblicata in quell'anno medesimo nelle *Philosophical Transactions*. La prima relazione stampata, del Dalton stesso, è contenuta nella Parte I del suo *New System of Chemical Philosophy*, pubblicato nel 1808 e di cui egli aveva già, in precedenza, enunciato le cose essenziali in un corso di lezioni tenuto alla Royal Institution di Londra; ripetuto poi a Edimburgo e a Glasgow.

L'esposizione della sua teoria è contenuta nel capitolo III di tale opera, sotto il titolo "Della sintesi chimica", ed è accompagnata da una tavola con la relativa spiegazione, di cui diamo un fac-simile alla pag. 126.

## ELEMENTI.

### Semplici.



### Binari.



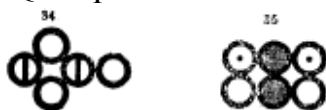
### Ternari.



### Quaternari.



### Quinquenari e Senari.



### Settenari.



La tavola della pagina qui contro contiene i segni arbitrari, scelti da Dalton a rappresentare i diversi elementi chimici o particelle ultime.

Fig.	Peso relativo
1 Idrogeno	1
2 Azoto	5
3 Carbonio	5
4 Ossigeno	7
5 Fosforo	9
6 Zolfo	13
7 Magnesia	20
8 Calce	23
9 Soda	28
10 Potassa	42
11 Stronziana	46
12 Barite	68
13 Ferro	38
14 Zinco	56
15 Rame	56
16 Piombo	95
17 Argento	100
18 Platino	100
19 Oro	140
20 Mercurio	167
21 Atomo d'acqua o vapore, composto di 1 d'ossigeno e 1 d'idrogeno, mantenuti in contatto fisico da una forte affinità e probabilmente circondati da una comune atmosfera di calore.	8
22 Atomo d'ammoniaca, composto di 1 d'azoto e 1 d'idrogeno	6
23 Atomo di gas nitroso, composto di 1 d'azoto e 1 d'ossigeno	12

24 Atomo di gas olefacente, composto di 1 di carbonio e 1 d'idrogeno	6
25 Atomo di ossido di carbonio, composto di 1 di carbonio e 1 di ossigeno	12
26 Atomo d'ossido nitroso, 2 azoto + 1 ossigeno	17
27 Atomo d'acido nitrico, 1 azoto + 2 ossigeno	19
28 Atomo d'acido carbonico, 1 carbonio + 2 ossigeno	19
29 Atomo d'idrogeno carburato, 1 carbonio + 2 idrogeno	7
30 Atomo d'acido ossinitrico, 1 azoto + 3 ossigeno	26
31 Atomo d'acido solforico, 1 zolfo + 3 ossigeno	34
32 Atomo d'idrogeno solforato, 1 zolfo + 3 idrogeno	16
33 Atomo d'alcool, 3 carbonio + 1 idrogeno	16
34 Atomo d'acido nitroso, 1 acido nitrico + 1 gas nitroso	31
35 Atomo d'acido acetoso, 2 carbonio + 2 acqua	26
36 Atomo di nitrato d'ammoniaca, 1 acido nitrico + 1 ammoniaca + 1 acqua	33
37 Atomo di zucchero, 1 alcool + 1 acido carbonico	35

I fatti su cui Dalton fondò la sua teoria sono inoppugnabili; ma la spiegazione ch'egli ne diede non fu subito accettata universalmente. Il Davy, che naturalmente era familiare col concetto degli atomi (essendo questo una parte della filosofia del Newton), trovò a ridire sul termine "peso atomico" introdotto da Dalton e propose l'espressione *combining proportion* (proporzione di combinazione); e Wollaston, per ragioni analoghe, propose il termine *equivalente*, per denotare la quantità costante in cui i corpi entrano in combinazione o ne escono. È indubitato, che l'uso di questi termini ritardò la generale accettazione della dottrina di Dalton, e per giunta portò nella scienza una

confusione la quale, come vedremo, non fu definitivamente dissipata se non durante la seconda metà del secolo XIX.

Le valutazioni fatte da Dalton dei pesi relativi degli atomi (o, per servirci dell'espressione del Davy, i valori delle loro proporzioni di combinazione) furono, com'era facile attendersi, approssimazioni molto grossolane. Ciò dipese in parte dall'insufficienza dei dati sperimentali, in parte dall'incertezza che regnava intorno al numero relativo degli atomi costituenti i diversi composti. Nè il Dalton, nè i suoi successori immediati conobbero alcun metodo razionale e rigoroso per determinarlo; l'esame della costituzione del composto decideva, quali particolari multipli o sottomultipli dei valori dei pesi atomici dei suoi componenti si dovessero adottare. Il Dalton, non avendo in molti casi alcun vero criterio che gli servisse di guida, si limitava alle supposizioni più semplici possibili; ma queste potevano esser valide come potevano anche non esserlo; e infatti esperienze successive dimostrarono che in certi casi esse erano erronee.

Ad ogni modo si riconobbe universalmente, che questi pesi atomici, o proporzioni di combinazione, o equivalenti (come per qualche tempo vennero indifferentemente denominati), erano costanti chimiche della più alta importanza, sia per il chimico scienziato – al quale, a parte il loro interesse teorico, riuscivano indispensabili nel corso dell'analisi quantitativa – sia per il chimico industriale, che ne aveva bisogno per l'intelligente esecuzione dei suoi processi. Pertanto un buon numero di chi-

mici, quasi subito dopo la promulgazione della teoria di Dalton, si sforzarono di determinare tali valori con la maggior possibile esattezza. Fra essi primeggiò il chimico svedese Berzelius, a cui la scienza andò debitrice di una quantità di determinazioni di pesi atomici, le quali furono per lungo tempo considerate come modelli di accuratezza quantitativa, e fecero del loro autore il più gran maestro di chimica determinativa di quel tempo.

**Giovanni Jacopo Berzelius**, figlio d'un maestro di scuola, nacque presso Linköping nel Gotland orientale (Svezia), nel 1779. Recatosi ad Upsala con l'intenzione di studiarvi medicina, fu attratto, sotto l'influenza di Afzelius – o piuttosto, a dispetto di essa – dallo studio della chimica e, più tardi, dell'elettricità voltaica, allora nella sua infanzia. Mentre egli aveva parecchi incarichi minori, d'insegnante di medicina, farmacia, fisica e chimica, nel 1808 fu eletto membro dell'Accademia Svedese delle Scienze, e nel 1810 Presidente di essa. Nel 1818 ne fu nominato Segretario perpetuo e, grazie ad un sussidio annuale, si trovò in grado di dedicarsi interamente alla scienza sperimentale. Nello stesso anno fu fatto nobile, e nel 1835, in occasione del suo matrimonio, fu creato barone del regno scandinavo. Morì nel 1848.

Il Berzelius occupa uno dei posti più eminenti nella storia della chimica, e durante una parte notevole della sua vita fu un'autorità quasi assoluta nel campo di questa scienza. Egli vi si segnalò come sperimentatore, come scopritore, come critico ed interprete e come legi-

slatore. I suoi contributi alla scienza chimica abbracciano ogni ramo di essa, e divide col Davy il vanto di avere stabilito le leggi fondamentali dell'elettrochimica. I suoi lavori sperimentali sui pesi atomici degli elementi – la grande opera della sua vita – furono d'importanza suprema in quel particolare periodo dello sviluppo della chimica: non solo servirono a precisare la generalizzazione di Dalton ed a metterne in rilievo il significato ed il valore; ma fornirono inoltre ai chimici, per la prima volta, una serie di costanti accertate con la più grande esattezza di cui la chimica operativa fosse allora capace; contribuendo con ciò all'incremento dell'analisi quantitativa e ad una più esatta conoscenza della composizione delle sostanze. Il Berzelius fu invero un analista di prim'ordine, coscienzioso, paziente e diligente, un manipolatore ingegnoso ed abile, un uomo pieno d'inventiva e di risorse. Basta un superficiale esame delle pubblicazioni da lui fatte nei primi trent'anni del secolo XIX, per far comprendere chiaramente di quanto la chimica determinativa vada debitrice alle sue fatiche, non meno che al suo esempio.

Come scopritore, il Berzelius fece per il primo conoscere l'esistenza del *cerio* (1803), del *selenio* (1818) e del *torio* (1828); e preparò e studiò un gran numero dei loro composti. Isolò il *silicio* (1823), lo *zirconio* (1824), il *tantalio* (1824), e studiò i composti del *vanadio*, scoperto dal suo compatriota Sefström. Estese grandemente la conoscenza dei gruppi di sostanze in cui lo zolfo sostituisce l'ossigeno; studiò i



composti del fluore (1824), del platino (1828), del tellurio (1831-33), e fece molte analisi di minerali, di meteoriti, e di acque minerali. Scoprì l'*acido racemico* e studiò i ferrocianuri. Dalla sua ricerca sull'acido racemico – il quale ha la stessa composizione percentuale dell'acido tartarico – fu condotto a formulare per primo la concezione dell'*isomerismo* (termine ideato da lui), del *metamerismo* e del *polimerismo*. Fu il primo a studiare i fenomeni delle azioni di contatto, ch'egli comprese sotto il nome di *catalisi*.

Come scrittore fu d'un'attività sorprendente. Il suo nuovo sistema mineralogico fece epoca nella storia di questo ramo della scienza. Il suo testo di chimica ebbe per lungo tempo il primato, e se ne fecero molte edizioni, sempre dall'autore rivedute. Le sue relazioni annuali intorno ai progressi della fisica e della chimica comprendono ventisette volumi; vero monumento della sua operosità, profondità e perspicacia, e del suo talento critico.

Benchè non avesse alcun assegno universitario e non possedesse che un laboratorio dei più modesti e per dimensioni e per qualità, il Berzelius esercitò una grande influenza come insegnante. Parecchi fra i più notevoli chimici del secolo scorso, come Enrico e Gustavo Rose, Dulong, Mitscherlich, Wöhler, Gmelin, e Mosander, furono suoi allievi; e molti di loro hanno attestato il grande impulso ch'egli diede all'investigazione della natura, e i suoi meriti d'uomo degno e geniale.

La ragionevolezza della ipotesi di Dalton fu inoltre confermata dalla scoperta fatta nel 1808 dal Gay Lussac, il quale trovò che i gas si combinano sempre in proporzioni semplici di volume, e che il volume del composto gassoso risultante, misurato in eguali condizioni di temperatura e di pressione, è in un rapporto semplice coi volumi dei componenti. La legge della pressione, scoperta dal Boyle, quella della dilatazione termica del Dalton, e quella dei volumi del Gay Lussac (la quale, però, conviene osservarlo, era già stata scoperta da Dalton in precedenza e indipendentemente da altri), si spiegano ammettendo, che in uno stesso volume di gas sia contenuto uno stesso numero di particelle o molecole – sia il corpo semplice o composto. Questo metodo di spiegazione fu chiaramente esposto per la prima volta dal fisico italiano **Avogadro** nel 1811; ma, come vedremo in seguito, l'importanza di esso non fu apprezzata che mezzo secolo più tardi.

[Amedeo Avogadro di Quaregna nacque in Torino il 9 agosto 1776 e morì il 9 luglio 1856. Laureato in legge, esercitò nell'Ufficio dell'Avvocato dei poveri, nell'Avvocatura Generale, e fu anche segretario di prefettura. Ma, dedicatosi alle scienze, preferì insegnare fisica e filosofia nel liceo di Vercelli (1809). Fu nominato socio effettivo dell'Accademia di Torino (1819) e nel 1829 professore di fisica matematica in quell'Università. Diremo nella seconda parte della sua legge, che è oggi fondamento della chimica teoretica. Qui aggiungeremo,

che l'Avogadro fu uno dei primi a studiare le relazioni fra le proprietà fisiche dei corpi e la loro costituzione; come dimostrano le sue ricerche di relazioni fra i calori specifici dei corpi composti e quelli dei loro componenti. (R. P.)].

Man mano che si determinarono più esattamente i valori dei pesi atomici, si cominciò a riflettere sul significato dei rapporti numerici che si osservavano tra essi. Nel 1815 **Guglielmo Prout** emise l'ipotesi, che i pesi atomici degli elementi gassosi fossero multipli di quello dell'idrogeno. Generalizzando quest'ipotesi, essa parrebbe indicare che tutte le specie di materia siano composte di una medesima sostanza primordiale. Ricerche successive dimostrarono che la "Legge del Prout" come talvolta vien chiamata, non era sostenibile, nella sua forma primitiva; si provò in modo definitivo che i pesi atomici di certi elementi non erano numeri interi. In seguito il Dumas, dopo aver nuovamente determinato un gran numero di pesi atomici, modificò questa legge, ammettendo che la sostanza comune formante i cosiddetti elementi avesse un peso atomico inferiore all'unità. Benchè vi sia un numero considerevole di elementi i cui pesi atomici, determinati con la più grande accuratezza possibile, sono molto prossimi a numeri interi, tuttavia le ricerche di Stas e di altri non hanno fornito alcun valido motivo di credere, che l'ipotesi del Prout e la conseguenza, che parve da essa sottintesa, siano sperimentalmente giustificate in modo evidente.

## CAPITOLO X.

**Gl'inizi dell'elettrochimica**

Il primo anno del secolo XIX è memorabile, anche per l'invenzione della pila voltaica e per l'applicazione che **Guglielmo Nicholson** e sir **Antonio Carlisle** ne fecero alla decomposizione elettrolitica dell'acqua. Questo modo di risolvere l'acqua nei suoi componenti destò gran rumore a quel tempo, soprattutto per il suo carattere straordinario. Esso forniva una prova indipendente e inattesa della natura composta dell'acqua, con un metodo affatto diverso nel principio da quello con cui era stata prima accertata la composizione di essa. Per un seguace del flogisto convinto come Priestley, la formazione dell'acqua per combustione dell'idrogeno non era una prova convincente della reale natura di essa; ed anzi è dubbio che il Cavendish abbia mai pienamente compreso il vero significato della sua grande scoperta. Ma il fatto, che i risultati quantitativi dell'analisi compiuta in tal modo erano identici a quelli della sintesi fatta da Cavendish e Lavoisier, non ammetteva che una sola interpretazione: e si può dire che questa scoperta cardinale diede il vero colpo di grazia al flogisto.

In nessun luogo il valore della pila voltaica come agente analitico fu così prontamente apprezzato come in Inghilterra. Nelle mani di Onofrio Davy, che l'applicò all'analisi degli alcali e delle terre alcaline, essa condusse a scoperte della più grande importanza.

**Humphry Davy** nacque a Penzance nel 1778. Nel corso dei suoi studi di medicina egli fu attratto specialmente dalla chimica; e divenne assistente del dr. Beddoes, già insegnante di chimica ad Oxford, e allora residente a Clifton presso Bristol. Durante le sue funzioni d'assistente e operatore nell'Istituto Pneumatico del Beddoes, egli scoprì le proprietà venefiche dell'*ossido nitroso* (il cosiddetto gas esilarante); scoperta che lo mise in vista e indusse i direttori dell'Istituto Reale, da poco allora fondato in Londra, ad offrirgli il posto di professore di chimica prima occupato dal Garnett. Egli cominciò tosto a fare esperimenti di galvanismo, e in breve riuscì a stabilire le leggi fondamentali dell'elettro-chimica; nel 1807 ottenne la *decomposizione della potassa e della soda* mediante l'applicazione dell'elettricità voltaica, dimostrando per tal modo definitivamente quel che s'era già prima sospettato, cioè la natura composta degli alcali. In seguito egli provò la stessa cosa anche per le terre alcaline, aggiungendo così cinque o sei nuovi elementi metallici a quelli già conosciuti.

Queste scoperte, le più brillanti forse di quel tempo, resero più evidente l'insussistenza dell'ipotesi di Lavoisier, secondo cui l'ossigeno, come il suo stesso nome in-

dicava, era il "principio dell'acidità". Quest'ipotesi infatti era già invalidata dal caso dell'acqua, sostanza neutra e priva di tutti gli attributi riconosciuti ad un acido; e lo fu ancor più dai casi della potassa e della soda, sostanze fortemente alcaline.

S'aggiunga che il Davy, nel 1810, dimostrò che il cosiddetto *acido ossimuriatico*, l'*acido marino deflogisticato* scoperto da Scheele, non conteneva ossigeno, ed era invece un corpo semplice, indivisibile. Alla vecchia denominazione, alludente alla natura composta, egli sostituì il nome di *cloro*, dal colore caratteristico dell'elemento. Nel corso delle sue ricerche su questo corpo egli scoprì il *pentacloruro* e il *tricloruro di fosforo*, la *clorofosfamida* e il *perossido di cloro*. Scoprì pure l'*idrogeno tellurato* e, indipendentemente da altri chimici, l'*acido nitrososolfonico*.

Lavorò attorno all'*iodio* ed agli *iodati*, al *diamante*, al cosiddetto *liquido fumante di Cadet*, al *cloruro d'azoto*, e alle *sostanze coloranti degli antichi*. Infine inventò la *lampada di sicurezza pei minatori*, che sempre porterà il suo nome, e che operò una vera e propria rivoluzione nelle miniere di carbon fossile. Nel 1820 fu eletto Presidente della Società Reale di Londra; morì a Ginevra il 29 maggio 1829, di anni cinquantuno. Il Davy fu un uomo d'eletto ingegno, di grande vigoria mentale e di grande immaginativa; pronto, svegliato e ingegnoso, professore eloquente, audace e brillante sperimentatore.

Un altro nome degno di nota, in questo periodo della storia della chimica, è quello del Wollaston. **Guglielmo Hyde Wollaston**, nato ad East Dereham (Norfolk) nel 1766, studiò a Cambridge con l'intenzione di prepararsi all'esercizio della medicina; ma non essendo poi riuscito a farsi una clientela, si dedicò alle ricerche scientifiche, e specialmente all'ottica ed alla chimica. Ideò un metodo di *lavorazione del platino*, e fu il primo a far conoscere l'esistenza del *palladio* e del *rodio*. Fu uno dei più ingegnosi ed acuti analisti del suo tempo, ed ebbe notevoli facoltà inventive. Investigò la natura dei *calcoli orinari* e della *creta*. La sua memoria sugli *ossalati di potassio* riuscì molto utile a quel tempo, come dimostrazione della legge delle proporzioni multiple. Fu il primo (1802) a notare l'esistenza di linee nere nello spettro solare, linee che in seguito furono dette *di Fraunhofer*; inventò il *goniometro a riflessione*, la *camera lucida* ed un *regolo a corsoio* per calcoli chimici. Nel temperamento e nelle abitudini mentali rassomigliava al Cavendish, e come lui si distinse per la vastità ed esattezza delle sue conoscenze scientifiche, per l'abituale circospezione e per l'indole fredda e riservata. Morì nel 1828.

Quasi subito dopo la pubblicazione della scoperta di Alessandro Volta, parecchi – e principalmente Berzelius in Svezia e Davy in Inghilterra – tentarono di dimostrare, che i fenomeni elettrici e chimici erano correlativi e dipendenti fra loro. Questa supposizione venne più ampiamente elaborata dal Berzelius nel 1812, e servì di

base ad un sistema chimico, che esercitò un'influenza considerevole sulla dottrina durante la prima metà del secolo XIX.

Berzelius suppose, che la polarità elettrica fosse un attributo di tutti gli atomi: che questi cioè, pur essendo bipolari, fossero prevalentemente carichi di una delle due elettricità, positiva e negativa. Per conseguenza gli elementi potevano esser divisi in due classi: cioè in positivi e negativi, secondo il predominio in essi dell'una o dell'altra elettricità. Quale delle due vi predominasse si poteva stabilire, osservando a quale polo si portasse ciascun elemento durante l'elettrolisi. Le combinazioni di elementi dissimili – o, in altre parole, i composti chimici – erano anch'esse dotate di polarità. Le affinità chimiche degli elementi e dei composti venivano attribuite all'eccesso dell'una o dell'altra elettricità in essi contenuto; e la combinazione chimica consisteva nella più o meno perfetta neutralizzazione reciproca delle due specie, e n'era una conseguenza. Studiando il comportamento elettrico degli elementi, il Berzelius cercò di disporli in serie, e a capo d'una di esse pose l'ossigeno, da lui considerato come l'elemento più elettronegativo di tutti. Questi concetti furono da lui presi come base d'un metodo di classificazione: il suo tentativo è interessante dal lato storico, essendo la prima prova veramente sistematica intesa a conoscere l'intima costituzione dei composti chimici, cioè a determinare il modo come gli atomi costituenti sono raggruppati o disposti gli uni rispetto agli altri; o, in altre parole, a stabilire una distinzione fra



la composizione empirica e quella razionale delle sostanze, ciò ch'è il fine ultimo della chimica moderna.

Da questi modi di vedere conseguiva necessariamente, che ogni composto doveva esser considerato come formato di due parti aventi stato elettrico contrario. Così, la barite era una combinazione del bario elettropositivo con l'ossigeno elettronegativo; si combinava con l'anidride solforica, perchè l'elettricità positiva ch'essa conteneva in eccesso era attratta dall'elettricità negativa contenuta in eccesso nell'anidride suddetta. Generalizzando, si può dire che nei sali gli ossidi basici sono invariabilmente i costituenti positivi, mentre gli ossidi acidi (anidridi) sono i costituenti negativi; come è dimostrato dal modo col quale queste due specie d'ossidi si separano nell'elettrolisi, portandosi rispettivamente ai due elettrodi. Il solfato di bario si deve allora considerare come formato da due entità:  $BaO$  e  $SO_3$ , e perciò si deve chiamare solfato di barite. Il Berzelius estese questa concezione allo scopo di spiegare la formazione dei sali doppi; per esempio dell'allume potassico, ch'egli considerò come un composto binario di solfato di potassio positivo e di solfato d'alluminio negativo, l'uno e l'altro risolvibili a lor volta in un ossido acido e in un ossido basico, dotati di elettricità contrarie.

Da queste sue idee dualistiche il Berzelius fu condotto a costruire un sistema di nomenclatura e di scrittura chimica, i cui tratti principali si sono conservati fino ad oggi, e con qualche modificazione sono d'uso universale

nella letteratura chimica moderna. Dobbiamo a lui la classificazione degli elementi in metalli e metalloidi, ed anche il nostro attuale sistema di scrittura simbolica; mediante il quale, anche reazioni chimiche complicate possono essere espresse in modo conciso ed intelligibile. Già gli alchimisti usavano simboli chimici; ma il Berzelius fu il primo a proporre che il simbolo chimico rappresentasse non soltanto il rispettivo elemento, ma anche il suo peso atomico relativo. Per merito suo le equazioni chimiche divennero l'espressione non solo qualitativa, ma anche quantitativa dei fatti a cui si riferivano. Esse presupponevano implicitamente che, per servirci delle parole del Davy, la chimica fosse entrata nel dominio delle scienze matematiche. I matematici di professione però indugiarono a riconoscere, che i fenomeni chimici si prestassero ad un trattamento matematico esatto. Il Davy racconta, che avendo parlato al Laplace della teoria atomica, e avendogli dichiarato di credere, che si sarebbe giunti a riferire i fenomeni chimici a leggi simili a quelle, da lui Laplace, così profondamente e felicemente stabilite per le proprietà meccaniche della materia, egli accolse quest'idea con aria quasi di disprezzo.

Il sistema elettrochimico del Berzelius e le idee dualistiche ch'egli associò ad esso, resero notevoli servizi finchè vennero applicati solo alla chimica inorganica; ma andò fallito ogni tentativo di applicarli ai fatti della chimica organica, il cui numero era andato rapidamente crescendo dopo il primo venticinquennio del secolo. L'insufficienza di questo sistema come generalizzazione

comprensiva divenne sempre più manifesta, ed esso finì per cadere del tutto. Si può dire che abbia ricevuto il colpo di grazia, quando il Davy scoprì la natura elementare del cloro, e si riconobbe che gli acidi non contengono necessariamente tutti dell'ossigeno. Il Davy, e più tardi il Dulong, resero manifesto, che se v'era un elemento che dovesse esser considerato come il principio acidificante, era l'idrogeno e non l'ossigeno; e in un certo senso questo modo di vedere prevalse da ultimo, nel riconoscimento degli acidi come sali d'idrogeno.

In Francia lo studio dell'elettrochimica fu intrapreso da Gay Lussac e Thénard, in gran parte per merito dell'imperatore Napoleone, che fornì i fondi per la costruzione di una potente batteria galvanica. I risultati di tale studio vennero pubblicati nel 1811 sotto il titolo: *Recherches physico-chimiques, faites sur la pile*, ecc. Il Gay Lussac, che abbiám già menzionato come uno degli scopritori della legge di combinazione dei gas, ebbe una parte notevole in questo periodo della storia della chimica; egli fu uno dei primi ad apprezzare l'importanza della generalizzazione del Dalton, ed a far rilevare la conferma ch'essa riceveva dalla sua propria scoperta. Quel che lo condusse alla legge della combinazione dei gas, fu probabilmente il lavoro del Berthollet sulla composizione volumetrica del gas ammoniaco, e l'aver egli stesso scoperto, nel 1805, che un volume d'ossigeno si combinava esattamente con due volumi d'idrogeno per formare l'acqua – scoperta da lui fatta insieme con Humboldt, nel corso di un'analisi

dell'aria atmosferica. Egli trovò che la regolarità rivelata da tale fenomeno era generale; cioè che tutti i gas capaci di combinarsi chimicamente fra loro si uniscono in proporzioni volumetriche semplici; e che se il composto risultante è un gas, il suo volume è sempre in un rapporto semplice con quelli dei componenti.

**Giuseppe Luigi Gay Lussac**, nato nel 1778 a St-Léonard, studiò chimica a Parigi, e collaborò a ricerche chimiche col Berthollet. Era allievo ingegnere della Scuola Nazionale dei Ponti e Strade, quando iniziò gli studii sperimentali di fisica e chimica, a cui deve la sua celebrità. Nel 1804 intraprese col Biot una serie d'ascensioni in pallone, allo scopo d'investigare la fisica e la chimica delle alte regioni dell'atmosfera. Nel 1806 fu nominato professore di chimica alla Scuola Politecnica, e nel 1832 professore al Giardino delle Piante. Fu uno dei saggiatori capi della Zecca Francese, ed esercitò un'influenza notevole nelle sfere ufficiali come membro di molte commissioni. Morì nel 1850.

Gay Lussac e Thénard furono i primi a ideare un metodo per ottenere il potassio e il sodio per via puramente chimica, in quantità di gran lunga maggiori di quelle che allora si potevano ottenere per mezzo dell'elettrolisi. Così essi ebbero la possibilità di servirsi dell'energico potere deossidante di questi metalli per effettuare numerose riduzioni, fra cui notevole quella dell'ossido borico in *boro*; furono anche i primi a far nota l'esistenza del *fluoruro di boro*. Al Gay Lussac dobbiamo inoltre la scoperta del *cianogeno*, il primo dei

cosidetti radicali composti. Egli preparò pel primo l'ioduro d'etile; fece ricerche sull'acido solfovinico e sullo zucchero d'uva; studiò l'eterificazione e la fermentazione e immaginò un metodo per determinare le densità dei vapori, che si dimostrò utilissimo nella determinazione dei pesi molecolari dei corpi. Egli lavorò attorno all'iodio e ai suoi composti, scoprì col Welter l'*acido tiosolfonico*, e in collaborazione col Liebig fece ricerche sull'acido fulminico.

Fra i servizi che rese alla chimica analitica menzioniamo il suo metodo d'analisi della polvere da schioppo, la sua determinazione volumetrica dell'argento (assaggio dell'argento per via umida), l'analisi clorometrica, l'alcalimetria, ecc. Fu lui a ideare il sistema, usato ancor adesso in Francia, per la determinazione della quantità d'alcool contenuta nel vino.

**Luigi Giacomo Thénard** nacque nel 1777 a Nogent-sur-Seine, e fu allievo del Vauquelin e del Berthollet. Nel 1797 fu nominato ripetitore e dopo professore alla Scuola Politecnica di Parigi. Occupò in seguito la cattedra di chimica al Collegio di Francia, e quella della Facoltà di Scienze dell'Università di Parigi. Nel 1824 fu fatto nobile da Carlo X; morì a Parigi in età di ottant'anni.

Oltre a quel ch'egli fece in collaborazione col Gay Lussac, e che già fu ricordato, scoprì il *perossido d'idrogeno* (acqua ossigenata) e il *persolfuro d'idrogeno*. Egli studiò col Dulong l'azione catalitica del platino sulle mescolanze d'ossigeno e idrogeno. Investi-

gò gli acidi grassi e lavorò intorno alla fermentazione ed alla formazione degli eteri; fu il primo ad isolare gli acidi citrico e malico. S'occupò altresì della chimica della bile, del sudore, del bianco d'uovo, degli acidi dell'orina e del latte, e della teoria dei mordenti.

Nel 1834 il Faraday fece conoscere il fatto importante, che facendo passare una stessa corrente galvanica per diversi elettroliti – acqua, acido cloridrico, soluzioni di cloruri metallici – essi venivano decomposti in modo, che quantità definite d'idrogeno o di metallo si portavano al polo negativo, e quantità corrispondenti di ossigeno o di cloro si sviluppavano al polo positivo. Il Faraday compendì queste osservazioni nella sua "legge dell'azione elettrolitica definita". Gli equivalenti elettrochimici così ottenuti, in molti casi erano identici ai pesi atomici calcolati dal Berzelius, in altri invece no: però, quando ne differivano, stavano tuttavia in un rapporto semplice col supposto peso atomico. Il significato dell'osservazione del Faraday non passò inosservato, benchè la sua predizione dell'utilità, che la determinazione degli equivalenti elettrochimici poteva avere per quella dei pesi atomici, non sia stata subito apprezzata. Non si sapeva ancora far chiara distinzione fra *equivalente*, *atomo* e *molecola*; solo durante la seconda metà del secolo XIX, le discrepanze e le incongruità scoperte in tal campo vennero definitivamente conciliate e chiarite.

Il primo ad osservare fenomeni chimici prodotti dalla elettricità fu G. B. Beccaria (1716-1781), che insegnò fisica sperimentale nell'Università di Torino. Per mezzo della scarica elettrica, egli riuscì a ridurre gli ossidi metallici e a decomporre il solfato di mercurio (*Lettere sull'elettricismo*, 1758, pagina 282). Fece attraversare l'acqua da una serie di scariche elettriche, e notò che all'estremità dei fili conduttori si sviluppano bolle gazoze (*Elettricismo artificiale e naturale* 1753, pag. 116); ma non trasse alcun partito dal fatto osservato, e il mezzo di cui egli si servì fu poi applicato dal Wollaston, con metodo adatto, alla decomposizione dell'acqua, dell'etere, dell'alcole.

L'eudiometro inventato (1777) dal Volta, a cui pur si deve la scoperta del gas delle paludi, servì poi per l'analisi dei gas e per la decomposizione dei gas composti sotto l'azione delle scariche elettriche.

Ma la scoperta della pila fu la rivelazione di un mondo nuovo, come dice L. Poincaré; nei trattati di quell'epoca è chiaramente espressa l'emozione dei dotti, non minore di quella che provò Napoleone alla storica seduta dell'Istituto di Francia, quando il Volta presentò la sua pila e con essa fece una serie di esperienze, ripetendo quella dell'elettrolisi dell'acqua. Il Volta nella lettera del 20 marzo 1800 a Sir G. Banks descrisse la pila, pregando di farla subito conoscere al Nicholson, al Cavallo, ed al Bennet, perchè ripetessero e variassero le sue esperienze. "La decomposizione dell'acqua non mi riuscì nuova, egli poi scrisse; le mie proprie esperienze mi avevano già presentato qualcosa di analogo, per non dire lo stesso risultato". Nella pila a corona di tazze, dove adoprava soluzioni di sal comune, di allume, di soda, aveva subito osservato la decomposizione di quest'ultime sostanze, ma non pubblicò le sue esperienze, che dopo quella del Nicholson, pur sapendo che "questo apriva un campo fecondo di ricerche circa l'influenza dell'elettricità sui fenomeni chimici, e sulla natura della stessa elettricità". Decomposta l'acqua, il Vassalli Eandi decompose colla corrente l'acido nitrico e l'alcole: L.

Brugnatelli studiò l'azione della corrente sulle sostanze organiche; inventò la doratura galvanica, dalla decomposizione dell'ammoniuro d'oro (1804), e finalmente giunse alle riproduzioni per galvanoplastica e scoprì l'osmosi elettrica.

Luigi Brugnatelli (1761-1818) contribuì in special modo a diffondere, in Italia, l'amore alla chimica coi giornali scientifici dedicati alla chimica ed alla fisica, dal 1788 in poi, e col lungo insegnamento, che tenne dal 1785 fino alla sua morte. Oltre le cose già dette, fece l'analisi dei succhi gastrici, propose nuovi reagenti in tossicologia, studiò applicazioni utili alle arti, e insegnò a preparare l'acido suberico, l'argento fulminante e alcune leghe per via elettrolitica.

In quest'epoca, contro la teoria del contatto del Volta sorse la teoria chimica a spiegare lo sviluppo di corrente nella pila, precursore il fiorentino G. B. Fabbroni (1752-1822). Questi fu dapprima successore del Fontana nella direzione del Museo di Firenze, poi direttore dei ponti e strade sotto Napoleone I (costruì la strada della Corniche, quella del Monginevro, il ponte Vittorio Emanuele a Torino, il gran ponte di Rondissone, ecc.), si occupò di chimica tecnologica e fece studi sull'acido arsenico. A lui è pur dovuta la prima idea di rendere impermeabili i tessuti, colle soluzioni che aveva ottenuto per il primo dalla gomma elastica. Egli spiegò (1792), l'esperienze del Galvani colle ossidazioni prodotte nei metalli dell'arco dai liquidi dell'organismo; e notò, che se due metalli sono a contatto più facile è la loro ossidazione. La sua idea venne poi ripresa da Dal Negro (1802) e applicata a render ragione dei fenomeni della pila. Oltre a questi studii, che tendevano a stabilire una dipendenza dei fenomeni elettrici dai chimici (cfr. pag. 137) giova ricordare le esperienze del Giobert (v. pagina 121). All'acqua acidulata, nella quale pescavano due elettrodi d'oro comunicanti con una pila di 50 elementi, sovrappose un'atmosfera di anidride carbonica, ed osservò che otteneva ossido di carbonio (per l'idrogeno nascente) e sviluppo di ossigeno: coll'atmosfera ordinaria, ebbe ammoniaca (sempre a



causa dell'idrogeno) e acido nitrico: con idrogeno e ossigeno, vide la decomposizione dell'acqua compensata dalla ricomposizione dei gas sovrapposti, il che fu poi ritrovato dal Faraday e studiato dal Bertin nel 1857.

Gli studi di elettro-chimica, in Italia furono coltivati specialmente da Carlo Matteucci (n. 20 giugno 1811 a Forlì, morto 24 giugno 1868 a Livorno), l'illustre fisico dell'Università di Pisa, uomo politico e Ministro della Pubblica Istruzione. Nel 1830 egli cominciò i suoi studi sulla decomposizione dei sali metallici, dell'acido acetico e di altri acidi vegetali. Prima del Faraday, egli giunse a dimostrare, *che la stessa quantità di elettricità è necessaria a liberare un equivalente di tutti i corpi binarii della formola AR*: e indipendentemente dalle ricerche di altri, provò che la quantità di elettrolite depositata è proporzionale, a parità di altre condizioni, al peso atomico dell'elettrolito diviso per la valenza colla quale esso è impegnato nella combinazione. Estese poi questa legge ai miscugli di due sali.

Il Matteucci lasciò indagini profonde in tutte le parti dell'elettrochimica coltivate ai suoi tempi; e, forse il primo, applicò la chimica fisica alla fisiologia; tanto che nel suo laboratorio vennero a studiare i suoi metodi non pochi illustri stranieri.

Ricordiamo anche Leopoldo Nobili, al quale sono dovuti gli eleganti disegni, prodotti dalla decomposizione dell'acetato di piombo sopra una lastra metallica funzionante da anodo, e che oggi sappiamo rappresentare le linee equipotenziali, che si avrebbero se la lamina fosse percorsa da correnti uscenti dal sistema catodico. (R. P.).

## CAPITOLO XI.

**Le origini della chimica organica.**

L'estendersi dell'orizzonte e del campo d'operazione della chimica, rese necessaria una trattazione metodica degli argomenti di cui essa s'occupava. Perciò nei varii trattati sistematici, che cominciarono a pubblicarsi, nel secolo XVII, si tentò di riunire i fatti chimici in una classificazione ordinata e razionale. Uno dei primissimi fra questi trattati fu il *Cours de Chimie* di Nicola Lemery, pubblicato nel 1675. Benchè Boerhaave definisca quest'opera come "un tumultuario ammasso di processi farmaceutici, senz'alcun disegno definito nè coerenza", essa è degna di nota per essere stata la prima a dividere la chimica in inorganica ed organica, divisione che s'è mantenuta fino ai giorni nostri.

Sarà opportuno accennare, il più brevemente possibile, allo stato generale delle conoscenze, riguardanti la chimica delle sostanze organiche durante i primi anni del secolo scorso. Come già s'è detto, da lungo tempo si conoscevano sostanze organiche, ad esempio l'acido acetico, la trementina, l'amido, lo zucchero, certe materie coloranti, certi olii; e la saponificazione e la fermentazione erano praticate fin da epoche molto remote. Gli alchimisti avevano preparato

svariati olii essenziali, eteri alifatici, ed eteri composti; e gli iatrochimici avevano ottenuto gli acidi benzoico e succinico, e l'acido acetico dal legno. Lo zucchero di latte fu preparato da F. Bartoletti (*Enc. hermetico dogmatica*) nel 1619. Lo zucchero d'uva è menzionato per la prima volta nel 1660 dal Glauber, il quale accenna alla presenza di esso nel miele. Boyle scoprì per primo l'esistenza dello spirito fra i prodotti della distillazione secca del legno. Pochi fra i seguaci di Stahl si occuparono di prodotti organici; e solo verso la fine del periodo flogistico si tornò ad occuparsi con crescente interesse delle sostanze d'origine animale e vegetale. Scheele isolò nel 1784 la glicerina, ed ottenne il *cloruro d'etile* dalla distillazione di una miscela di sal comune, di pirolusite, d'olio di vetriolo e di alcool. L'*acetato d'etile* fu preparato per la prima volta da Lauraquais nel 1759. Arvidson nel 1777 ottenne il *formiato d'etile*. Sembra che il primo a far menzione del corpo che per lungo tempo fu noto sotto il nome di *olio di vino*, sia stato Libavius; ma la vera natura di esso fu scoperta solo nel 1826 da Hennel. La formazione dell'aldeide fu riconosciuta per la prima volta da Scheele nel 1774, e successivamente studiata da Fourcroy e Vauquelin, da Döbereiner, da Gay Lussac; ma il primo ad isolarla in modo definitivo fu il Liebig (1835), che le diede il nome che porta.

Il primo acido organico conosciuto fu l'aceto (acido acetico), e per lungo tempo tutti gli acidi organici esistenti in natura e dotati di sapore acido vennero

considerati come identici all'aceto o come forme di esso. Solo durante la seconda metà del secolo XVIII si acquistò chiara conoscenza, che esistevano svariati acidi organici assolutamente distinti dall'acido acetico. L'*acido acetico glaciale* fu ottenuto per la prima volta da Löwiz nel 1789. Come prodotto della distillazione secca del legno, l'acido acetico fu ottenuto dapprima dal Götting nel 1779. La fermentazione acetica fu studiata assai presto: e supposizioni intorno al modo come il vino si cambia in aceto si leggono nelle opere di Basilio Valentino, di Becher (1669), di Lemery (1675), di Stahl (1667). Il Priestley, per qualche tempo, fu d'avviso che l'aceto contenesse un gas acido vegetale, ma in seguito scoprì e corresse il suo errore. La trasformazione diretta dello spirito di vino (alcool etilico) in acido acetico fu studiata da Lavoisier e da Berthollet; questi fu il primo a riconoscere chiaramente ch'essa era un processo d'ossidazione. La composizione quantitativa dell'acido acetico fu stabilita per la prima volta da Berzelius nel 1814. Molti acetati erano già noti da gran tempo. Il *verderame* è menzionato da Teofrasto, da Dioscoride e da Plinio; l'*acetato di zinco* era noto a Geber e l'*acetato di potassio* a Plinio, che fa menzione dell'uso di esso in medicina. L'*acetato d'ammonio* era pure usato in medicina fin dal principio del secolo XVIII, e specialmente dal medico Raimondo Minderer; l'*acetato di sodio* fu preparato da Duhamel nel 1736; l'*acetato di piombo* era noto già nel secolo XV, e fu chiamato da Libavius *saccharum plumbi quintessentiale*, alludendo

al suo sapore dolce. Quel che gli alchimisti chiamavano *lac virginis* era una soluzione tardiva di acetato basico di piombo, usata frequentemente in medicina, in special modo da Goulard nel 1760. Quel che ora chiamiamo *acetone* fu osservato per la prima volta da Libavius nel 1595, e successivamente da Boyle, durante la distillazione a secco dell'acetato di piombo: la formazione di esso da altri acetati fu osservata da Trommsdorf, da Derosne, e da Chenevix; quest'ultimo lo chiamò spirito piroacetico. Il primo ad accertarne la vera natura e composizione fu il Liebig, nel 1831.

La formazione del tartaro nella vinificazione era nota fin dai primi tempi: esso fu considerato e in origine chiamato *faex vini*. La parola "Tartarus" s'incontra nella letteratura alchimistica del secolo XI, ed è la forma latinizzata d'una parola araba. Marggraf nel 1764 riconobbe che il tartaro del vino conteneva della potassa; ma il primo ad isolarne l'acido tartarico fu Scheele nel 1769.

Il *tartrato doppio di potassa e di soda* fu preparato per la prima volta nel 1672 da Pietro Seignette, un farmacista di Rochelle, che lo usò in medicina. Il *tartaro emetico* fu scoperto da Adriano von Mynsicht nel 1631, e la sua vera natura fu spiegata da Bergmann nel 1773. Il primo a far menzione dell'*acido racemico* fu il fabbricante di prodotti chimici Kestner di Thann; ma la natura acida di esso era però riconosciuta nel 1819. La sua relazione con l'acido tartarico, del quale è

isomero, venne stabilita per la prima volta da Berzelius, a cui è pur dovuto il suo nome.

Gli ossalati esistenti in natura furono considerati per molto tempo come identici al tartaro. L'*acido ossalico* fu ottenuto da Scheele nel 1776 mediante l'azione dell'acido nitrico sullo zucchero: esso fu inoltre studiato da Bergmann, che ne osservò la decomposizione per effetto del calore, con formazione di un gas (ossido di carbonio) che ardeva con fiamma azzurra. L'identità dell'acido ossalico esistente in natura con quello ottenuto dallo zucchero fu stabilita da Scheele nel 1784; e il primo ad accertarne la composizione quantitativa fu Dulong nel 1815. L'*acido mucico* fu scoperto da Scheele nel 1780, e studiato da Fourcroy, che gli diede il nome ch'esso porta ora. Scheele conobbe altresì l'*acido piromucico*, osservato pure da Hermbstädt e da Houton-Labillardière. L'*acido canforico* fu per la prima volta riconosciuto da Bouillon-Lagrange e Vauquelin. L'*acido suberico* fu scoperto dal Brugnatelli nel 1787.

Che dal belzuino si potesse ottenere mediante sublimazione un prodotto (*acido benzoico*), era noto già nel secolo XVI; e Turquet de Mayerne lo introdusse in medicina sotto il nome di *fiori di belzuino*. Scheele dimostrò che questo acido si poteva ottenere dal belzuino anche per via umida. Lehmann nel 1709 lo trovò nel balsamo del Perù; Rouelle, nell'orina della vacca e del cammello. Liebig nel 1829 scoprì la differenza tra l'*acido ippurico* e l'acido benzoico.

L'acido caratteristico dell'ambra (*acido succinico*) fu per la prima volta scoperto da Poth nel 1753.

Il primo a isolare l'*acido formico* fu Wray nel 1676; l'*acido lattico* fu scoperto nel 1780 da Scheele nel latte inacidito: per un certo tempo esso fu riguardato come acido acetico impuro, finchè Berzelius ne scoprì la presenza nel succo dei muscoli e ne stabilì l'individualità. La sua vera composizione fu accertata da Mitscherlich e da Liebig nel 1832. L'*acido nitrico* era noto fin dal secolo XIII, ma il primo che lo isolò in modo ben definito fu Scheele nel 1784. Il succo di mela era usato in medicina nel secolo XVI, e il sale sodico del suo acido caratteristico (*acido malico*) fu preparato da Donald Monro nel 1767.

Già gli antichi sapevano che l'estratto di noce di galla acquistava un color nero quando veniva mescolato con una soluzione di vetriolo di ferro; Boyle e Bergmann attribuirono tale fenomeno alla presenza di uno speciale acido. L'*acido gallico* fu isolato per la prima volta da Scheele nel 1785, e la sua composizione fu determinata dal Berzelius nel 1814. L'*acido tannico* fu definitivamente riconosciuto come distinto dall'acido gallico per opera di Seguin, nel 1795.

La mellite si trova menzionata nei trattati mineralogici del secolo XVI; e Klaproth nel 1799 dimostrò ch'essa è un sale formato dall'alluminio con uno speciale acido, l'*acido mellico*.

L'*azzurro di Prussia* fu scoperto per caso nel 1710 da un tintore di nome Diesbach: e il relativo metodo di

fabbricazione venne fatto conoscere per la prima volta da Woodward nel 1724. La speciale reazione da cui lo si otteneva fu oggetto delle indagini di molti chimici di quel tempo, senza che si giungesse ad alcun risultato decisivo. Lo Scheele osservò, che quando il sale che unito al vetriolo produce la tinta azzurra, veniva distillato con acido solforico, si otteneva un acido volatile, infiammabile e solubile nell'acqua. Bergmann diede a questo acido il nome di *acidum coerulei berolinensis*, cioè, "acido dell'azzurro di Berlino", e in seguito il Guyton de Morveau lo chiamò *acido prussico*. Scheele preparò inoltre i cianuri d'argento e d'ammonio. Fu Berthollet a stabilire che l'acido prussico non conteneva ossigeno. L'acido prussico anidro fu ottenuto per la prima volta da Von Ittner, che fu pure il primo ad accertarne l'alto potere venefico. Già Bolim nel 1802 aveva osservato la presenza dell'acido prussico nell'olio di mandorle amare, la cui natura venefica era nota già a Discoride. Porret fu il primo ad isolare perfettamente il *ferrocianuro di potassio*, e scoprì in seguito i *tiocinati*, la cui composizione quantitativa fu determinata da Berzelius nel 1820. Che l'acido prussico fosse un composto d'idrogeno e cianogeno, fu stabilito da Gay Lussac nel 1815.

Nel 1822 Wöhler scoprì l'*acido cianico*, e L. Gmelin i *ferrocianuri*.

Il *mercurio fulminante* fu preparato per la prima volta nel 1800 da Howard, e l'*argento fulminante* da Brugnatelli nel 1802. Liebig nel 1822 riconobbe che



essi contenevano uno speciale acido, da lui denominato *acido fulminico*, e dimostrò ch'esso aveva la stessa composizione dell'acido cianico scoperto da Wöhler. L'*acido urico*, così denominato da Fourcroy, fu scoperto nel 1776 da Scheele entro a calcoli biliari. L'*urea* venne per la prima volta isolata perfettamente da Fourcroy e Vauquelin nel 1799, e venne preparata sinteticamente da Wöhler nel 1828.

I principii amari delle piante e le loro virtù medicinali attrassero presto l'attenzione dei chimici; ma il primo tentativo d'isolarli fu fatto da Fourcroy e Vauquelin sulla china peruviana, da lungo tempo nota per le sue proprietà febbrifughe. Nel 1806 Vauquelin ottenne l'*acido chinico*: mentre la *cinconina* fu isolata per la prima volta da Gomes nel 1811.

La natura chimica dell'oppio fu oggetto di numerose ricerche nei primi anni del secolo XIX. Nel 1805 Sertürner vi scoprì l'esistenza dell'*acido meconico*, e nel 1817 quella della *morfina*, ch'egli riconobbe come un alcaloide. La *narcotina* fu scoperta da Robiquet nel 1835. Altre sostanze amare vennero studiate da Pelletier e Caventou, i quali nel 1818 scoprirono la *stricnina*, nel 1819 la *brucina*, e nel 1820 la *veratrina*.

I seguaci contemporanei e diretti di Lavoisier furono i primi a tentare sistematicamente di mettere in chiaro la natura chimica dei prodotti organici d'origine animale. Appartengono a questo periodo i lavori di Fourcroy e Vauquelin sulla chimica animale. Chevreul, discepolo di Fourcroy, nel primo decennio del secolo scorso lavorò

attorno all'orina, all'adipocera ed ai grassi animali. Kirchhoff nel 1811 scoprì il metodo per convertire l'amido in zucchero; e Döbereiner nel 1822 descrisse un metodo di preparazione artificiale dell'acido formico. Dumas e Boullay nel 1827-1828 prepararono una quantità di nuovi derivati dell'alcool etilico; e nel 1834 Dumas e Peligot studiarono similmente la chimica dell'alcool metilico, e rilevarono nei suoi composti molte analogie, non solo tra di loro, ma anche con sostanze inorganiche.

Benchè alla fine del primo venticinquennio del sec. XIX si fosse già accumulata una considerevole quantità di notizie intorno all'esistenza, ai modi di presentarsi ed alle proprietà dei corpi trovati nel regno animale e nel regno vegetale, tuttavia non si fece in quel periodo alcun serio tentativo di studiarli sistematicamente. Infatti essi non vennero neppur considerati come soggetti all'azione delle leggi, che s'erano trovate applicabili ai prodotti del mondo inorganico; ed invero era stato lo studio di questi ultimi prodotti, che aveva fatto scoprire quelle leggi.

Fino al 1828 si ritenne che fra le sostanze inorganiche e le organiche esistesse una differenza ben netta, la quale consisteva in questo; che le prime potevano esser preparate artificialmente nel laboratorio, ed anche mediante la sintesi dei loro elementi, mentre le seconde non potevano formarsi che nei corpi degli animali e delle piante, per azione della forza vitale. Ma in quell'anno, il Wöhler dimostrò che l'urea, la quale è essenzialmente un prodotto del metabolismo animale, poteva essere preparata

sinteticamente con materie inorganiche. In breve si scoprirono parecchi altri esempi dello stesso genere, i quali dimostrarono infondata l'idea, che le sostanze organiche potessero solo prodursi per effetto dei processi vitali. Per giunta, si preparò un gran numero di sostanze non ancor trovate nei regni animale e vegetale, benchè analoghe per carattere a quelle prodotte dalle azioni fisiologiche. Non si può dunque fare una distinzione assoluta fra la chimica del mondo inorganico e quella del mondo organico.

Oggidì noi "per composti organici" intendiamo semplicemente i composti del carbonio. Questi sono così numerosi e sovente così complessi, che è conveniente farne un gruppo a parte e studiarli in una speciale sezione della chimica. Da principio si credette, che nella composizione delle sostanze organiche entrassero solo pochissimi elementi; ciò infatti era ritenuto come una delle differenze fondamentali fra i composti organici e gl'inorganici. Il Lavoisier era d'avviso che tutti i corpi organici fossero combinazioni di carbonio, idrogeno e ossigeno. Berthollet fu il primo a scoprire la presenza dell'azoto in un prodotto di origine animale. Lo zolfo e il fosforo vi furono scoperti più tardi. Non v'è evidentemente alcuna ragione di escludere *a priori* la possibilità, che qualsiasi elemento si unisca al carbonio ed entri nella composizione di una sostanza organica.

Lavoisier fu uno dei primi a ideare dei metodi per investigare la composizione dei composti organici (o del carbonio), e ad indicare i principii generali mediante i

quali si potevano determinare le proporzioni relative degli elementi in tali sostanze contenute. Questi metodi erano tuttavia così imperfetti, che fino al termine del primo decennio del secolo XIX non si riuscì neppure a scoprire se i composti organici obbedissero alla legge delle proporzioni multiple. Ma grazie agli sforzi di Berzelius, di Gay Lussac, di Thénard, e specialmente di Liebig (1830), i metodi d'analisi organica vennero perfezionati a tal segno, che divenne possibile determinare con certezza la composizione empirica di tali sostanze. Ottenuto questo, lo sviluppo di questa parte della chimica si effettuò con una rapidità inaudita. Non solo si stabilì la composizione d'un gran numero di prodotti, come dello zucchero, dell'amido, degli acidi vegetali, di certi alcaloidi, ecc., ma si misero in luce fatti del tutto inattesi, fra i quali uno dei più sorprendenti fu l'*isomerismo*.

Fin verso la fine del primo venticinquennio del secolo XIX, parve evidente di per sè stesso, che sostanze aventi la medesima composizione percentuale dovessero necessariamente essere identiche. Ma nel 1823 Liebig dimostrò che il cianato d'argento del Wöhler aveva la stessa composizione del fulminato d'argento. Faraday nel 1825 trovò nel gas d'olio un idrocarburo che aveva la medesima composizione del gas oleofacente (etilene), ma ne differiva affatto nelle altre proprietà; e nel 1828 Wöhler scoprì che l'urea e il cianato d'ammonio, sostanze assolutamente dissimili, erano identiche per composizione centesimale. Infine Berzelius scoprì la stessa cosa

per gli acidi tartarico e racemico, e per conseguenza propose d'indicare il fatto in generale col nome d'*isomerismo*. Egli rilevò inoltre, che il fenomeno non si poteva spiegare se non supponendo, che nei composti isomeri fossero diverse le posizioni relative degli atomi.

Ma l'influenza dell'aggruppamento molecolare od atomico sul carattere specifico d'una sostanza, non è soltanto limitata ai corpi composti; lo stesso fenomeno si può osservare anche in certi corpi semplici. Lavoisier stabilì in modo definitivo, che il diamante e il carbone vegetale erano chimicamente la stessa cosa, ambedue essendo forme del carbonio. Scheele dimostrò che la grafite era una terza forma del carbonio. In seguito si dimostrò, che anche il fosforo, lo zolfo e l'ossigeno potevano esistere in varie forme. Gli esempi di tal genere furono raggruppati nel 1841 dal Berzelius sotto il nome di *allotropia*.

Il riconoscimento del fatto dell'*isomerismo* esercitò una grande influenza sullo sviluppo della chimica organica, e condusse da ultimo all'ipotesi che nei composti organici si trovassero speciali gruppi d'elementi, o complessi atomici, cioè i cosiddetti *radicali*; concetto questo basato in origine sulla scoperta fatta da Gay Lussac del *cianogeno*, un composto di carbonio e azoto, che si trovò comportarsi come un corpo semplice, come il cloro, per esempio, e dare origine a composti analoghi ai cloruri corrispondenti. Quest'idea, dell'esistenza di radicali composti, fu grandemente corroborata da una memorabile investigazione,

compiuta nel 1832 da Liebig e Wöhler sull'olio di mandorle amare e sui suoi derivati; investigazione in cui essi dimostrarono potersi supporre, che tali sostanze contenessero uno speciale gruppo o radicale, da loro chiamato *benzoile*, il quale si comportava come un corpo semplice. L'idea di gruppi d'elementi che entravano in una combinazione o ne uscivano come avrebbe fatto un corpo semplice, non era nuova per i chimici; il caso del cianogeno, scoperto dal Gay Lussac nel 1815, non era il solo di tal genere. Nel 1828 Dumas e Boullay tentarono di classificare i derivati dell'alcool e dell'etere come composti contenenti un radicale comune, da loro chiamato *eterina*. Il Gay Lussac osservò, che la densità del vapore dell'alcool etilico sembrava dimostrare, che esso risultasse di volumi uguali d'etilene e d'acqua. Robiquet poi aveva dimostrato potersi supporre, che il cloruro d'etile fosse un composto d'acido cloridrico e d'etilene; e il Döbereiner aveva considerato l'acido ossalico anidro come una combinazione di anidride carbonica con ossido di carbonio.

Ma la ricerca di Liebig e di Wöhler servì a precisare questo concetto, ed esercitò per tal modo una profonda influenza sullo sviluppo della chimica organica, in quanto dimostrò che questo ramo della chimica poteva essere considerato come la chimica dei radicali composti, e contraddistinto così dalla chimica inorganica, la quale è la chimica dei radicali semplici. Nuovo appoggio, venne a questo modo di vedere, dalla

notevole ricerca compiuta dal Bunsen sulla cosiddetta *alcarsina* o "liquido fumante di Cadet"; sostanza di odore ributtante, velenosissima, ed infiammabile spontaneamente, che da lungo tempo si sapeva formarsi allorchè si riscaldava un acetato alcalino con anidride arseniosa. Il Bunsen dimostrò, che questo liquido conteneva un radicale composto di cui l'arsenico era un componente; e preparò una serie di derivati, i quali si potevano rappresentare tutti come combinazioni di quel radicale, ch'egli chiamò *cacodile*. Gli studi di Kolbe sulla decomposizione elettrolitica degli acetati, e la scoperta fatta da Frankland dello *zincoetile*, fornirono un altro validissimo appoggio alla dottrina dei radicali composti.

Benchè questa dottrina abbia indubbiamente dato un forte impulso allo studio della chimica organica, a poco a poco si comprese, che il fondare la distinzione fra la chimica inorganica e l'organica sui radicali semplici della prima e sui radicali composti della seconda, era una concezione imperfetta e fallace dei veri rapporti esistenti fra questi due rami principali della chimica. I fatti dimostrarono, che le proprietà d'una sostanza dipendevano più dalla disposizione dei suoi atomi, che non dalla natura di essi. La dottrina dei radicali composti era implicitamente un tentativo di estendere le concezioni dualistiche del Berzelius ai fatti della chimica organica, e come tale riuscì accetta al grande chimico svedese. Ma s'era già trovato che il dualismo aveva i suoi limiti, anche nella chimica inorganica; e questi limiti divennero

ancor più manifesti allorchè si cercò d'applicarlo alla chimica organica. Si fecero pertanto dei tentativi – principalmente da parte dei chimici francesi Laurent, Dumas e Gerhardt – per rappresentare le sostanze organiche con metodi in cui i concetti elettrochimici e dualistici di Berzelius e dei suoi seguaci non avessero parte alcuna. Come si siano svolti questi tentativi e come in seguito essi abbiano dato origine alla chimica organica attuale, si vedrà nella seconda parte di quest'opera.

Converrà inoltre rimandare ogni notizia biografica dei creatori della chimica organica – Liebig, Wöhler, Dumas – a quando esporremo diffusamente l'opera loro e i risultati che ne derivarono. Benchè si possa dire, che le basi della chimica organica siano state gettate durante gli ultimi anni della prima metà del secolo XIX, solo nella seconda metà di esso venne innalzato l'edifizio di quella scienza.

Cercheremo qui di completare le notizie, che sugli studi della chimica in Italia durante il secolo XVIII e ai primordi del XIX, furono date a pagine 110, 121 e 142. È necessità confessare, che questo ramo dello scibile fu da noi specialmente trascurato, in quell'epoca, e per molteplici cause. La condizione generale della penisola, innanzi tutto; condizione che il Guareschi ha tratteggiato nella sua *Storia della Chimica dal 1750 al 1800*, occupandosi, non soltanto dello spirito generale del paese, ma anche della posizione fatta dai governi agli studi. Quest'ultima aveva, fin d'allora, necessario riscontro nel famoso "serva, paghi e me n'avanza", così bene illustrato più tardi dall'imperatore



Francesco I nella sua risposta ai professori dell'Università di Pavia: "*insegnate ai miei sudditi ad obbedirmi, e saranno dottissimi*".

Nel caso particolare della Chimica, il male era aggravato dagli anteriori pregiudizii da cui era stata circondata l'alchimia; tanto che in Piemonte, chi si professava chimico si esponeva al pubblico sospetto, se non al pubblico disprezzo.

Allorchè, fuori d'Italia, gli studii chimici levarono rumore, si cercò anche da noi di seguirli: ma la mancanza dei mezzi di indagine e la male intesa ostilità dei governi e della Chiesa non poterono fare a meno di ridurre a ben poca cosa gli sforzi dei volenterosi.

D'altra parte lo studio dell'elettricità e la memorabile lotta fra Galvani e Volta, assorbì le menti degli studiosi alla fine del secolo XVIII ed al principio del XIX; mentre gli avvenimenti politici, trasformando i sudditi in cittadini, li costringevano ad un nuovo modo di pensare ed a nuove aspirazioni. Cosicchè dopo la restaurazione avvenne questo: che i governi, ognor più timorosi dell'albero della scienza, che secondo loro scalzava la tradizione e le autorità costituite, furono ancor più restii a conceder mezzi per nuovi studi, confortati ed incitati talvolta dalla Chiesa, ed anzi perseguitarono quanti mostravano di voler uscire dalle rotaie della fede e dell'obbedienza passiva. Gli scienziati, dall'altra parte, sapevano ormai, che soltanto un governo nazionale avrebbe goduto dell'esplicarsi delle nuove energie intellettuali del paese, e cooperato al risorgere degli studi fra noi, e mirarono, per conseguenza, più che ad altro, a prepararsi una patria, riunendosi a cospirare nei congressi scientifici (1839-1847).

E trattandosi della chimica, una scienza che dalla ricerca dei rimedii ai nostri malanni si estende fino all'indagine dei mezzi per distruggere i nemici, le diffidenze dei governi dovevano essere fors'anche acuite dalle catastrofi che le macchine infernali dei cospiratori avevano recato qua e là, fin dai tempi del Direttorio, e

persuadere perciò a limitarne gl'insegnamenti a quanto era necessario per medici e farmacisti.

Poco ci rimane quindi da spigolare. Giova tuttavia ricordare il nome di Marco Carburì (1731-1808), professore a Padova, che scoprì la lega fra nichel e argento, e ritrovò il modo per avere l'anidride solforica, che il Lemery, primo ed isolarla, non sapeva più riottenere. Costanzo Bonvicino (1739-1812), che fu il primo professore di chimica dell'Università torinese, indicò il processo migliore per ottenere acido acetico glaciale dall'acetato di rame cristallizzato. Carlo Morozzo (m. 1804) studiò l'azione decolorante dell'anidride solforosa, e dimostrò che la rugiada contiene disciolta anidride carbonica e ossigeno in proporzioni maggiori di quello che sia nell'aria. Moretti Gius. ottenne (1808) l'acido picrico dall'azione dell'acido nitrico sull'indaco, e ne studiò alcuni sali. Lazzaro Spallanzani, oltre i suoi ben noti studi di chimica fisiologica, si occupò della luce emanata dal fosforo, dimostrando contro il Götting, che essa è dovuta ad una vera ossidazione di quel corpo. Anton Maria Lorgna (1736-1796), il fondatore della Società italiana di Scienze, ritrovò l'encaustico degli antichi, si occupò delle nitriere artificiali, e della composizione dell'acqua di mare. Angelo Bellani (1776-1852), illustre cultore della meteorologia, studiò come varia la temperatura di accensione del fosforo colla densità dell'ossigeno, l'azione decolorante del cloro, e quella catalitica della spugna di platino.

Ed anche vanno ricordati Gaspare Cerioli di Cremona, che nel 1807, e perciò prima del Vauquelin, scoprì la nicotina. Bartolomeo Bizio, che studiò l'essenze (1828), riprodusse la porpora di Tiro (1835) dal *Murex brandaris*, e quella di Taranto dal *M. Trunculus*, scoprendovi una sostanza analoga all'azzurro d'indaco. Distillò il gas dal legno, e con esso, nel 1816, illuminò il loggiato dell'Accademia di Belle Arti in Firenze. Scoprì il rame nei molluschi e in alcune sostanze vegetali. Riccardo Tupputi, infine (Guareschi, *Suppl.* 1902, pagina 461), studiò nel laboratorio del Vauquelin e nel 1811 stabilì la composizione

dell'ossido e del solfato di nickel, e l'azione dei sali di questo metallo sull'economia animale.

Circa le applicazioni, citeremo soltanto gli svariati tentativi fatti per ottenere lo zucchero da molte piante, per sostituirlo a quello di canna, che il blocco continentale escludeva dai nostri mercati. E così il Gioannetti l'ottenne dal fusto di *zea mais*, Cavezzali lo estrasse dall'uva e dal miele, un Guerrazzi di Livorno, ed altri, dalle castagne con buon risultato, poichè ne furono impiantate due fabbriche: una a Lucca e l'altra a Firenze.

Sulla fine del secolo XVIII s'iniziò in Toscana l'industria dell'acido borico. Nel 1776 Hoefler e Mascagni trovaron quest'acido nei lagoni di Pomarance, e nel 1816 il Gazzeri ideò di perforare i terreni boraciferi per ottenere soffioni artificiali. Il metodo fu applicato su larga scala, e perfezionato da Fr. Larderel, che nel 1837 pensò di sostituire al combustibile impiegato lo stesso calore dei soffioni, la di cui temperatura va da 104 a 115°, riprendendo un'idea del Mascagni. Da questo momento l'industria dell'acido borico prese uno sviluppo mondiale, e fu vanto dei conti Larderel di Livorno.

(R. P.).

## CAPITOLO XII.

**Il sorgere della chimica fisica.**

Fisica e chimica sono sorelle gemelle, figlie della filosofia naturale, e, come i cigni di Giunone, congiunte ed inseparabili. La fisica si occupa delle forme d'energia, che agiscono sulla materia; la chimica studia la materia, che a tali energie è soggetta. L'una dunque è complemento dell'altra.

I filosofi d'un tempo non facevano alcuna vera distinzione tra esse, almeno nei loro studi. Uomini come Boyle, Black, Cavendish, Lavoisier, Dalton, Faraday, Graham, Bunsen, erano pionieri "nel senso largo della parola", i quali spingevano le loro ricerche in campi comuni ai due rami, come guidavano il loro genio e le loro inclinazioni. Per conseguenza è avvenuto, che molte cosiddette leggi fisiche furono scoperte da chimici di professione; ed è pure avvenuto, che uomini i quali avevano incominciato la loro carriera scientifica in qualità di chimici, come Dalton, Regnault e Magnus, finirono per dedicare tutte le loro energie a determinazioni fisiche; oppure, come Black, Faraday e Graham, si consacrarono alla dilucidazione di problemi fisici. Siccome alcune di queste leggi e alcuni di questi problemi hanno avuto grande influenza sul progresso della chimica, così in

ogni trattazione storica di questo argomento si rende necessario qualche cenno intorno alla loro origine ed all'azione che esercitarono sullo sviluppo delle teorie chimiche.

I rapporti del calore coi fenomeni chimici sono così intimi e così evidenti, che lo studio di essi doveva di necessità attrarre assai presto l'attenzione degli scienziati. Ma sol quando questo studio si volse ai rapporti quantitativi, divenne possibile formulare delle generalizzazioni importanti. La più parte delle valutazioni quantitative del calore sono in fondo basate sul termometro; ed è a scienziati inglesi che noi andiamo debitori dei primi tentativi di fare del termometro uno strumento di cui si potesse fidarsi.

A questo riguardo possiamo citare i nomi di Newton e di Shuckburg. Brook Taylor nel 1723 fece uno studio speciale sul termometro come misuratore della temperatura. In altre parole, egli cercò di scoprire se eguali differenze di dilatazione e di contrazione del liquido termometrico corrispondessero ad eguali aggiunte o sottrazioni di calore; e dimostrò, che il principio del nostro termometro è valido almeno per le temperature comprese fra il punto d'ebollizione e il punto di solidificazione dell'acqua. Questi esperimenti furono in seguito ripetuti e confermati dal Cavendish e dal Black<sup>29</sup>.

---

<sup>29</sup> Premesso, che storici accurati quali il Poggendorf non esitano a riconoscere il Galilei come inventore del termometro, l'Italia deve ricordare che è onore dell'Accademia del Cimento

La scoperta del fenomeno del *calore latente*, fatta dal Black qualche tempo prima del 1760, ha grande importanza nella storia della scienza. Allora si riconobbe, che lo stato d'aggregazione di una sostanza è connesso ad una quantità definita di calore; e che per ottenere un cambiamento di stato si deve impiegare una quantità definita d'energia, sotto forma di calore. Si presagì, per tal modo, il rapporto quantitativo esistente fra lavoro dinamico ed energia termica.

La dottrina del *calore specifico* fu esposta dal Black nelle sue lezioni a Glasgow tra il 1760 e il 1765. Questo

---

l'aver perfezionato e condotto alla forma attuale questo strumento. Fu primo il Cimento ad adoperare il mercurio come liquido termometrico, e i termometri fabbricati dall'Accademia furono liberalmente regalati agli studiosi d'ogni paese (*Comptes Rendus*, t. CXXI, pag. 230). Il Newton adoperava invece olio di lino. Carlo Renaldini (*Philosophia naturalis*, 1694) propose, per il primo, di prendere le temperature del ghiaccio in fusione e dell'acqua in ebollizione, come punti fissi del termometro; il Newton, invece (1701), prese per secondo punto fisso la temperatura del corpo umano. Il Cimento aveva perfino costruito i termometri con bulbo a spirale, sui quali fu di recente rivolta l'attenzione di parecchi.

In quanto a Brook Taylor egli cercò soltanto di dimostrare, che in un termometro *ad olio di lino* la dilatazione è proporzionale all'aumento di temperatura, dal *freddo* all'acqua bollente (*Phil. Transactions*, March-April 1723, pag. 291); ma i particolari riferiti non permettono di giudicare dell'esattezza dell'esperienza. Lo Shuckbury si occupò (1779) di studiare come varia la temperatura di ebollizione dell'acqua coll'altitudine, fenomeno già conosciuto da tempo. Studiò poi minutamente ogni particolare della graduazione il nostro Bellani (R. P.).

soggetto fu in seguito studiato sperimentalmente da Irvine tra il 1765 e il 1770, e da Crawford nel 1779. Una serie di determinazioni fu pubblicata da Wilcke nel 1781, negli *Atti* dell'Accademia Svedese: qui troviamo usato per la prima volta, il termine *calorico specifico*, mutato poi in quello di *calore specifico*. Verso quest'epoca, la determinazione della quantità di calore, necessaria per elevare di un determinato numero di gradi la temperatura d'una sostanza, fu oggetto delle esperienze di molti osservatori: principalmente di Lavoisier e di Laplace, i quali perfezionarono molto gli apparecchi calorimetrici. I valori ch'essi ottennero per il calore specifico dei varii corpi, rimasero per lungo tempo quelli più degni di fede. Le loro comuni ricerche influirono anche in un altro modo sullo sviluppo della termochimica: indicando cioè le condizioni sperimentali generali richieste, per garantire l'accuratezza di siffatte determinazioni. Lavoisier e Laplace misurarono altresì, nel 1782-1783, il calore sviluppato dalla combustione dei corpi, e quello prodotto durante la respirazione. Nel 1819 Dulong e Petit notarono, che i calori specifici di parecchie sostanze, e più particolarmente dei metalli, erano inversamente proporzionali ai loro pesi atomici; o, in altre parole, che il prodotto del calore specifico per il peso atomico era costante; come dimostra la tavola seguente, che contiene alcuni dei risultati ottenuti da Dulong e Petit:

Elemento	Peso atomico	Calore specifico	Calore atomico
Bismuto	208	0,0288	6,0
Piombo	207	0,0293	6,0
Oro	197	0,0298	5,8
Platino	195	0,0314	6,1
Argento	108	0,0570	6,1
Rame	63	0,0952	6,0
Ferro	56	0,1138	6,4

Di qui si vede, che questi varii elementi hanno lo stesso calore atomico o quasi; in media 6,2.

Questo parrebbe dimostrare che, come si espressero Dulong e Petit, "gli atomi dei corpi semplici hanno capacità uguali per il calore". Le piccole divergenze da un valore costante sono dovute in parte ad errori d'osservazione; ma più particolarmente alla circostanza che i corpi esaminati non sono in condizioni tali da prestarsi ad un confronto rigoroso, perchè non sono tutti ugualmente lontani dal loro punto di fusione. E poichè fu dimostrato, che la quantità di calore necessaria per elevare di un dato numero di gradi la temperatura d'un corpo cresce col crescere della temperatura iniziale, la temperatura a cui veniva eseguita ogni singola determinazione influiva sul valore del calore atomico. Le divergenze più notevoli da un valore costante furono osservate nei metalloidi (per esempio, nel carbonio i vari stati allotropici hanno diverso calore specifico) e in generale negli elementi di piccolo peso atomico; nei quali la variazione del calore specifico con la temperatura è particolarmente rapida.



Il significato del principio generale scoperto da Dulong e Petit, malgrado le restrizioni a cui andava soggetto, fu nondimeno assai presto apprezzato; in quanto si comprese, che la conoscenza del calore specifico d'un elemento poteva essere di grande utilità per la determinazione del suo peso atomico. Si doveron dimezzare parecchi pesi atomici, determinati da Berzelius principalmente in base a considerazioni chimiche: e benchè l'esperienze successive abbiano dimostrato che la legge di Dulong e Petit non si presta alla semplice espressione matematica ch'essi le diedero, tuttavia essa si è dimostrata utilissima nell'accertamento dei pesi atomici dubbi.

**Pier Luigi Dulong** nacque nel 1785 a Ronen, e dopo aver studiato chimica e fisica alla Scuola Politecnica di Parigi, fu nominato professore di chimica, e in seguito professore di fisica della scuola stessa. Nel 1830 ne fu nominato Direttore degli studi; e nel 1832 divenne segretario perpetuo dell'Accademia delle Scienze. Da giovane lavorò con Berzelius, e fece con esso la prima accurata determinazione approssimativa della composizione quantitativa dell'acqua. Nel 1811 scoprì l'esplosentissimo *cloruro d'azoto*, e nello studiarlo riportò gravi lesioni e perdette un occhio e parecchie dita. Morì nel 1838.

Il suo collaboratore, **Alessio Teresio Petit**, nacque nel 1791 a Vesoul, e morì nel 1820, professore di fisica al Liceo Bonaparte.

Il tentativo fatto dal Neumann, di estendere la "legge" di Dulong e Petit ai corpi composti, ebbe un successo soltanto parziale. Neppure dalla conoscenza del calore specifico dei liquidi è seguita alcuna generalizzazione importante. Quasi contemporaneamente alla pubblicazione della "legge" di Dulong e Petit, il Mitscherlich fece conoscere il fatto, che la somiglianza di composizione chimica è frequentemente accompagnata dall'identità della forma cristallina. Boyle, già fin dalla metà del secolo XVII, aveva insistito sull'importanza delle forme dei cristalli, per una più chiara conoscenza della struttura interna dei corpi. Romé de l'Isle e Haüy avevano notato, che molte sostanze fra loro differenti avevano la stessa forma cristallina. Si era osservato, che un cristallo di allume potassico messo in una soluzione d'allume ammoniaco, seguitava a crescervi, conservando la sua forma; e osservazioni consimili s'erano fatte riguardo ai vetrioli. L'invenzione, fatta da Wollaston, del goniometro a riflessione facilitò grandemente l'investigazione di questi fenomeni. Il Mitscherlich dimostrò, che i fosfati e gli arseniati di composizione analoga avevano la stessa forma cristallina; cioè, in altre parole, erano isomorfi. Lo stesso fu osservato nei solfati e seleniati di costituzione analoga, negli ossidi di magnesio e di zinco, ecc. Berzelius riconobbe subito il valore, che l'isomorfismo aveva per determinare i gruppi naturali degli elementi e per dedurne la composizione dei sali, e chiamò questa scoperta del suo discepolo Mitscherlich, "la più importante dopo quella della dottrina delle propor-

zioni chimiche". Le quantità degli elementi rimpiazzantisi l'un l'altro in composti isomorfi vennero da lui considerate come misura dei loro pesi atomici; e questo principio fu in seguito da lui costantemente adoprato, ogni volta che gli fu possibile, come criterio per fissarne i valori. Altri investigatori hanno in questo seguito il suo esempio, e l'isomorfismo è riguardato, ancora adesso, come una considerazione importante nello stabilire i rapporti genetici d'un elemento.

**Eilhard Mitscherlich**, figlio di un pastore evangelico, nacque nel 1794 a Neu Ende presso Jever, nell'Oldenburg, e dopo aver studiato la filologia e le lingue orientali ad Heidelberg, si recò a Parigi, e poscia a Göttingen, dove s'occupò di scienze naturali. Nel 1818 andò a Berlino e quivi cominciò a lavorare attorno agli arseniati ed ai fosfati, di cui fu il primo a scoprire la somiglianza di forme cristalline. A tale riguardo l'amico suo Gustavo Rose, il mineralogista, gl'insegnò i metodi della cristallografia, per metterlo in grado di verificare la sua scoperta e di stabilirla mediante misure goniometriche. Nel 1821 egli si recò da Berzelius a Stocolma, e quivi continuò le sue ricerche sulla connessione tra la forma dei cristalli e la composizione chimica. Per suggerimento di Berzelius adottò il termine "isomorfismo" per esprimere tale connessione, conseguenza meccanica dell'identità di costituzione atomica. Nello stesso anno fu nominato successore del Klaproth a Berlino, dove morì nel 1863.

Il Mitscherlich lavorò pure attorno ai manganati e permanganati, all'acido selenico, al benzene ed ai suoi derivati, ed alla produzione artificiale di minerali.

Lo studio dei fenomeni fisici dei gas, iniziato nel 1660 colla scoperta, fatta dal Boyle, della legge della loro compressibilità, ha grandemente contribuito a far conoscere la natura intrinseca di questi corpi. Il Boyle si limitò a dimostrare la sua legge per l'aria atmosferica; ma la sua osservazione fu in seguito (1676) generalizzata dal Mariotte. Charles, Dalton e Gay Lussac dimostrarono, l'uno indipendentemente dall'altro, che i gas hanno tutti il medesimo coefficiente di dilatazione termica. (Cfr. nota a pag. 124<sup>30</sup>).

Già i Greci avevano supposto, che i gas fossero formati da particelle animate da un movimento intrinseco; ma la prova sperimentale evidente di un tal modo di vedere riguardo alla costituzione dei gas venne data per la prima volta nel 1829-1831 da Tommaso Graham, il quale scoprì che i gas si muovono o si diffondono con velocità inversamente proporzionali alle radici quadrate delle loro densità. Questa scoperta del Graham servì anche a spiegare osservazioni dello stesso genere, fatte in precedenza dal Priestley, Döbereiner e Saussure. Questo cambiamento di posizione delle particelle costitutive è una proprietà inerente ai gas. Per la diffusione non è necessaria una disuguaglianza di densità; e Graham lo dimostrò mettendo in comunicazione fra loro due vasi, uno dei quali conteneva dell'azoto e l'altro dell'ossido di

---

<sup>30</sup> Nota 28 in questa edizione elettronica.

carbonio, gas che hanno la medesima densità: trascorso un certo tempo, si trovò che i due gas si erano uniformemente diffusi nei due recipienti.

Come si sia trovato che queste leggi erano in mutua dipendenza e connessione, e come esse abbiano condotto a formulare una teoria molecolare dei gas, che serve a spiegare le leggi stesse, come pure certi altri fenomeni gassosi da menzionarsi in seguito, diremo nella seconda parte di quest'opera.

Alla fine del periodo di cui ci occupiamo, vale a dire alla metà del secolo XIX, era già accumulato un considerevole materiale di notizie intorno alle condizioni che determinano i differenti stati d'aggregazione della materia; alle condizioni cioè che permettono il passaggio dallo stato gassoso allo stato liquido, e dallo stato liquido allo stato solido. Che una medesima sostanza potesse esistere nei tre stati gassoso, liquido e solido, era naturalmente dimostrato all'evidenza dall'esempio dell'acqua. Anche le razze più primitive dovettero venire in chiaro, che il vapore, la rugiada, la pioggia, la neve, la grandine e il ghiaccio non erano che modificazioni di una sola e medesima sostanza. Col crescere del sapere, si vennero a conoscere altri corpi che potevano, come l'acqua, esistere in diversi stati fisici. Era naturale il supporre, che questo fosse un attributo generale, e che tosto o tardi tutti i corpi potrebbero ridursi ad esistere in ciascuno dei diversi stati d'aggregazione.

Durante il primo venticinquennio del secolo scorso si fecero tentativi per dimostrare, che tutti i corpi aeriformi

allora noti erano semplicemente vapori più o meno lontani dal loro punto di liquefazione, e ancor più dal loro punto di congelamento. Monge e Clouet condensarono l'anidride solforosa qualche tempo prima del 1800; e nel 1805 Northmore liquefece il cloro. Ma queste osservazioni destarono poco interesse; finchè nel 1823 Faraday effettuò con nuovo metodo la liquefazione del cloro, e Davy quella dell'acido cloridrico. Poco dopo Faraday liquefece l'anidride solforosa, l'idrogeno solforato, l'anidride carbonica, l'acido cloridrico, il protossido di azoto, il cianogeno e l'ammoniaca.

Altri sperimentatori, fra i quali possiamo menzionare Thilorier e Natterer, perfezionarono grandemente i mezzi meccanici per la liquefazione di questi gas; l'anidride carbonica e l'ossido nitroso vennero ottenuti allo stato liquido in quantità considerevoli, e usati come frigoriferi. Certi gas – idrogeno, ossigeno, azoto, ossido nitrico, ossido di carbonio, ecc. – resistettero a tutti i tentativi fatti allora per liquefarli; perciò le sostanze gaseose vennero divise in *non permanenti* e *permanenti*, secondochè potevano o no essere liquefatte; ma si capì fin d'allora che questa divisione era irrazionale. Non sembrava infatti che vi fosse alcun motivo, *a priori*, per cui l'anidride carbonica e l'ossido nitroso potessero venir liquefatti, e invece l'ossido di carbonio e l'ossido nitrico resistessero a tutti i tentativi fatti per costringerli a mutar di stato. La vera chiave, per conoscere le condizioni necessarie per la liquefazione di un gas, non fu scoperta che quasi mezzo secolo più tardi; e allora, come vedremo, si sop-

presse del tutto l'arbitraria divisione dei gas in permanenti e non permanenti.

La scoperta, fatta dal Gay Lussac, della legge di combinazione dei gas e il riconoscimento, da parte della legge di Avogadro, del rapporto esistente fra la densità d'un gas o vapore ed il suo peso molecolare, consigliarono presto dei perfezionamenti sui metodi di determinazione dei pesi dei gas e dei vapori; perfezionamenti dovuti in ispecie a chimici francesi. Tanto Gay Lussac quanto Dumas, idearono processi di misura della densità dei vapori, che furono usati fin verso la fine del secolo scorso: e che, pur essendo ora stati surrogati da metodi più convenienti e più rapidi, fornirono tuttavia preziose informazioni sui pesi molecolari dei corpi e sopra i fenomeni di dissociazione dei gas.

Schröder, Kopp ed altri fecero tentativi per scoprire i rapporti esistenti fra i pesi dell'unità di volume dei liquidi e dei solidi e la loro natura chimica; ma tali tentativi non ebbero che un successo parziale, a causa della difficoltà di trovare valide condizioni di confronto. Confrontando i pesi specifici dei liquidi coi loro punti d'ebollizione, Kopp riuscì a scoprire molti casi di uniformità nei loro volumi specifici; casi che sembrano dimostrare la possibilità di scoprire un principio comprensivo generale, che tutti li abbracci. Kopp ha pure dimostrato, che esistono casi d'uniformità fra i punti d'ebollizione di corpi affini, e che v'è una mutua dipendenza fra la temperatura d'ebollizione di essi e i caratteri chimici dei loro composti.

Questo breve sommario basterà a dimostrare, che fin dai primi tempi in cui la chimica incominciò ad essere studiata con spirito scientifico, si ebbero tentativi più o meno sporadici per iscoprire i rapporti esistenti fra le proprietà fisiche dei corpi e la loro natura chimica. Ma solo in epoca recente, tali sforzi hanno condotto a grandi conquiste nel campo del sapere. La scienza della chimica fisica è assolutamente una figlia dell'età nostra. Si può dire, che lo studio sistematico di essa non data che dall'ultimo venticinquennio del secolo XIX; da quel tempo esso fece però straordinari progressi. Ne indicheremo i tratti più salienti nella seconda parte di quest'opera.



## PARTE SECONDA

## CAPITOLO I.

**Stato della chimica alla metà del sec. XIX**

Nelle pagine precedenti abbiamo cercato di abbozzare i tratti più salienti dello sviluppo della chimica, come arte e come scienza, dai tempi più remoti fin verso la metà del secolo scorso. Dopo quel tempo la chimica progredì con una rapidità ed una estensione, che non hanno l'eguale in alcun altro periodo della sua storia. Non solo è enormemente cresciuto il numero e la varietà dei prodotti chimici – inorganici ed organici – ma lo studio dei loro modi di formazione e delle loro proprietà ha grandemente esteso i mezzi, volti ad acquistare una chiara conoscenza della struttura e costituzione interna dei corpi. Tale straordinario sviluppo ha portato questa scienza oltre i limiti del suo speciale campo di ricerca; sì che non v'è ramo delle scienze naturali, che non ne abbia risentito l'influsso. Non meno sorprendente fu, in pari tempo, lo sviluppo che presero le applicazioni di essa a vantaggio della prosperità e del benessere materiale del genere umano.

Con la morte del Davy sembrò pel momento chiusa l'êra delle brillanti scoperte nella chimica, com'ebbe a scrivere Edoardo Turner: poichè sebbene crescesse rapidamente il numero dei lavoratori della scienza, diminuì per parecchi anni la produzione dei libri di chimica in Inghilterra; e, per quanto riguarda la chimica inorganica, poche scoperte esimie vennero fatte durante i due decenni anteriori al 1850. Sembrava, che i chimici opinassero col Turner essere giunto il tempo di rivedere il loro materiale di notizie, e di assoggettare i principali fatti e le dottrine fondamentali al più rigoroso esame. La loro attività si volse, non tanto a ricercare nuovi composti o nuovi elementi, quanto ad esaminare quelli già scoperti. Si voleva dare una base sicura alla teoria atomica; si volevano accertare con maggiore esattezza le proporzioni in cui erano uniti gli elementi nei composti già noti. Gli sforzi degli studiosi, il Graham eccettuato, parvero diretti più allo studio dei particolari ed a colmare piccole lacune allora esistenti nell'edifizio chimico, che non a tentativi dai nuovi progressi. Per un certo tempo – durante il primo trentennio – i chimici disputarono intorno ai meriti dei diversi metodi di notazione, che allora si contendevano il campo, e solo a poco a poco il sistema del Berzelius venne ad essere universalmente accettato. In nessuna università britannica v'era pur l'ombra d'un insegnamento pratico della chimica. Il Thomson, a Glasgow, permetteva di quando in quando a uno studente di lavorare sotto la sua guida; ma non s'era mai cercato d'impartire un'istruzione

sistematica di tal genere. I primi impulsi vennero dal Graham nel 1837, quand'egli accettò l'incarico d'insegnare la chimica all'Università di Londra, e quando, nel 1841, aiutò a creare la Società Chimica di Londra. Quattro anni dopo venne fondato in Londra il Collegio Reale di Chimica, la cui direzione fu affidata ad **Augusto Guglielmo Hofmann**, uno dei più distinti discepoli del Liebig. Sotto la sua ispirazione lo studio della chimica pratica fece straordinari progressi, e le scoperte si succedettero rapidamente alle scoperte. Coll'Hofmann infatti, venne in Inghilterra qualcosa dello spirito e della potenza del suo maestro, il Liebig.

Fra i discepoli e collaboratori dell'Hofmann troviamo Warren de la Rue, Abel, Nicholson, Mansfield, Medlock, Crookes, Church, Griess, Martius, Sell, Divers e Perkin. Quand'era a Giessen, l'Hofmann aveva incominciato lo studio delle basi organiche contenute nel catrame di carbon fossile, più particolarmente allo scopo di stabilire l'identità dell'*anilina* di Fritzsche col *benzidam* di Zinin e colla *crystallina* di Unverdorben. Continuò poi a coltivare con zelo indefesso il campo in cui così era entrato: col Muspratt scoprì la *paratoluidina* e la *nitranilina*, col Cahours l'*alcool allilico*. Il suo discepolo Mansfield pagò con la propria vita, la determinazione dei metodi per l'estrazione tecnica del benzene e del toluene dal catrame di carbon fossile; rendendo per tal modo possibile l'industria dei colori derivati da tale catrame. Fu nel tentare la sintesi della chinina mediante ossidazione dell'anilina, che il

Perkin, allora assistente al Collegio sopra menzionato, ottenne nel 1856 la *porpora d'anilina* (o *mauve*, come venne poi chiamata dai francesi); il primo dei cosiddetti colori di catrame di carbon fossile. Tale scoperta fu seguita nel 1859 da quella della *fucsina* o *magenta*, per opera di Verquin. Nel 1860 Medlock, un discepolo di Hofmann, ideò per la fabbricazione di essa un processo, che per un certo tempo fu quasi il solo usato. Questi prodotti furon dimostrati dall'Hofmann esser derivati di una base da lui chiamata *rosanilina*. Provò altresì, che queste sostanze coloranti si ottengono soltanto, mediante il concorso dell'anilina e della toluidina, e che la base della tinta nota sotto il nome di *azzurro d'anilina* era la *trifenilrosanilina*. Come risultato di queste sue ricerche egli ottenne le sostanze coloranti violette o porporine note sotto il suo nome. Infine, tutta la classica sua opera sulle ammine (composti derivati dall'ammoniaca) e sugli analoghi derivati del fosforo, fu da lui compiuta al Collegio Reale di Chimica.

Prima del 1826, anno in cui il Liebig fondò il laboratorio di Giessen, lo stato della chimica in Germania era di poco migliore che in Inghilterra, se pur lo era<sup>31</sup>. Ma la creazione della scuola di Giessen iniziò

---

<sup>31</sup> "Io mi ricordo, scrive il Liebig, che ancora verso il 1820 il Wurzer, professore di chimica all'università di Marburg, mi mostrava un cassetto di legno, che aveva la proprietà di produrre del mercurio ogni tre mesi..... e un apparecchio con un lungo tubo in terra da pipa, per mezzo del quale convertiva l'ossigeno in azoto". Aggiungiamo, che ancora nel 1836 il Mitscherlich (*Ann. de Ch.*), riguardava l'aria come una combinazione e non già come

un movimento, per il quale la Germania fu condotta alla posizione eminente, ch'essa occupa oggidì nel mondo chimico. Da ogni paese civile vennero studenti a lavorare sotto la direzione del Liebig, per riportare poi in patria l'influenza del suo esempio, l'ispirazione del suo genio, e la potenza stimolatrice del suo entusiasmo.

**Giusto von Liebig** era nato a Darmstadt il 12 maggio 1803, e dopo essersi addottorato ad Erlangen (dove lavorò sui fulminati), si recò a Parigi ed entrò nel laboratorio del Gay Lussac, col quale continuò le sue ricerche. Tornato in Germania, fu nominato nel 1826 professore di chimica a Giessen e incominciò quella notevole serie di contributi scientifici, che forma la vasta base su cui poggia l'edifizio della chimica organica. Egli investigò attorno ai *cianati*, ai *cianuri*, ai *ferrocianuri*, ai *tiocianati* e ai loro derivati. Unitamente a Wöhler scoprì il gruppo dei *composti benzoici* e creò la *teoria dei radicali*; e pur con Wöhler studiò l'*acido urico* e i *suoi derivati*. Scoprì l'*acido ippurico*, l'*acido fulminurico*, il *cloralio*, il *cloroformio*, l'*aldeide formica*, la *tialdina*, il *benzile*, e chiarì la *costituzione degli acidi organici* e delle *ammidi*. Perfezionò grandemente i metodi dell'analisi organica, e fu così in grado di determinare le formole empiriche di un buon numero di composti del carbonio, la cui composizione era nota solo imperfettamente. Gettò realmente le basi della moderna chimica agricola; e al suo insegnamento è

---

un miscuglio; pare che questa fosse anche l'opinione di Proust, Dobereiner, ecc. (R. P.).

dovuta la creazione di un importante ramo della tecnologia, cioè la fabbricazione dei concimi chimici. Lavorò attorno alla chimica fisiologica, specialmente attorno all'elaborazione del grasso, alla natura del sangue, della bile ed al sugo di carne. Studiò i processi di fermentazione e di dissoluzione delle sostanze organiche. Fu uno scrittore molto fecondo: tanto che nel catalogo di Memorie scientifiche della Società Reale di Londra sono enumerati non meno di 317 contributi della sua penna. Fu inoltre il fondatore degli *Annalen der Chemie*, ora associati al suo nome, e del *Jahresbericht*, e pubblicò un'enciclopedia di chimica pura e applicata e un manuale di chimica organica. Le sue "*Lettere famigliari sulla Chimica*" furono tradotte in tutte le lingue moderne e contribuirono potentemente a far apprezzare sempre più al popolo il valore e l'utilità di questa scienza. Il Liebig lasciò Giessen nel 1852 per accettare la cattedra dell'Università di Monaco (Baviera), dove fu anche nominato presidente dell'Accademia delle Scienze. Quivi morì il 18 aprile 1874.

Col nome del Liebig è indissolubilmente connesso quello del Wöhler; poichè, quantunque la maggior parte dei loro studi non siano lavori in comune, l'opera d'entrambi esercitò una profonda influenza sullo sviluppo delle teorie chimiche.

**Federico Wöhler** nacque ad Eschersheim presso Francoforte il 31 luglio 1800. Dopo avere studiato a Marburgo, dove scoprì, indipendentemente dal Davy,

l'*ioduro di cianogeno* e lavorò sul *tiocianato di mercurio*, si recò ad Heidelberg, dove intraprese ricerche attorno all'*acido cianico* ed ai suoi composti, sotto la direzione del Gmelin. Nel 1823 lavorò a Stocolma col Berzelius, vi preparò alcuni nuovi composti del tungstenio ed eseguì analisi mineralogiche, Nel 1825 divenne insegnante di chimica nella Scuola Commerciale di Berlino; dove, per il primo preparò il metallo *alluminio* ed eseguì la *sintesi dell'urea* – il primo composto organico, che sia stato ottenuto con sostanze inorganiche. Lavorò con Liebig sugli *acidi mellitico, cianico e cianurico*; e pure col Liebig incominciò nel 1832, essendo professore al Politecnico di Cassel, il memorabile studio sull'olio di mandorle amare<sup>32</sup>. Nel 1836 fu chiamato alla cattedra di chimica

---

<sup>32</sup> Memorabile, perchè essi furon condotti a considerare questo corpo ( $C_6H_5CO-H$ ) come l'idruo di un radicale ossigenato ( $C_6H_5CO$ ) che chiamarono *benzoile*; e perchè dimostrarono, che questo radicale passava intatto da una combinazione all'altra. L'acido benzoico fu riguardato come l'idrato di questo radicale ( $C_6H_5CO-OH$ ). Fu questo un nuovo esempio di un gruppo di atomi (avuto togliendo un atomo ad una molecola) atto a combinarsi con altri gruppi analoghi, che si unì ad altri casi già noti, e diede solida base alla *teoria dei radicali composti*. Prima si diceva radicale (semplice) di un acido o di una base, il metallo o il metalloide unito all'ossigeno; ad es: lo zolfo era il radicale dell'acido solforico anidro ( $SO_3$ ), il piombo quello del minio. Poichè i radicali composti si comportavano come gli elementi, il Berzelius credeva che un giorno sarebbe stato possibile isolarli; mentre oggi sappiamo, che questi gruppi, resi una volta liberi in qualche reazione, si uniscono a costituire fra loro nuovi composti:

dell'Università di Gottinga, e con Liebig affrontò il problema della costituzione dell'*acido urico* e dei *suoi derivati* – l'ultima grande ricerca che i due amici fecero insieme. In seguito Wöhler si dedicò principalmente alla chimica inorganica; isolò il *boro cristallino* e ne preparò i *nitruri*; scoprì l'*idruro di silicio*, spontaneamente infiammabile; il *nitruro di titanio*, ed analizzò un gran numero di minerali, di meteoriti e di composti dei metalli rari. Rese Gottinga così celebre come scuola di chimica, che nel ventunesimo anno del suo insegnamento in quell'Università si contarono più di ottomila studenti, che avevano assistito alle sue lezioni o lavorato nel suo laboratorio. Egli morì il 23 settembre 1882.

Non meno poderosa fu l'influenza esercitata dal Dumas in Francia. Se il Liebig poteva contare fra i suoi discepoli Redtenbacher, Bromeis, Varrentrapp, Gregory, Playfair, Williamson, Gilbert, Brodie, Anderson, Gladstone, Hofmann, Will e Fresenius, da parte sua il Dumas ebbe Boullay, Piria, Stas, Melsens, Wurtz e Leblanc – i quali tutti contribuirono l'un dopo l'altro al rapido sviluppo ed incremento del ramo della chimica organica.

**G. B. Andrea Dumas** nacque il 14 luglio 1800 ad Alais, dove fu messo come apprendista in una farmacia. A sedici anni si recò a Ginevra ed entrò nel laboratorio farmaceutico di Le Royer. Senz'averne, a quanto sembra, ricevuto alcun insegnamento sistematico della chimica,

---

come l'acqua ossigenata che si ha con due ossidrilici (OH), l'etano da due metili (CH<sub>3</sub>), ecc. (R. P.).



iniziò lavori di ricerca. Col Coindet stabilì il valore terapeutico dell'*iodio* nel trattamento del *gozzo*; col Prevost tentò d'isolare il principio attivo della *digitale* e studiò i mutamenti chimici, che avvengono durante lo sviluppo del pulcino nell'uovo. A ventiquattr'anni si recò a Parigi e fu nominato *Répétiteur de Chimie* all'*Ecole Polytechnique*. Si associò ad Audouin ed a Brongniart per fondare gli *Annales des Sciences Naturelles*, ed incominciò la sua grande opera sulla Chimica applicata alle Arti, di cui il primo volume uscì nel 1828. Verso quest'epoca ideò pure il suo *metodo per la determinazione della densità dei vapori*, e pubblicò i risultati di un gran numero di valutazioni eseguite per mezzo di esso. Con Boullay iniziò una ricerca sugli *eteri composti*, dalla quale trasse origine la *teoria dell'eterificazione*, che servì come gradino per giungere alla teoria dei radicali composti, elaborata in seguito da Liebig e da Wöhler. Scoprì la natura dell'*ossammide*<sup>33</sup> e dell'*ossammato d'etile*; isolò l'*alcool metilico*, e stabilì la connessione generica di gruppi di sostanze organiche di costituzione simile, ossia, in una parola, la dottrina dell'*omologia*<sup>34</sup>. La sua opera sull'*azione metalettica del*

---

<sup>33</sup> L'ossammide è una polvere bianca che si separa agitando etere ossalico con ammoniaca acquosa. (R. P.).

<sup>34</sup> Il Gerhardt chiamò *omologhi*, dei composti organici i quali hanno le stesse funzioni chimiche, e differiscono per uno o più gruppi CH<sub>2</sub>: così la *naftalina* C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> ha per omologhi la *metilnaftalina* C<sub>10</sub>H<sub>10</sub> e la *dimetilnaftalina* C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>. Il Gerhardt stabilì un gran numero di serie omologhe, e ne fece la base della classificazione dei composti organici. (R. P.).

*cloro* sulle sostanze organiche diede il crollo definitivo alla teoria elettrochimica del Berzelius, e guidò alla teoria dei tipi; la quale nelle mani di Williamson, Laurent, Gerhardt e Odling fu di grande utilità nello spiegare le analogie e le affinità d'interi gruppi di composti organici. Egli lavorò quasi in ogni campo della chimica; inventò molti processi analitici, stabili in modo definitivo la *composizione ponderale dell'acqua e dell'aria*, e rivedette i *pesi atomici* della maggior parte degli elementi allora noti. Il Dumas esercitò una grande influenza nel mondo scientifico ed accademico francese; fu ammirabile oratore ed ebbe rare doti letterarie. Fondato il secondo Impero fu nominato senatore, e fu eletto anche membro del Consiglio municipale di Parigi, di cui nel 1859 divenne presidente. Morì l'11 aprile 1884.

Specialmente per influsso di questi spiriti sovrani la chimica prese un nuovo slancio. Prima di loro la chimica organica appena esisteva come ramo della scienza; i prodotti organici di regola interessavano il solo farmacista, principalmente a motivo della loro importanza tecnica o medica. Ma verso la metà del secolo XIX la ricchezza di questo campo, fino allora non coltivato, divenne manifesta, e schiere di lavoratori s'affrettarono a coltivarlo ad a raccogliervi ricche messi. Invero il tratto più saliente della storia della chimica, durante l'ultimo sessantennio, fu la straordinaria espansione della parte organica di questa scienza. Presentemente, la letteratura chimica relativa ai

composti del carbonio oltrepassa in mole quella di tutti gli altri elementi presi insieme.

Alla metà del secolo XIX i chimici cominciarono ad occuparsi di ordinare i risultati dello studio dei composti organici, e a poco a poco si formò qualcosa di simile ad una teoria della chimica organica. Da questo periodo possiamo far datare i tentativi diretti ad esprimere la struttura interna, la costituzione ed i rapporti delle sostanze organiche; tentativi che passo passo hanno raggiunto il punto culminante, nelle nostre attuali rappresentazioni della struttura e della disposizione spaziale delle molecole. Nel 1850 le concezioni dualistiche di Berzelius cessarono di esercitare un'influenza sulle dottrine della chimica organica. L'enunciato del principio di sostituzione da parte del Dumas, e la sua introduzione nella teoria del nucleo e in quella dei tipi, che ne furono il logico risultato, non solo diedero il colpo di grazia al dualismo, ma per di più minarono la posizione della teoria dei radicali, enunciata da Liebig e Wöhler<sup>35</sup>. Gli insegnamenti del Gerhardt e

---

<sup>35</sup> Ricordiamo, che nell'elettrolisi l'idrogeno si svolge al polo negativo e il cloro al positivo: perciò, nel sistema del Berzelius l'idrogeno è un elemento elettropositivo ed il cloro un elemento elettronegativo. D'altra parte il metano (CH<sub>4</sub>) è formato di carbonio e d'idrogeno: quindi il carbonio è elettronegativo come il cloro, sebbene lo studio dei vari composti lo indichi come meno elettronegativo dello stesso cloro. Ora, e soltanto per fissare le idee con un esempio, ricordiamo che mescolando metano e cloro avviene alla luce diffusa una lenta reazione, che può dar luogo a quattro differenti composti, a seconda della sua durata:

del Laurent s'erano diffusi in tutta Europa, e andavano influenzando quei giovani chimici che, pur avendo rinnegato il dualismo, non erano del tutto soddisfatti della teoria dei radicali composti. La scoperta fatta dal Williamson nel 1850 della vera natura dell'etere, e dei suoi rapporti con l'alcool, e la successiva preparazione di eteri misti per opera dello stesso chimico, servirono non solo a conciliare le contraddittorie interpretazioni del processo di eterificazione, ma anche a conciliare la teoria dei tipi con quella dei radicali. Infine, il metodo da lui ideato per rappresentare la costituzione degli eteri e il loro modo d'origine stimolò potentemente a servirsi di *formole tipiche*, per esprimere la natura e le relazioni dei composti organici (V. cap. VII).

Altri rappresentanti cospicui della chimica nel periodo di mezzo del secolo XIX sono (oltre al Williamson) Graham e Bunsen. Questi tre uomini furono investigatori di natura affatto diversa; e i loro lavori hanno ben poco di comune. Ma ciascuno di essi associò il suo nome a scoperte di carattere fondamentale, che costituiscono punti principali nella storia del progresso chimico; sia per ciò che riguarda l'importanza loro circa le

---

$\text{CH}_3\text{Ch}$  (monoclorometano),  $\text{CH}_2\text{Ch}_2$  (biclorometano),  $\text{CHCh}_3$  (il noto cloroformio),  $\text{CCh}_4$  (tetracloruro di carbonio). Lo studio di prodotti consimili di sostituzione in molecole più complesse, condusse a ritenere, che il cloro occupi nella molecola lo stesso posto dell'idrogeno; *sostituendosi* così atomo per atomo, un corpo più elettronegativo del carbonio, secondo la serie stabilita dal Berzelius all'idrogeno elettropositivo. (R. P.).

dottrine chimiche, sia per la loro influenza sulla chimica sperimentale.

**Tommaso Graham** nacque a Glasgow il 21 dicembre 1805, e, dopo avere studiato sotto Tommaso Thomson nell'Università di quella città, frequentò lezioni di Hope e del Leslie a Edimburgo. Nel 1830 succedette al Ure nel posto d'insegnante di chimica all'*Anderson's College* di Glasgow, e nel 1837 fu chiamato alla cattedra di chimica della nuova Università allora fondata a Londra, come successore di Edoardo Turner. Nel 1854 fu nominato direttore della Zecca. Morì a Londra il 16 settembre 1869.

L'opera del Graham fu principalmente consacrata a quel ramo della scienza, che ora è noto sotto il nome di chimica fisica, e pochi sono i suoi contributi alla chimica pura. Fra le sue scoperte ha di gran lunga maggiore importanza quella dell'*acido metafosforico* ( $\text{HPO}_3$ ) e dei suoi rapporti con le altre modificazioni dell'acido fosforico. L'acido fosforico ordinario ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) fu noto a Boyle, e l'acido pirofosforico ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) fu scoperto dal Clark. L'opera del Graham è degna di nota, in quanto egli per primo indicò, in modo ben determinato, la proprietà inerente agli acidi di combinarsi con quantità variabili ma definite di sostanze basiche, per successiva sostituzione di ossidrili – la proprietà che noi ora diciamo *basicità* – e fu d'importanza fondamentale, per il suo contributo alla conoscenza della costituzione degli acidi e dei sali.

La fama del Graham s'appoggia principalmente alla scoperta da lui fatta della *legge della diffusione dei gas* (1829-1831), ai suoi lavori sulla *diffusione dei liquidi*, ed alla scoperta della forma condensata dell'idrogeno, che egli chiamò *hydrogenium*. Le questioni implicanti la concezione della mobilità molecolare costituirono infatti il principale oggetto delle sue ricerche. A lui dobbiamo, fra l'altro, i termini *cristalloide, colloide, dialisi, atmolisi, occlusione*, i quali hanno preso tutti un posto permanente nella terminologia della scienza.

**Alessandro Guglielmo Williamson** nacque a Wandsworth (Londra) il 1° maggio 1824. Il padre, scozzese e segretario di James Mill (padre di John Stuart Mill) nell'East India House, prese attiva parte alla fondazione dell'Università di Londra, avvenuta nel 1826; Università nota in seguito sotto il nome di *University College*. Nel 1840 il giovane Williamson s'iscrisse all'università di Heidelberg coll'intenzione di studiar medicina; ma per influenza di Leopoldo Gmelin si volse alla chimica. Nel 1844 andò a Giessen a lavorare sotto il Liebig, e quivi scrisse le sue prime memorie di chimica, sulla *decomposizione di ossidi e sali mediante il cloro; sull'ozono; sui composti azzurri del cianogeno col ferro*. Dopo essersi addottorato a Giessen si recò nel 1846 a Parigi, dove subì l'ascendente del Comte, col quale studiò matematica. Nel 1850, per sollecitazione del Graham, fu nominato alla cattedra di Chimica pratica dell'*University College*, resasi vacante per la morte del Fownes, e qui s'impegnò subito in

quelle ricerche, che costituiscono il principale suo contributo alla scienza. Nel tentar di ottenere le serie omologhe degli alcoli alifatici dall'alcole ordinario, riuscì a dimostrare la reale natura dell'etere e la sua relazione genetica con l'alcole, ed a spiegare il processo di eterificazione. Le memorie (1850-52) in cui egli espose i fatti scoperti ebbero un'influenza immediata sullo sviluppo della teoria chimica. La spiegazione ch'egli diede del processo d'eterificazione, famigliarizzò i chimici coll'idea della natura essenzialmente dinamica dei mutamenti chimici. Egli introdusse la concezione della mobilità molecolare, non solo nella spiegazione di reazioni metatetiche del genere di quella della formazione degli eteri, ma anche nell'interpretazione dei mutamenti chimici in generale. In quelle memorie, come pure in un'altra sulla costituzione dei sali, pubblicata nel 1851, tentò di ridurre a sistema la rappresentazione della costituzione e dei rapporti delle sostanze ossidate – organiche ed inorganiche – mostrando com'esse potessero considerarsi come costruite sul tipo dell'acqua H-O-H, in cui gli atomi d'idrogeno siano del tutto o in parte sostituiti da altri atomi chimicamente equivalenti. Quest'idea fu immediatamente adottata dal Gerhardt, ed ulteriormente elaborata da Odling e Kekulé, e divenne da ultimo una teoria della chimica.

Il Williamson continuò a dirigere il laboratorio dell'*University College* fino al 1887, anno nel quale si

ritirò a vivere in campagna. Morì ad Hindheard il 6 maggio 1904.

**Roberto Guglielmo Bunsen** nacque a Gottinga il 31 marzo 1811, e dopo avere studiato la chimica sotto Stromeyer (che scoprì il cadmio nel 1817), si recò a Parigi a lavorare col Gay Lussac. Nel 1836 succedette al Wöhler come insegnante di chimica nella Scuola Politecnica di Cassel, e nel 1842 divenne professore di chimica nell'Università di Marburgo. Nel 1852 fu chiamato ad Heidelberg, dove occupò la cattedra di chimica finchè non si ritirò dall'insegnamento, nel 1889. Morì ad Heidelberg il 16 agosto 1899.

Il Bunsen si distinse dapprima per la classica sua opera (1837-1845) sui *composti di cacodile*, ottenuti come risultato d'una ricerca attorno alla natura del "liquido fumante di Cadet" (V. pag. 155), chiamato oggi *ossido di cacodile*, la cui spontanea infiammabilità all'aria, è dovuta al fatto che contiene cacodile libero. Studio che è notevole, non solo per l'abilità da lui dimostrata nel trattare un difficile e pericolosissimo problema di manipolazione, ma anche per l'importanza dei risultati, e per l'influsso che esercitò sulla teoria chimica contemporanea. Questa ricerca fu, per usar le parole del Berzelius, la prima pietra della teoria dei radicali composti. Il nome *cacodile* o *kakodile* (da *κακός* cattivo e *ὄζειν* odorare) fu suggerito dal Berzelius, in allusione all'odore nauseabondo dei composti del nuovo radicale *arseniodimetile*  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ , come fu in seguito chiamato dal Kolbe.



Il Bunsen perfezionò grandemente i metodi dell'analisi gasometrica, e in collaborazione col Playfair li applicò ad un esame dei prodotti gassosi degli alti forni usati per la fabbricazione del ferro; dimostrando per tal modo l'enorme spreco d'energia causato dal lasciare che questi gas si disperdessero non utilizzati nell'aria, come allora si usava generalmente. Questa ricerca operò una rivoluzione nell'industria del ferro, senza dubbio altrettanto importante, quanto quella dovuta all'introduzione delle potenti macchine insufflatrici di aria calda.

Il Bunsen ideò dei metodi per determinare la *solubilità dei gas* nei liquidi, il *peso specifico dei gas*, e le loro *velocità di diffusione* e di combinazione o *infiammabilità*. Nel 1841 inventò la sua coppia *a carbone e zinco* e l'applicò alla produzione elettrolitica dei metalli; specie del *magnesio*, di cui, per il primo, descrisse accuratamente le proprietà. Nel 1844 inventò il *fotometro a macchia d'olio*, che fu a lungo d'uso generale per la misura del potere illuminante del gas. I suoi metodi per determinare i *calori specifici dei solidi e dei liquidi* erano semplici, ingegnosi ed accurati. Dal 1855 al 1863 eseguì, in collaborazione col Roscoe, una lunga serie di ricerche sull'*azione chimica della luce*. Nel 1859 ideò insieme al Kirchhoff i primi metodi d'*analisi spettrale*, e spiegò l'origine e il significato delle linee del Fraunhofer nello spettro solare, gettando così le basi della chimica solare e stellare. L'applicazione dello *spettroscopio* all'analisi chimica ebbe per risultato,

quasi immediato, la scoperta da lui fatta del *cesio* e del *rubidio* nel 1860.

Il Bunsen lavorò pure attorno a problemi di *geologia chimica*, e fece una lunga serie d'analisi di *prodotti vulcanici*. Nel 1857 esaminò con Schischkoff i prodotti della combustione della polvere pirica. Introdusse molti perfezionamenti nella chimica analitica; ideò il *metodo iodometrico* d'analisi volumetrica, e sistemò i processi d'*analisi dell'acqua*. Infine inventò il *becco a gas*, apparecchio a cui il suo nome è indissolubilmente legato, e che ha reso inestimabili servizi alla chimica sperimentale ed alle arti e mestieri (e che è ora penetrato nell'illuminazione domestica, coll'uso delle reticelle ad incandescenza). Il Bunsen non era un teorico, e le questioni puramente speculative non avevano per lui che poco o nessun interesse. Ma nello stesso tempo egli fu un valoroso insegnante, e rese la scuola chimica d'Heidelberg pari di fama a quelle di Giessen e di Gottinga.

Così grande è la quantità del materiale riguardante lo sviluppo della chimica, che s'è andato accumulando durante gli ultimi sessant'anni, che sarebbe vano tentar di esaminarlo partitamente, entro i limiti d'un'opera come questa: nè d'altronde ciò pare richiesto da una storia di questo genere. A coloro che desiderano ragguagli circa l'origine e la sequela dei fatti, che tutti insieme concorsero a formare l'edifizio della moderna chimica, dobbiam consigliare di rivolgersi alle enciclopedie od ai grandi trattati – o, meglio ancora, alle

numerose monografie dedicate a speciali argomenti, che la mole e la complessità delle materie da trattare sembra render sempre più necessarie. Tutto quel che possiamo far qui, è tentare di mostrare qual sia stato il principale risultato di questi sessant'anni di sforzi incessanti, diretti a dilucidare i misteri dei fenomeni chimici e ad accertar la natura delle condizioni che li regolano, li modificano o li determinano. Tutti questi sforzi furono, in ultimo, diretti a risolvere il problema fondamentale della costituzione della materia. Il più significativo risultato di essi è stato l'elaborazione e il consolidamento della dottrina degli atomi chimici, non necessariamente degli atomi nel senso limitato che attribuì loro il Dalton, ma degli atomi considerati come associazione di particelle o corpuscoli. Questi atomi, cioè, sarebbero entità che *possono* bensì esser divisibili, ma che nel gran numero di trasformazioni a cui prendono parte rimangono in sostanza indivisi. Taluni hanno pensato, che questa modificazione del concetto originario di Dalton dovesse distruggere la base su cui la sua teoria realmente s'appoggia. Ma questa è una supposizione gratuita e non necessaria. Un deciso atomista quale fu il Graham, già fin dal 1863, in una suggestiva memoria intitolata "*Idee speculative sulla costituzione della materia*", estese il concetto dell'atomo daltoniano, precisamente nel senso che sembra richiesto dai risultati di recenti lavori sperimentali. La situazione attuale, in quanto riguarda i chimici, venne pure ugualmente bene definita dal Kekulé nel 1867, in questi termini:

"La questione se esistano o no gli atomi non ha che una piccola importanza dal punto di vista chimico; il discuterla s'appartiene piuttosto alla metafisica. In chimica noi dobbiam solo decidere, se l'ammetter gli atomi sia un'ipotesi adatta a spiegare i fenomeni chimici; e più particolarmente abbiamo da considerare la questione, se un ulteriore sviluppo dell'ipotesi atomica prometta di far progredire le nostre conoscenze intorno al meccanismo dei fenomeni chimici.

"Non esito a dire, che dal punto di vista filosofico io non credo alla reale esistenza degli atomi, prendendo questa parola nel suo significato letterale di particelle di materia indivisibili; credo piuttosto, che un giorno o l'altro si troverà, per quelli che noi diciamo atomi, una spiegazione matematico-meccanica, la quale renderà ragione del peso atomico, dell'atomicità e di numerose altre proprietà dei cosiddetti atomi. Come chimico però, considero l'ipotesi degli atomi non solo come opportuna, ma come assolutamente necessaria in chimica. Anzi vado più oltre, e dichiaro la mia fede nell'*esistenza degli atomi chimici*, purchè con questo termine s'intenda denotare quelle particelle di materia, che nelle metamorfosi chimiche non soggiacciono a ulteriore divisione. Dato pure che il progresso della scienza avesse a condurci ad una teoria della costituzione degli atomi chimici, per quanta importanza possa avere tale conoscenza per la filosofia generale della materia, la chimica per sè stessa non ne verrebbe che in ben piccola parte modificata. Gli atomi chimici

rimarranno sempre l'unità chimica; e per le considerazioni esclusivamente chimiche noi potremo sempre partire dalla costituzione atomica, e valerci dell'espressione più semplice così ottenuta – vale a dire dell'ipotesi atomica. Possiamo difatti adottare il modo di vedere del Dumas e del Faraday: *sia o no atomica la materia, una cosa è certa: che, supponendola atomica, essa avrebbe l'aspetto che ha realmente*<sup>36</sup>.

La maggior parte dei capitoli che seguono verrà perciò da noi consacrata all'esposizione di alcuni dei grandi progressi – parecchi dei quali sono di primaria importanza – fatti durante gli ultimi cinquanta o sessant'anni; progressi che hanno servito a rafforzare questa concezione ampliata della teoria atomica e a fare di essa un articolo della fede scientifica del secolo ventesimo.

*Il risorgere della chimica in Italia: Malaguti, Piria, Sobrero, ecc.*

L'amor proprio nazionale non ci deve impedire di ricordare, che ai primordii del secolo XIX la Chimica moderna era una scienza, che appena balbettava in Italia; dove, come dicemmo a pag. 156, il suo ufficio era limitato alle applicazioni farmaceutiche, tanto che, osserva il Guareschi, fino al 1841 non si era fatta da noi una sola analisi diretta a scopo scientifico. I nostri maggiori si formarono nei laboratori esteri: il Malaguti fu allievo del Pelouze, il Piria del Dumas, il Sobrero del Liebig e del Pelouze; soltanto il Selmi si fece da sè; e poi, fra i minori, il

---

<sup>36</sup> *The Study of Chemical Composition*, di IDA FREUND (Cambridge University Press, 1904).

Chiozza fu col Gerhardt, il Frapelli col Wurz, il Bertagnini studiò col Liebig avanti di essere assistente del Piria (presso il quale studiò poi Stanislao Cannizzaro), ecc., ecc.

Faustino Malaguti nacque in Pragatto presso Bologna il 15 febbraio 1802. Diplomato in farmacia e impiegato nelle dogane pontificie, fece parte del governo provvisorio, che fu stabilito a Bologna dalla rivoluzione del 1831. Costretto a fuggire dopo la repressione, cadde prigioniero, ed esiliato, si rifugiò a Parigi. Vi si addottorò in scienze nel 1839 e dopo essere stato chimico nella fabbrica di porcellane di Sèvres – dove studiò sui caolini e sui feldspati e vi perfezionò i metodi di fabbricazione allora seguiti – vinse (1842) il concorso a professore all'Università di Rennes, dove morì il 26 aprile 1878.

Il Malaguti fu il primo ad accettare le teorie di Laurent, allora vivamente combattuto dal Berzelius. È da ricordare, che nel 1834 il Dumas aveva enunciato delle regole sulle sostituzioni, che il Laurent trovò poi, in parte inesatte e in parte incomplete. Ma colla parola sostituzione (del cloro all'idrogeno ad es.) il Dumas intendeva "una semplice relazione tra l'idrogeno che se ne va ed il cloro che entra;" mentre il Laurent tendeva a dimostrare, che il cloro prende lo stesso posto ed ha lo stesso ufficio dell'idrogeno sostituito: ammettendo inoltre, che più della natura dei componenti è la disposizione degli atomi quella che influisce sulle proprietà dei corpi: di modo che la sostituzione non muta, un certo numero almeno, delle proprietà più importanti del composto. Quindi il Laurent si preoccupò, cosa non fatta innanzi a lui, di ricercare le relazioni fra i corpi e i loro prodotti di sostituzione.

Il Malaguti fu il primo chimico, che osò adottare queste opinioni, vivamente disapprovate dal Berzelius. Egli intraprese (1837-'46) una lunga serie di esperienze difficili, pericolose e dannose alla salute per i vapori soffocanti che si svolgono, dirette a studiare i prodotti che si ottengono dagli eteri (etilico, acetico, benzoico, formico, canforico, piromucico, ecc.,) mediante la sostituzione del cloro all'idrogeno; ed ottenne i vari composti di so-

stituzione e, in alcuni casi, anche i loro derivati solforati. Così pure egli sostituì completamente l'idrogeno dell'etere ossalico, ne ottenne l'etere clorossalico e dimostrò un perfetto parallelismo fra i derivati di questi due corpi, conforme alle idee del Laurent.

Di queste lunghe ricerche ha dato un completo riassunto il prof. Guareschi (*Supplemento*, nov. 1902), il quale ha pure provato, che per esse si convertirono alla teoria delle sostituzioni del Laurent, il Dumas e il Liebig nel 1839.

Il Malaguti fece poi un gran numero di lavori in chimica organica; scoprendo una lunga serie di corpi fra i quali l'etere dell'acido mucico, il primo etere cristallizzato allora conosciuto; altri della serie canforica, il metilale che sembra essere un eccellente ipnotico, ecc. Determinò il peso atomico del tungsteno; scoprì la presenza dell'argento, del piombo e del rame nell'acqua di mare e nei fuchi; studiò la distribuzione dei principii inorganici nei vegetali, ecc. Delle sue importanti ricerche sugli equilibri chimici diremo più oltre (pag. 311).

Appartiene a quest'epoca Piria Raffaele nato a Scilla di Calabria il 20 agosto 1813. Laureato in medicina a Napoli nel 1834, fu a Parigi dal '37 al '39, dove fu associato dal Dumas in un lungo lavoro sulla costituzione dei tartrati; poi insegnò chimica privatamente a Napoli e poi nell'Università di Pisa (1841-1856) dove fu chiamato per raccomandazione in specie del Melloni; prese parte col battaglione degli studenti pisani alla battaglia di Curtatone e Montanara (1848) e passato all'Università di Torino (1857), qui vi morì il 18 luglio 1865.

Il Piria stabilì la natura della salicina, glucoside che si trova nella corteccia e nelle foglie dei salici; ne ottenne l'idruro di salicile e per ossidazione di questo corpo l'acido salicilico (1839): ottenne anche la *saligenina*, il primo corpo alcole e fenolo al tempo stesso che sia stato conosciuto. Lo studio della *populina* (1855), glucoside che si riscontra in alcune varietà di pioppi, e quello antecedente *sulla costituzione molecolare dell'asparagina e dell'acido aspartico*, che presentò al settimo di quei Congressi,

dove gli scienziati italiani si riunivano collo scopo principale di cospirare al riscatto nazionale (cfr. pag. 157), condussero il Piria ad estendere alcune regole teoriche del Gerhardt sui prodotti di accoppiamento ed a precisare le cognizioni che si avevano sulla costituzione degli acidi, degli alcoli, delle aldeidi e dei chetoni.

Il Piria riuscì a trasformare la populina in salicina, e dimostrò che la populina deve essere considerata come una sorgente di acido benzoico nelle piante, e che essa ci offre il mezzo di spiegare l'origine dell'acido ippurico nelle urine degli erbivori. Sui campioni della salicina così ottenuta, studiarono il Biot ed il Pasteur, che vi ritrovarono un poter rotatorio identico a quello della salicina ottenuta direttamente.

Passandoci di altri importanti studi di chimica organica, togliamo dal Guareschi, che il Piria "modificò convenientemente il metodo di analisi elementare, facendo la combustione in una corrente di gas ossigeno; il suo apparecchio... è pressochè quello che ancora oggi si usa".

È da ricordare un suo metodo per fabbricare l'acido solforico mediante catalisi. S'inzuppa della pomice in una soluzione di bichloruro di platino e poi si calcina in un crogiuolo; si ripete l'operazione per altre due volte e si ha così della *pomice platinata*, che serve indefinitamente, come la spugna di platino, per far combinare l'anidride solforosa coll'ossigeno. L'anidride solforica ottenuta disciolta in acqua dà acido solforico. È questo il metodo che oggi, con altri analoghi, tende a sostituire le antiche camere di piombo per la fabbricazione dell'acido solforico.

"Il Piria, scrive il Cossa, formò la prima scuola chimica italiana...: (la sua scuola) tiene di quella francese del Dumas l'arditezza dei concetti ed una grande lucidità nel coordinare ed esporre i risultati ottenuti, e di alcune scuole tedesche la scrupolosa esattezza, la costanza nel proseguire uno scopo prefisso e nel superare le difficoltà incontrate".

Del suo allievo Bertagnini Cesare (1827-1857) dobbiamo ricordare lo studio intorno l'azione dell'acido salicilico



sull'organismo animale; la produzione artificiale dell'acido cinnamico, corpo che si trova in alcuni balsami, come in quello del Tolù; la trasformazione dell'ossammide  $C_2O_2(NH_2)_2$  in dicianogeno  $C_2N_2$ , ed un metodo sicuro per ottenere aldeidi pure.

Ascanio Sobrero nacque a Casal Monferrato il 12 ottobre 1812. Laureato in medicina, fu prima assistente di Chimica nell'Università di Torino, e poi nel 1839 andò a studiare dal Liebig e dal Pelouze a Parigi, dove rimase fino al 1843. Nel 1845 fu professore all'Istituto Tecnico di Torino, e poi di chimica docimastica alla Scuola di applicazione degli'ingegneri. Morì il 26 maggio 1888. Egli studiò i prodotti della sostituzione nitrica di alcune combinazioni organiche. Nel suo scritto del 5 luglio 1847, "dopo aver fatto cenno di parecchi composti nitrici, ottenuti collo zucchero, colla mannite, colla lattina, descrivevo (egli dice) minutamente quanto accade quando si fa mescolanza di glicerina densa a modo di sciroppo con un misto di acido nitrico e d'acido solforico concentrati; e dicevo come in tal modo ottenessi il nuovo corpo, la *glicerina fulminante* o *nitroglicerina*, di cui presentai per saggio (all'Accademia di Torino) non meno di 300 gr. In quello scritto sono accennati i caratteri che distinguono questo prodotto, i varii suoi solventi, il modo di comportarsi al calore, sotto la percussione, *gli effetti suoi sull'economia animale...*". Alcune nuove osservazioni furono comunicate al IX Congresso degli scienziati (Venezia, 1847)... e pubblicate nella *Raccolta* dello Zantedeschi del 1848. "In quanto alla storia chimica, ai caratteri della nitroglicerina, non si aggiunse nulla con ricerche posteriori; e quanto al modo di preparazione l'essenza del procedimento è ancora quale io la descrissi, benchè mutato per la forma degli strumenti e perchè la fabbricazione in grande presentasse minori pericoli".

È noto come il Nobel rendesse la nitroglicerina, mescolandola col *kieselguhr* o farina fossile, uno dei più facili e potenti mezzi di distruzione e quale immensa fortuna ne abbia ricavato. In quanto al Sobrero, sebbene anche nel 1876 e nel 1879 si

occupasse della manipolazione della dinamite, non ne ritrasse alcun vantaggio; e forse a ragione sua nipote Gina scrisse: "Pur troppo il grand'uomo apparteneva ad una razza di contadini, e spaventato dagli effetti della sua scoperta la rimpiangeva; era religiosissimo, ed il pensiero di tante vite troncate per colpa sua, angosciava la sua santa vecchiezza".

Un altro composto esplosivo da lui ottenuto, ma alterabile alla luce, fu la nitromannite. Si occupò inoltre dei cementi idraulici, della conservazione dei legnami, e di molti altri studii di chimica generale ed applicata.

A rialzare le sorti della Chimica in Italia, giovò anche l'istituzione fatta in Milano di una Scuola privata, a cura della Società d'incoraggiamento d'Arti e Mestieri (1838), della quale fu promotore e contribuente principale Enrico Mylius. Primo professore (1843) ne fu Antonio Kramer, a cui successe (1854) Luigi Chiozza. Il primo contribuì efficacemente allo sviluppo delle industrie chimiche nella Lombardia. Luigi Chiozza triestino (1828-1889), fu amico e collaboratore del Gerhardt nei suoi lavori sugli acidi organici anidri e sulle ammidi. Fece lunghi studii personali sugli acidi organici e sulle aldeidi; ed a lui e al Bertagnini "si devono i primi fatti fondamentali sulla costituzione dei due termini più importanti del gruppo *cinnamico*; a loro si deve un metodo di sintesi delle aldeidi ed acidi aromatici, divenuto generale" (Guareschi, *Mem, dell'Acc. di Torino*, 1907). (R. P.).

## CAPITOLO II.

**Gli elementi chimici scoperti dopo il 1850**

Nel 1850 erano sessantadue le sostanze generalmente riconosciute come elementi chimici, nel senso in cui questo termine fu usato per la prima volta dal Boyle. In seguito però si dimostrò che due di essi – cioè il *pelopium* del Rose e l'*ilmenium* dell'Hermann – erano identici a metalli già noti. Presentemente (nel 1910) gli elementi chimici, riconosciuti in modo definitivo come tali, sono ottantadue. Nel 1850, come anche oggi, essi venivano all'ingrosso divisi in due categorie: metalli e metalloidi, benchè si sentisse allora, non meno chiaramente di oggi, che fra i due gruppi non è possibile tracciare una linea veramente netta di divisione. Sessant'anni fa, gli elementi qualificati d'ordinario come metalloidi erano tredici; oggidì son diciannove, essendovi stato incluso l'arsenico ed essendo stati scoperti i cosiddetti elementi inattivi, cioè l'*elio*, l'*argo*, il *cripto*, il *neon* e lo *xeno*. Nel 1850 gli elementi definitivamente classificati come metalli erano quarantasette; adesso (nel 1910) son sessantatrè.

In tutti i periodi della storia della scienza chimica vi fu la generale tendenza a denominare le sostanze, per quanto era possibile, in armonia colle concezioni teori-

che del tempo; ne venne che uno stesso corpo ricevette nomi assai diversi nei successivi periodi. Ma nel dare il nome alle sostanze che chiamiamo elementi, non sono d'ordinario applicabili le concezioni teoriche.

L'ossigeno, è vero, deriva il suo nome da una concezione di tal genere; ed etimologicamente il nome indica una cosa non vera. L'idrogeno poi non ha diritto, più dell'ossigeno, d'esser chiamato *generatore dell'acqua*.

Il Davy, che inventò il termine *cloro*, sostenne che gli elementi chimici dovevano esser denominati in base a qualche lor carattere distintivo, riguardante la loro origine o le loro proprietà fisiche. In massima questo principio è stato adottato, specialmente in questi ultimi anni; benchè vi siano numerosi esempi di nomi derivati da fonti affatto arbitrarie. È in gran parte perchè i nomi degli elementi non hanno, salvo rare eccezioni, alcuna connessione con teorie, ch'essi sono rimasti immutati; mentre i nomi dei composti, perchè assai più spesso dipendenti da idee speculative, vennero costantemente modificati, allo scopo di metterli d'accordo colle ipotesi dominanti nei diversi periodi. Nel tempo stesso l'etimologia di alcuni elementi non è tuttora bene accertata. Per esempio, recentemente si dimostrò che la comune interpretazione del nome antimonio come derivato da *anti moine*, interpretazione basata sulle supposte esperienze di ecclesiastici medioevali, non ha

alcun valido fondamento<sup>37</sup>. In realtà questa parola deriva dall'arabo *alhmoud*, che latinizzato divenne *althimodium* e infine *antimonium*.

Verso la metà del secolo XIX, il sistema di notazione simbolica suggerita dal Berzelius era dappertutto d'uso corrente; e, spogliato in gran parte delle sue associazioni dualistiche, esso rimane tuttora il metodo più generalmente adatto ad esprimere la composizione, le analogie ed i rapporti numerici delle varie sostanze. Alla metà del secolo scorso i cultori della filosofia chimica, pur sottoscrivendo quasi senza eccezione alla dottrina delle proporzioni definite, non erano per nulla d'accordo circa la sufficienza della spiegazione, che il Dalton aveva data delle leggi sperimentali delle combinazioni chimiche; l'ipotesi degli atomi poi, nel senso daltoniano, non era universalmente accettata. Ad alcuni, la teoria atomica di Dalton, la quale supponeva che il rapporto di combinazione fosse identico al peso relativo dell'atomo, non pareva necessaria a spiegare le leggi di combinazione; o tutt'al più non sembrava questa, se non una fra le svariate condizioni molecolari in cui la materia poteva esistere. Alcuni chimici, per

---

<sup>37</sup> Si narra cioè, che per esperienze fatte sull'antimonio da alcuni monaci, questi ne rimanessero vittima. Altri vuole, che dei composti d'antimonio fossero usati come antiafrodisiaci, e che se ne facessero delle pillole per i monaci; *anti monachorum cupidines*. Circa i nomi dei nuovi elementi, abbiamo scritto *argo* come sostenne il Nasini; *cripto*, per quanto nei classici nostri si trovi *critta* e non *cripta*; e in quanto a *neon* e *xeno* non crediamo si possa con ragione preferir loro *neo* e *seno* (R. P.).

conseguenza, usavano distinguere fra atomi *chimici* ed atomi *fisici*. L'atomo chimico era identico all'atomo daltoniano, il quale però non era affatto la stessa cosa dell'atomo fisico di Democrito o di Leucippo. In realtà, il modo di vedere dominante nel 1850 non era molto diverso da quello a cui hanno condotto recenti ricerche sperimentali. Ma difficilmente si potrebbe affermare, che i dubbi dipendessero allora da valide prove sperimentali; piuttosto essi nascevano dall'erronea interpretazione di fatti non perfettamente accertati – dalle supposte incompatibilità della legge di Gay Lussac con le ipotesi di Avogadro e di Ampère. Non appena si videro chiaramente i fatti e si conciliarono le dette incompatibilità, non si parlò più tanto della supposta distinzione fra l'atomo chimico e l'atomo fisico; solo in epoca affatto recente questa distinzione venne rimessa in vigore, come risultato di ricerche d'indole interamente nuova.

Nella prima parte del secolo scorso il Berzelius fece diversi tentativi per classificare gli elementi chimici in base alle loro relazioni elettro-chimiche; il Thomson invece tentò di classificarli secondochè erano "mantenitori" o "non mantenitori della combustione". Si vide subito, che il sistema del Thomson non aveva alcuna base filosofica, ed esso cadde ben presto in disuso. Dopo la scoperta dell'isomorfismo, il Graham tentò di classificare i corpi semplici secondo le loro relazioni naturali, e ancor prima del 1850 aggruppò i vari elementi in modo molto simile all'attuale.

Questo schema di classificazione, alquanto modificato per considerazioni di valenza, e di quando in quando corretto in base a più accurate notizie intorno alle vere analogie (come quando il vanadio fu dal Roscoe trasferito nel gruppo dell'azoto), fu d'uso generale per un intero quarto di secolo, finchè cioè non fu soppiantato dalla graduale adozione della classificazione del Mendeléeff fondata sul principio di periodicità. Non vi può quasi esser dubbio, tuttavia, che il tentativo di classificazione naturale fatto dal Graham non preparasse la via seguendo la quale il Newlands, e da ultimo il Mendeléeff, giunsero a ideare il presente nostro sistema razionale d'aggruppamento degli elementi chimici.

I rapporti numerici esistenti fra gli equivalenti o i pesi atomici degli elementi di certuni fra questi gruppi, rapporti rilevati da Dumas, Pettenkofer, Odling, Gladstone ed altri ancora, furono oggetto di molte speculazioni. I valori delle differenze graduali, naturalmente variano secondochè si fa uso dei valori degli equivalenti ovvero dei pesi atomici; ma l'osservazione immediata dimostra che qualunque base si adotti, si scorgono relazioni numeriche definite. Così, nel caso del gruppo degli alogeni, si osservò che i singoli membri di esso son collegati fra loro nel modo seguente:

Fluoro	Cloro	Bromo	Iodio
19	35.5	80	127
a	a+d	a+2d+d'	2a+2d+2d'

dove a = 19; d = 16,5; d' = 28.

Così pure nel caso del gruppo dell'azoto:

Nitrogeno	Fosforo	Arsenico	Antimonio	Bismuto
14	31	75	119	207
a	a+d	a+d+d'	a+d+2d'	a+d+4d'

dove  $a = 14$ ;  $d = 17$ ;  $d' = 44$ <sup>38</sup>.

Basandosi su questi ed altri consimili rapporti numerici, si suppose che, precisamente come i membri successivi d'un gruppo di radicali organici omologhi si formano mediante successive aggiunte d'un gruppo  $\text{CH}_2$ , così le sostanze dei diversi gruppi di elementi si potessero produrre mediante successive aggiunte di qualche forma di materia comune a tutte. Quest'ipotesi, con qualche modificazione, ha il suo riscontro nell'ipotesi moderna della disintegrazione degli elementi.

Il Dumas concepì gli elementi di ogni singolo gruppo come formati da successive addizioni di speciali forme di materia; Rutherford e Soddy ora suppongono che essi derivino, per successive eliminazioni di materia, da qualche instabile sostanza affine.

Si può dire, che dopo il 1850 fu dimostrata l'esistenza di almeno ventidue nuovi elementi. Naturalmente ne vennero annunciati molti di più di questo numero; ma

---

<sup>38</sup> Naturalmente, è talvolta possibile e facile trovare altre relazioni. Così, nel secondo gruppo, posto  $a = 18$ ,  $d = 17$ ,  $d' = 10$  i pesi atomici divengono  $a - (a + d) - (a + 3d + d') - (a + 5d + 2d') - (a + 9d + 4d')$ , ecc. Ma i pesi atomici dell'antimonio e del bismuto, secondo la Commissione internazionale, oggi sono 120,2 e 208 ( $O = 16$ ). (R. P.).



dal più al meno eran tentativi, e le ricerche ulteriori o non ne confermarono l'esistenza o la negarono definitivamente. Diamo qui i nomi, i simboli ed i pesi atomici dei ventidue nuovi elementi, per ordine alfabetico (O = 16)

Argon	A	39,9
Caesium	Cs	132,8
Dysprosium	Dy	162,5
Europium	Eu	152,0
Gadolinium	Gd	157,3
Gallium	Ga	69,9
Germanium	Ge	72,5
Helium	He	4,0
Indium	In	114,8
Krypton	Kr	81,8
Lutecium	Lu	174,0
Neodymium	Nd	144,3
Neon	Ne	20,0
Praseodymium	Pr	140,6
Radium	Ra	226,4
Rubidium	Rb	85,4
Samarium	Sa	150,4
Scandium	Sc	44,1
Thallium	Tl	204,0
Thulium	Tm	168,5
Xenon	Xe	128,0
Ytterbium(Neoytterbium)	Yb	172,0

La scoperta di essi si deve in certo grado al perfezionamento dei processi d'analisi già in uso, ma più particolarmente all'uso di nuovi metodi analitici; e in questi ultimi tempi, anche all'applicazione di una generalizzazione concernente i mutui rapporti fra gli elementi, la quale non solo ha servito a rivelar l'esistenza di nuovi e specifici membri di famiglie d'elementi già noti, ma anche a far congetturare il modo in cui probabilmente si succedono<sup>39</sup>.

Per quanto dal 1771 si sospettasse l'esistenza dell'elemento *fluoro*, da quando cioè lo Scheele riconobbe, per la prima volta, che il prodotto dell'azione dell'olio di vetriolo sullo spato fluore conteneva una sostanza fino allora sconosciuta, soltanto nel 1886 questa sostanza fu definitivamente isolata dal Moissan, mediante l'elettrolisi del fluoruro acido di potassio in soluzione nel fluoruro d'idrogeno (acido fluoridrico). Il Brauner aveva notato, che riscaldando il tetrafluoruro di cerio  $CeF_4$  e il tetrafluoruro di piombo  $PbF_4$  si svolgeva un gas di odore simile a quello dell'acido ipocloroso, gas che probabilmente era fluoro libero. Anche certe varietà di spato fluore colorate in violetto, ridotte in polvere, emettono un odore caratteristico, che venne attribuito a fluoro libero.

---

<sup>39</sup> Non sono qui enumerate le sostanze che sembrano derivare dalla disintegrazione dell'uranio, del radio e del torio – i cosiddetti elementi radio-attivi – come l'*ionium*, l'*actinium*, il *polonium* e le varie *emanazioni* a cui essi danno origine. Ne parleremo nel Capitolo III.

Il Gore osservò che l'acido fluoridrico anidro non conduceva l'elettricità; il Moissan confermò questo fatto, ma trovò, che aggiungendo del fluoruro di potassio al liquido, questo subiva prontamente l'elettrolisi, con sviluppo di fluoro libero sotto forma d'un gas leggero di color giallo verdastro e di odore pungente ed irritante, simile a quello dell'acido ipocloroso. Esso allo stato gassoso ha una densità corrispondente al peso atomico 19; col raffreddamento e la compressione può venir liquefatto, e a temperature ancor più basse si solidifica in un corpo di color bianco. Il fluoro è caratterizzato da una straordinaria attività chimica, ed anche alla temperatura ordinaria si combina con un gran numero di sostanze. Lo zolfo, il fosforo, l'arsenico, l'antimonio, il boro, l'iodio e il silicio a contatto di esso s'inflammanno o divengono incandescenti; ma sono inerti a  $-190$ . Esso si combina coll'idrogeno con violenta esplosione, anche nell'oscurità ed alle temperature più basse conosciute, anche a  $-252^{\circ}$ . Si unisce pure ai metalli, talvolta rendendoli incandescenti, e decompone l'acqua sviluppando ossigeno.

Lo spettroscopio, applicato dal Bunsen all'analisi chimica, condusse quasi immediatamente alla scoperta del cesio (*caesium*) nel 1860 e del rubidio (*rubidium*) nel 1861. Il cesio fu scoperto per la prima volta nell'acqua minerale di Dürkheim nel Palatinato, e nel minerale petalite, per mezzo delle due linee azzurre che produce nello spettro; donde il suo nome dal latino *caesium*, usato a designare l'azzurro del cielo sereno. L'esistenza di un nuovo elemento, in una lepidolite, fu

dedotta da un certo numero di linee ch'esso produce in diverse parti dello spettro e che non erano mai state osservate prima; sono specialmente notevoli due di queste linee, che si trovano nell'estrema regione visibile del rosso, donde il nome *rubidio* dell'elemento, dal latino *rubidus*, che designa il color rosso più scuro. I due nuovi metalli hanno la più stretta analogia col potassio, col quale in natura sono di solito associati. Il rubidio si trova in parecchie lepidoliti, nella leucite, nello spodumeno, nella trifillite, nella mica, nell'ortoclasio, e nella carnallite di Stassfurt; nell'acqua di mare e in molte acque minerali. S'incontra pure nelle ceneri di molte piante, come la barbabietola, il tabacco, il thé, il caffè, ecc. È dubbio se sia un costituente normale dell'alimentazione delle piante, non essendo riusciti i tentativi fatti per sostituirlo al potassio. È probabile che questi elementi sarebbero rimasti sconosciuti, se non si fosse usata l'analisi spettrale; poichè uno di essi – il cesio – sfuggì all'osservazione del Plattner durante un'analisi da lui fatta nel 1846 del minerale *pollucite*, in cui il cesio entra per un terzo del peso totale. Scoperto il cesio dal Bunsen, quel minerale fu di nuovo analizzato dal Pisani, e allora si trovò che il metallo alcalino scambiato dal Plattner per potassio in realtà era cesio. Il cesio si trova in piccolissima quantità in molte acque minerali, in svariati minerali e nelle ceneri di certe piante.

Nel 1861 sir William Crookes fece nota l'esistenza di un nuovo elemento che chiamò *thallium*; lo trovò in un

deposito selenifero ottenuto da una fabbrica d'acido solforico nell'Harz. Esso è caratterizzato da una brillante linea verde che produce nello spettro; donde il suo nome dal greco  $\theta\alpha\lambda\lambda\acute{o}\varsigma$ , ramo verde o vegetante.

La scoperta fu confermata nell'anno successivo dal Lamy. Il tallio nei suoi rapporti chimici generali ha molte analogie coi metalli alcalini, benchè allo stato metallico abbia una grandissima rassomiglianza col piombo. Si trova in molte varietà di pirite, in alcuni minerali come la crookesite, la lorandite, la blenda, le calcopiriti, e in varie acque minerali.

Nel 1863 Reich e Richter, per mezzo dello spettroscopio, scoprirono nella blenda di Freiberg la presenza di un nuovo elemento. L'aver osservato ch'esso produce due linee di colore azzurro-indaco, nello spettro che se ne ottiene colla scintilla elettrica, li indusse a chiamarlo *indium*. Esso venne poi trovato in numerose blende, in vari minerali di zinco e di tungsteno e in molti minerali di ferro. È un metallo di color bianco argento, duttile e malleabile, che fonde a  $174^{\circ}$  e a temperatura superiore brucia con fiamma violetta. Pei caratteri chimici è affine all'alluminio e allo zinco. Il suo vero posto nello schema naturale di classificazione degli elementi, fu indicato dal Mendeléeff.

Nel 1875 il Lecoq de Boisbaudran scoprì nella blenda di Pierrefitte nei Pirenei, sempre per mezzo dell'analisi spettrale, un nuovo elemento i cui sali danno, nello spettro di scintilla, due caratteristiche linee violette

affatto diverse per posizione da quelle date dall'indio; egli lo chiamò *gallium*. È stato trovato in piccolissima quantità in altre blende, ma è ancora uno dei più rari fra gli elementi chimici. È un metallo bianco azzurrognolo, duro e leggermente malleabile, che fonde ad una temperatura (30°) non molto superiore a quella di una calda giornata estiva. La sua esistenza e le sue proprietà principali, come pure le sue relazioni chimiche più significanti, vennero predette dal Mendeléeff fin dal 1869, in seguito a considerazioni basate sulla legge periodica da lui enunciata.

Nello stesso anno il Mendeléeff predisse pure l'esistenza di un nuovo elemento appartenente al gruppo che ha per primo membro il boro; provvisoriamente lo chiamò *eka-boron* e ne descrisse le principali proprietà. La predizione del Mendeléeff s'avverò nel 1879, colla scoperta fatta dal Nilson dell'elemento *scandium*. Lo scandio si trova associato coll'ittrio, coll'itterbio, ecc., in molti minerali della Svezia, come l'*euxetite*, la *gadolinite*, l'*ittriotitanite*, ecc. Esso non venne ancora isolato allo stato metallico; ma le proprietà dei suoi composti sono perfettamente quelle dei corrispondenti composti dell'*eka-boro*, quali furon predette dal Mendeléeff.

Un altro esempio che illustra il valore del principio di periodicità per la determinazione dell'esistenza di nuovi elementi, è la scoperta del *germanium*. Nel 1885 il Weisbach scoprì a Freiberg un nuovo minerale d'argento, a cui diede il nome di *argirodite*. L'analisi

fatta da A. Winkler rivelò un nuovo elemento nella proporzione del 7% circa, con proprietà identiche a quelle predette dal Mendeléeff per un elemento mancante nel quarto gruppo delle serie periodiche, gruppo che comprende il silicio, lo stagno e il piombo; a questo elemento il Mendeléeff aveva dato il nome provvisorio di *eka-silicio*. Difatti l'*argirodite* è un solfuro doppio d'argento e germanio,  $2 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ . Il germanio è un metallo bianco grigiastro, lucente, di peso specifico 5,5, che fonde a circa  $900^\circ$ , e nei suoi rapporti chimici generali rassomiglia al silicio ed allo stagno.

I metalli *dysprosium*, *europium*, *gadolinium*, *lutecium*, *neodymium*, *praseodymium*, *samarium*, *thulium* e *ytterbium* (*neoytterbium*) appartengono, come lo *scandium*, al gruppo dei cosiddetti *metalli delle terre rare*. Essi vennero scoperti in svariatissimi minerali, molti dei quali sono estremamente rari; in natura essi si trovano il più delle volte associati coll'ittrio, col cerio, col torio e collo zirconio.

Il *dysprosium* fu scoperto per la prima volta nel 1886 dal Lecoq de Boisbaudran nella cosiddetta terra d'erbio di Mosander in cui G. Cleve aveva già prima (1880) annunciato l'esistenza di due altri elementi, l'*holmium* e il *thulium*. V'è qualche motivo di credere che l'*holmium* del Cleve non sia altro che disprosio. L'*ytterbium* fu scoperto nel 1878 dal Marignac nel minerale *gadolinite*. Nel 1906 Auer von Welsbach annunciò che l'itterbio era una mescolanza; ciò fu confermato nell'anno seguente

dall'Urbain, che potè scinderlo in due elementi, da lui chiamati *neoytterbium* e *lutecium*. L'*europium* fu scoperto dal Demarcay nel 1901. Tutti questi metalli terrosi s'incontrano in piccola quantità associati all'ittrio, nei minerali *gadolinite*, *euxinite*, *samarските*, *xenotimo*, *cerite*, *ortite* ed altri consimili. I loro composti, o meglio quelli di essi che vennero descritti, rassomigliano ai corrispondenti composti dell'ittrio. Essi si riconoscono per il diverso loro comportamento allo spettroscopio. Il *gadolinium* fu scoperto nel 1878 dal Marignac e dal Lecoq de Boisbaudran, l'uno indipendentemente dall'altro, nella terra di terbio del Mosander.

Quello che per lungo tempo fu noto col nome di *didymium* (dal greco δίδυμος, gemello) venne scoperto dal Mosander nel 1841. Deve il suo nome alle sue strette relazioni chimiche col *lanthanum*, e all'essere quasi sempre associato al medesimo elemento in molti minerali: più particolarmente nella *cerite*, nell'*allanite* e nella *monazite*. Nel 1886 Auer von Welsbach annunciò, che il didimio del Mosander era in realtà un miscuglio di due elementi, che potevano esser separati mediante la sistematica cristallizzazione frazionata dei nitrati doppi d'ammonio; a questi elementi egli diede i nomi di *praseodymium* (πράσινος, verde porro) e *neodimium* (νέος, nuovo). I sali di neodimio sono di color roseo, mentre quelli di praseodimio sono verdi; i due elementi sono inoltre caratterizzati da differenze nei loro spettri d'assorbimento e in quelli di scintille. Mescolati



insieme, essi danno lo spettro in origine considerato come caratteristico del didimio.

Il *samarium* fu scoperto nel 1879 dal Lecoq de Boisbaudran nella *samarските*; i suoi sali sono gialli, e in soluzione danno caratteristiche fasce d'assorbimento.

Non è improbabile, che molti dei minerali da cui si ottengono le cosiddette terre rare, contengano elementi finora non riconosciuti; ed è possibile che certune delle sostanze ora credute elementi siano un giorno, come il didimio, dimostrate essere mescolanze. Infatti, venne ogni tanto annunciata l'esistenza di elementi nuovi, come ad es. il *decipium* di Delafontaine (1878) e il *monium* o *victorium* del Crookes (1899), dichiarati dall'Urbain identici al gadolinio; finora però la loro individualità non si può dire stabilita. Lo stesso didimio fu trovato da Krüss e Nilson (1888) ancor più complesso di quel che sembrassero indicare i lavori di Auer von Welsbach, poichè pare che contenga non meno di otto diverse sostanze elementari. Finora, tuttavia, non s'è avuta alcuna conferma di questa supposizione.

La chimica delle terre rare in questi ultimi anni ha acquistato una grande estensione, in seguito all'uso di certi membri del gruppo, nella fabbricazione delle "reticelle" adoperate per l'illuminazione a gas; le quali essenzialmente constano di torio mescolato con l'uno per cento circa di cerio. Grandi quantità di *monazite*, di *torianite*, di *torite*, di *cerite* e d'altri minerali vengono ora lavorate per estrarre il torio e il cerio che

contengono. Le considerevoli quantità di prodotti residui, composti in gran parte d'altri membri della famiglia, sono utilizzate per ulteriori ricerche. Si può dunque con ragione esser certi, che in un avvenire assai prossimo saranno grandemente accresciute le nostre conoscenze intorno a questa parte della chimica inorganica. E si può dire, che l'applicazione del torio alla fabbricazione delle reticelle per i becchi a gas ha tolto questa sostanza dalla categoria degli elementi rari; poichè appena si scoprì ch'essa era suscettibile di un'utile applicazione, si trovarono fonti inattese per la sua produzione.

Lo stesso risultato si ebbe in altri casi. Uno dei più significanti progressi della chimica moderna si vede negli sforzi che costantemente si fanno per ritrarre qualche utilità dai cosiddetti elementi rari; e quando si trova che qualcuno di essi è utilizzabile nella tecnica, si osserva generalmente che tosto si trae partito da fonti di produzione prima ignote. I sali di cerio vennero trovati utili per la colorazione del vetro e della porcellana, nella tintura come mordenti, in fotografia ed in medicina; il tallio è stato usato nella fabbricazione di vetro molto rifrangente per strumenti ottici; il titanio, il molibdeno e il vanadio nella fabbricazione di acciai capaci di resistere ad una forte trazione; il tantalio, lo zinconio ed il tungsteno servono a fabbricar filamenti per l'illuminazione elettrica, s'è trovato che il tantalio esiste in natura in quantità considerevoli ed è più diffuso di quel che prima si supponesse. Leghe di tungsteno e d'alluminio sono usate

nella costruzione delle automobili, e leghe di tungsteno, alluminio e rame nella fabbricazione di pale d'elica. L'acciaio al tungsteno è usato per le piastre di corazzamento, per render più rigide le molle dei carri, per la fabbricazione delle corde da pianoforte e per aumentare la forza coercitiva dei magneti. Anche ai metalli più rari del gruppo del platino si stanno trovando molte importanti applicazioni. L'osmio-iridio è usato per fare i sostegni delle bussole, le punte delle penne d'oro e nella fabbricazione di pesi-campioni. L'osmio e il rutenio entrano anche nella composizione di filamenti usati nelle lampade a incandescenza. La straordinaria influenza della luce sulla conduttività elettrica del selenio è stata utilizzata per la trasmissione di fotografie a distanza, mediante linee telegrafiche e telefoniche; e per misurare l'intensità dei raggi Röntgen nell'uso clinico di essi.

## CAPITOLO III.

**Gli elementi inattivi. Il radio e la radioattività.**

L'argo, l'elio, il cripto, il neon e lo xeno appartengono al gruppo dei cosiddetti elementi inattivi, e sono i gas rari dell'atmosfera. L'esistenza di questi corpi è di grande importanza teorica, e poche scoperte dei tempi recenti hanno eccitato maggior curiosità ed interesse. Vent'anni fa si credeva, in generale, che tutto assolutamente quel che si poteva sapere circa la composizione dell'aria atmosferica fosse stato accertato. Priestley e Cavendish avevano riconosciuto ch'essa era principalmente composta d'ossigeno e azoto; il Cavendish (cf. p. 111) aveva dimostrato in modo definitivo, che questi gas vi esistono in un rapporto praticamente costante, indipendente dalla stagione, dal clima o dalla località; Thénard, Saussure ed altri avevano determinato i limiti di variazione dell'anidride carbonica; Bunsen e Regnault avevano stabilito, che le quantità dell'ossigeno e dell'azoto sono soggette a lievi alterazioni, la cui entità poteva essere prontamente determinata con gli esatti processi endiometrici da loro ideati. In conclusione si mise fuor di dubbio, che i gas dell'atmosfera sono soltanto mescolati fra loro meccanicamente e si possono separare l'uno dall'altro mediante svariati processi fisici.

Non v'era realmente un altro oggetto di cui si potesse con maggior fiducia supporre di aver raggiunto, secondo ogni apparenza, la cognizione definitiva.

Nel 1892, nel corso di una serie di determinazioni delle densità dei gas ordinari, Lord Rayleigh osservò che la densità dell'azoto ottenuto dall'aria era leggermente superiore a quella dello stesso gas preparato mediante la decomposizione dell'ammoniaca e dell'acido nitrico; la differenza di peso era di 0,5% circa, molto maggiore perciò di quelle che si possono attribuire ad errori sperimentali. Varie ipotesi si fecero per spiegare questa discrepanza; ma all'atto pratico si trovò che non rendevano ragione del fatto. Scaldando l'azoto atmosferico con magnesio metallico, il quale ne assorbe la più gran parte per formare il nitruro, sir William Ramsay vide che la densità del gas residuo era ancor più aumentata; il che faceva sembrar probabile che la densità relativamente più elevata dell'azoto atmosferico in confronto all'azoto ricavato dall'ammoniaca, ed anche da altre fonti (come trovò Lord Rayleigh), fosse dovuta alla presenza nell'aria di una sostanza gasosa di densità notevolmente superiore a quella dell'azoto o dell'ossigeno. Lord Rayleigh inoltre sottopose l'azoto atmosferico, misto con ossigeno, alla scarica elettrica in presenza d'una soluzione di soda caustica, in modo simile a quello già usato dal Cavendish, e trovò anche in quel caso che il gas residuo era notevolmente cresciuto di densità. All'adunanza tenuta nel 1894 ad Oxford dalla *British Association*, i

due investigatori furono in grado di annunciare, che la differenza fra la densità dell'azoto atmosferico e quella dell'azoto ottenuto con processi chimici era realmente dovuta alla presenza di un componente gassoso fino allora ignoto dell'aria atmosferica, notevolmente più solubile dell'azoto nell'acqua; e avuto riguardo alla sua inerzia chimica esso fu battezzato col nome di *argon* (ἀργόν, ozioso). Con uno speciale apparecchio ideato da Lord Rayleigh, in cui un miscuglio d'aria e d'ossigeno vien sottoposto all'arco elettrico prodotto da forti scariche a corrente rapidamente alternata, si separarono dall'aria notevoli quantità di argo.

Si trovò pure, che usando calcio metallico, ovvero un miscuglio di magnesio e di calce, l'azoto atmosferico è assorbito a una temperatura più bassa e più rapidamente che dal solo magnesio.

Si trovò l'argo nei gas contenuti in certe sorgenti ed acque minerali, specialmente in quelle di Bath, Cauterets, Wildbad e Harrogate; in un meteorite, nei gas occlusi nel salgemma, e nei minerali *malacone*, *uraninite*, *bröggerite*, ecc. Sembra che nessuna sostanza animale o vegetale ne contenga. Nell'aria atmosferica si trova nella proporzione dell'1% circa in volume. È un gas incolore, del peso atomico 39,9; un litro di esso alla temperatura e pressione normale pesa g. 1,7815. Esperimenti fatti col metodo di Kundt e Warburg – cioè determinando il rapporto dei calori specifici a pressione e a volume costante, per mezzo della velocità del suono nei gas – dimostrano che l'argo, al pari del vapore di

mercurio, è monatomico. Questo basta di per sè a indicare che l'argo è un elemento, perchè un composto monatomico è una contraddizione nei termini. I calcoli fatti sui dati sperimentali facevano supporre che l'argo obbedisse alle leggi del Boyle e di Dalton, e l'esperimento dimostrò che così era realmente. Mediante il raffreddamento e la compressione l'argo può essere mutato in un liquido che bolle a  $-186^{\circ},1$  e si solidifica a  $-187^{\circ},9$ . Lo spettro del gas è oltremodo complicato; consta d'un gran numero di righe, sparse per tutta la porzione visibile dello spettro e molto oltre l'estremo rosso e l'ultravioletto. Il colore della luce che se ne ottiene colla scintilla varia, col crescere della temperatura (ossia, in relazione all'intensità della scarica), da un rosso brillante ad un azzurro chiaro. Tutti i tentativi fatti per combinare l'argo con altre sostanze furono vani. I metodi usati per la preparazione di esso provano che con l'ossigeno non si combina; tuttavia Troost e Ouvrard affermano che si unisce col vapore di magnesio<sup>40</sup>. Con l'idrogeno, col cloro, col fosforo, collo zolfo, col sodio, col tellurio, ecc., non forma alcun composto. Persino il fluoro, che è con tutta probabilità il più attivo degli elementi chimici, non mostra alcuna tendenza ad unirsi con l'argo.

Nel 1888 il dott. Hillebrand, dell'*U. S. Geological Survey*, nell'esaminare una forma di uranite chiamata *cleviste*, dal nome del defunto professore Cleve, trovò

---

<sup>40</sup> Nasini e Anderlini ammettono l'assorbimento dell'argo nel magnesio per opera del calore. (R. P.)

che trattandola con acido solforico diluito si otteneva lo sviluppo di notevoli quantità d'un gas che si suppose fosse soltanto azoto, perchè dava le reazioni spettroscopiche di questo elemento. Per provare se questo gas contenesse dell'argo, il Ramsay nel 1895 lo sottopose ad un nuovo esame spettroscopico, dopo averlo mescolato con ossigeno e assoggettato alla scarica elettrica in presenza di una soluzione di soda caustica, nel modo già da noi descritto; ma non ottenne da esso indicazione alcuna della presenza di argo. La principale caratteristica del suo spettro era una linea di color giallo chiaro, coincidente colla  $D_3$ ; non coincidente cioè colle  $D_1$ ,  $D_2$  generate dal sodio, ma identica per posizione ad una linea scoperta (dal Janssen) nella cromosfera durante l'eclisse solare del 1868: linea che Frankland e Lockyer dopo accurato esame non avevano potuto ascrivere ad alcun elemento noto. Per questo supposto nuovo elemento era stato suggerito il nome di *helium*, da ἥλιος, sole. Questa fu la prima volta, che un elemento osservato in origine soltanto nel sole fu trovato esistere anche sulla terra. La presenza del nuovo elemento nel gas ottenuto dalla clevite fu in seguito confermata da Langlet con lavori eseguiti nel laboratorio del Cleve<sup>41</sup>.

L'*elio* è un gas monatomico, avente il peso atomico 4. È meno solubile nell'acqua dell'argo; come l'argo, non mostra tendenza ad entrare in combinazione chimica

---

<sup>41</sup> Il prof Palmieri notò l'esistenza della riga  $D_3$  nello spettro di una lava del Vesuvio nel 1882. (R. P.)



con alcun'altra sostanza. È stato trovato in molti minerali, specialmente in quelli che contengono l'uranio e i cosiddetti metalli delle terre rare. Si trova pure fra i gas che si svolgono da certe sorgenti minerali, come quelle di Bath, di Cauterets nei Pirenei, e di Abano presso Padova (Nasini). Lo spettro dell'*elio* comprende, oltre alla caratteristica riga gialla – per mezzo della quale s'è riconosciuta la sua presenza non solo nella cromosfera solare, ma anche in certe stelle fisse – due righe nel rosso, ed altre nel verde, nell'azzurro e nel violetto. Il colore della luce emessa sotto l'azione della scintilla elettrica è modificata dall'intensità della scarica analogamente all'argo. Lo spettro è modificato dalla presenza di vapori di mercurio (Collie). L'elio è il meno rifrangente di tutti i gas, ed è stato liquefatto da Kammerlingh Onnes nel 1908, in un liquido incolore, del peso specifico 0,154, che bolle a  $-268^{\circ},5$  cioè  $4^{\circ},5$  al disopra dello zero assoluto. La sua temperatura critica (v. cap. V) è verso i  $5^{\circ}$  assoluti, e la sua pressione critica è alquanto superiore a 2,25 atmosfere.

I metodi ora usati per ottenere l'aria liquida, che verranno descritti in uno dei capitoli seguenti, permettono di prepararne prontamente grandi quantità; e fu nell'esaminare con lo spettroscopio i residui ottenuti in seguito alla volatilizzazione di una certa quantità d'aria liquida, che Ramsay e Travers nel 1898 scoprirono l'esistenza di due nuovi componenti gassosi dell'aria monatomici, e che da loro furono chiamati *cripto* ( $\kappa\rho\upsilon\pi\tau\acute{o}\varsigma$ , nascosto) e *neon* ( $\nu\acute{\epsilon}\omicron\varsigma$ , nuovo); il

primo è più pesante, il secondo più leggero dell'argo. Con la distillazione frazionata dell'argo simultaneamente ottenuto, essi ottennero un gas che allo spettroscopio dava le righe caratteristiche dell'elio – in precedenza determinate nell'argo atmosferico da Kayser e Friedländer – insieme con uno spettro complicato, composto di numerose righe nel rosso, nel ranciato e nel giallo dovute al nuovo elemento *neon*. Raffreddando questa miscelanza a  $-252^{\circ}$  per mezzo d'idrogeno liquido, il neon si solidificò, mentre l'elio rimase allo stato gassoso, e così fu possibile separare i due corpi.

Il cripto venne ricavato dai residui lasciati dall'evaporazione di una gran quantità di aria liquida. Mescolato col cripto era un terzo componente gassoso dell'aria, al quale fu dato il nome di *xeno* ( $\xi\epsilon\nu\omicron\varsigma$ , lo *straniero*). Si trovò che il punto d'ebollizione del cripto alla pressione atmosferica era  $-152^{\circ}$ , e il punto di fusione  $-169^{\circ}$ ;  $-109^{\circ}$  il punto d'ebollizione dello xeno e  $-140^{\circ}$  il suo punto di fusione. Le loro temperature critiche sono rispettivamente  $-62^{\circ},5$  e  $+14^{\circ},7$ ; per cui lo xeno può con la compressione venir liquefatto ad una temperatura ben poco inferiore a quella media dell'aria. Il neon bolle a  $-243^{\circ}$  e si solidifica a  $-253^{\circ}$ . Tutti questi corpi formano dei liquidi incolori, che solidificandosi prendono un aspetto simile al ghiaccio; e tutti – ad eccezione dell'argo, che si trova nell'aria nella proporzione di una parte per 107 – sono contenuti nell'atmosfera in quantità estremamente esigue, cioè nelle seguenti proporzioni approssimative:

Elio	1 parte in	245.300	parti in volume
Neon	1 parte in	80.800	parti in volume
Cripto	1 parte in	20 milioni	parti in volume
Xeno	1 parte in	170 milioni	parti in volume

Furono poi sottoposte ad una sistematica distillazione frazionata molte tonnellate di aria liquida, senza però ottenere alcun altro gas oltre a quelli ora menzionati.

Julius Thomsen di Copenaghen, in una memoria pubblicata nel 1895, intitolata *Sulla probabilità dell'esistenza d'un gruppo di elementi inattivi*, riferendosi alla legge di periodicità del Mendeléeff, faceva notare, come nelle funzioni periodiche il cambiamento dal valore negativo al positivo o viceversa possa avvenire solo mediante un passaggio per lo zero o per l'infinito; nel primo caso il cambiamento è graduale, nel secondo è improvviso. Il primo caso corrisponde al cambiamento graduale del carattere elettrico col crescere del peso atomico nelle singole serie del sistema periodico, e il secondo caso corrisponde al passaggio da una serie alla successiva. Appare dunque che il passaggio da una serie alla successiva, nel sistema periodico, debba effettuarsi per mezzo d'un elemento che sia elettricamente indifferente. La valenza di un tale elemento sarebbe zero; perciò, sotto questo aspetto, esso rappresenterebbe altresì uno stadio di transizione, nel passaggio dagli elementi univalenti elettronegativi del settimo gruppo agli elementi univalenti elettropositivi del primo. Questo accenna alla possibile esistenza di un gruppo d'elementi inattivi, coi pesi atomici 4, 20, 36, 84,

132 – numeri che corrispondono quasi esattamente ai rispettivi pesi atomici dell'elio, del neon, dell'argo, del cripto e dello xeno.

Nessuna delle più recenti scoperte ha destato più generale interesse di quella degli elementi radioattivi.

Nel 1896 Enrico Becquerel trovò, che i sali d'uranio emettevano una radiazione invisibile che aveva il potere di impressionare una lastra fotografica, anche se non direttamente esposta, precisamente come i raggi Röntgen o raggi X. Dopo d'allora s'è dimostrato che numerose sostanze possiedono simile proprietà; esse vengono chiamate sostanze radioattive. La radiazione ch'esse emettono non è di carattere costante, e s'è trovato contenere tre tipi distinti; noti rispettivamente col nome di radiazioni  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . I raggi  $\alpha$  constano di particelle elettrizzate positivamente, che si muovono con una velocità uguale a un quindicesimo circa di quella della luce; essi hanno scarso potere di penetrazione e sono deviati dal magnete.

I raggi  $\beta$  constano di particelle elettrizzate negativamente, di massa non superiore a un millesimo di quella dell'atomo d'idrogeno, che si muovono con una velocità prossima a quella della luce; hanno un potere di penetrazione maggiore di quello dei raggi  $\alpha$ , e sono anche più prontamente deviati dal magnete.

I raggi  $\gamma$  sono analoghi, se non identici, ai raggi X o raggi Röntgen; si muovono colla velocità della luce,

hanno un alto potere di penetrazione, ma non sono influenzati dal magnete. Tutte e tre queste forme di radiazione rendono i gas conduttori dell'elettricità, eccitano la luminescenza o la fluorescenza in certe sostanze, cambiano il colore del vetro, convertono l'ossigeno in ozono, e il fosforo giallo in fosforo rosso e agiscono sulle lastre fotografiche.

Secondo la teoria della disintegrazione, di Rutherford e Soddy, gli elementi radio-attivi sono forme di materia, le quali subiscono trasformazioni, aventi per risultato la produzione di nuove forme dotate di proprietà chimiche e fisiche diverse da quelle della sostanze madre. Questi cambiamenti sono accompagnati dalla produzione di calore o da qualche altra manifestazione d'energia, prodotta nel processo di trasformazione subito dagli atomi. S'è trovato, che la rapidità del cambiamento è diversa nei diversi elementi radioattivi, ma costante per ciascuno di essi, e indipendente dalla sua particolar forma di combinazione. La radioattività relativa delle varie combinazioni chimiche, di un dato elemento radioattivo, è direttamente proporzionale alla quantità dell'elemento in esse contenuta. Il processo di disintegrazione può nel suo decorso dar luogo a numerosi prodotti intermedi, finchè non si produce una forma stabile. Dell'uranio, che fu il primo corpo in cui venne osservato il fenomeno della radioattività, si suppone che dia luogo a non meno di diciassette diverse forme di materia, fra cui al *radium*, all'*actinium* e al *polonium*. In otto forme diverse di materia si suppone

che si disintegri il torio, altro elemento radio-attivo<sup>42</sup>. L'uranio si disintegra con estrema lentezza: si calcola che in un anno se ne trasformi non più di una diecibilionesima parte. Il primo prodotto di disintegrazione è chiamato uranio X. Se si tratta con etere ordinario una certa quantità di nitrato d'uranio anidro, s'ottiene un leggero residuo nel quale si trova contenuto dell'uranio X. Esso emette raggi  $\beta$  e  $\gamma$ , e si trasforma con relativa rapidità in altre sostanze. L'uranio ordinario, scevro da uranio X, emette solo raggi  $\alpha$ . I sali d'uranio possono esser liberati dall'uranio X mediante ripetute cristallizzazioni; l'uranio X rimane disciolto nel liquido<sup>43</sup>.

L'esistenza del radio fu fatta conoscere per la prima volta nel 1898 dalla signora **Curie**. Esaminando certi minerali e prodotti d'uranio, ella osservò che la loro radioattività era manifestamente maggiore di quella corrispondente alla quantità d'uranio in essi contenuta, e fu indotta a supporre che ciò potesse esser dovuto alla presenza di qualche corpo più radioattivo dell'uranio.

---

<sup>42</sup> Dal torio si produce il radio-torio e da questo il torio X. Questi tre corpi emettono soltanto del raggi  $\delta$ , che sono della stessa natura del raggi  $\beta$ , ma che hanno la debole velocità di 3250 chilometri al secondo. Dal torio X si sviluppa una *emanazione*, gas inerte, solubile nell'acqua, liquefacibile a circa 150°, un *pulviscolo o deposito radioattivo*, da cui si ha il torio A, il torio B, il torio C, successivamente. (R. P.)

<sup>43</sup> Ma l'uranio e i sali d'uranio liberati dall'uranio X, dopo qualche tempo tornano ad emettere i raggi  $\beta$  e  $\gamma$ , indicando che si è formato del nuovo uranio X. (R. P.)

Questa ipotesi si dimostrò ben fondata, ed ella riuscì alla fine ad isolare un nuovo elemento che chiamò *radium*, formante dei composti che per i caratteri e per i rapporti chimici sono affini a quelli del bario. La sorgente più copiosa di radio, che presentemente si conosca, si ha in certi residui che si ottengono a Joachimsthal in Boemia, in seguito all'estrazione dell'uranio dalla pitchblenda o blenda picea; residui nei quali il radio si trova nella proporzione di 0,2 grammi per tonnellata. Essi risultano principalmente di solfati di piombo e calcio, misti a svariatissimi altri composti metallici. Per ottenere il radio, si scalda il miscuglio con una soluzione concentrata di soda caustica; il residuo vien lavato con acqua e trattato con acido cloridrico, che discioglie la maggior parte del materiale. Quasi tutto il radio resta nella parte insolubile. Questa vien lavata con acqua e poi fatta bollire con una soluzione di carbonato di sodio, in modo da trasformare le sostanze alcalino-terrose in carbonati. Questi poi vengono convertiti in cloruri o bromuri, da cui mediante ripetute cristallizzazioni s'ottiene cloruro o bromuro di bario, contenente la maggior parte del radio sotto forma di un sale aloide. I sali di radio e di bario vengono allora separati mediante la cristallizzazione frazionata, essendo quelli di radio leggermente meno solubili di quelli di bario nell'acqua e nell'alcool, e nelle soluzioni d'idracidi.

Il cloruro di radio puro ( $\text{RaCl}_2$ ) è un sale bianco cristallino, simile al cloruro di bario, col quale sembra che sia isomorfo. Il radio forma, come il bario, un

carbonato e un solfato insolubili, ma un nitrato e un bromuro solubili. Il bromuro è molto meno stabile del cloruro; lasciato a sè svolge bromo e diventa basico. Così piccole sono le quantità di radio ottenute finora, che si sono preparati solo pochissimi dei suoi composti.

I raggi emessi dai sali di radio bruciano la pelle, e sono stati riconosciuti utili per la distruzione delle ulcere corrosive; sembra che agiscano sui proteidi, che distruggano i batteri, che imbianchino la clorofilla e che danneggino il potere germinativo dei semi. Sembra che un sale di radio quando è puro e preparato di fresco emetta solo raggi  $\alpha$ ; ma ben presto si formano prodotti di disintegrazione, e allora vengono emessi, oltre ai raggi  $\alpha$ , anche raggi  $\beta$  e raggi  $\gamma$ .

Nel processo di disintegrazione questi sali emettono calore in quantità corrispondente a circa 75 calorie-grammo per ora e per grammo di radio; la loro temperatura è quindi costantemente più elevata di quella dell'ambiente. Uno dei prodotti della trasformazione, probabilmente connesso coll'emissione dei raggi  $\alpha$ , è il gas elio.

Il radio ha il peso atomico 226,5. Esso è considerato come un prodotto della disintegrazione dell'uranio, il cui peso atomico è 238,5. Si crede che la sua formazione sia preceduta da quella d'un prodotto intermedio, noto col nome di *ionium*, elemento radioattivo scoperto da Boltwood nel minerale *carnatite*, e avente il supposto peso atomico 230 circa. Del radio stesso si suppone che formi almeno otto prodotti di disintegrazione, il primo



dei quali è la cosiddetta *emanazione*, scoperta da Dorn nel 1900; gas inattivo avente il peso atomico 180 circa, che dà uno spettro a linee brillanti, si decompone in elio, dissocia l'ossigeno e l'idrogeno dell'acqua, e può esser liquefatto e solidificato a bassa temperatura. Ramsay e Gray hanno determinato le sue costanti fisiche. Liquido è fosforescente, e il colore della luce varia colla temperatura. Dà soltanto raggi  $\alpha$ , e disintegrandosi svolge calore, come il radio. La sua posizione nella tavola periodica è probabilmente al disopra di quella dello xenon. Altri prodotti del radio sono quelli noti sotto i nomi di *radio-piombo* e di *polonio*. Quest'ultima sostanza venne identificata dal signor Curie e dalla sua consorte nel 1898, e delle sostanze energeticamente radioattive fu la prima ad esser conosciuta. Nel sistema periodico sembra che venga dopo il bismuto e sia un membro del VI gruppo, col probabile peso atomico 210. I suoi caratteri spettroscopici sono stati recentemente esaminati dalla signora Curie e dal Debierne, i quali hanno dimostrato che nel disintegrarsi svolge dell'elio.

La rapidità di disintegrazione del radio è relativamente piccola; s'è calcolato che il tempo necessario affinché la metà di una qualsiasi quantità data di radio si trasformi del tutto in altri prodotti è di circa 2000 anni. Rutherford ha calcolato che in 26.000 anni un chilogrammo di radio resterebbe ridotto a un milligrammo di sostanza attiva, perchè il rimanente si trasformerebbe in prodotti di degradazione.

Nel 1899 Debierne annunciò l'esistenza d'un altro elemento radio-attivo contenuto nei minerali d'uranio, ch'egli chiamò *actinium*; esso probabilmente è un prodotto di disintegrazione dell'uranio ed è identico all'*emanium* di Giesel. Si trova associato ai metalli delle terre rare, che si possono estrarre dai residui della pitchblenda, ed eventualmente s'incontra nei sali di lantanio. Nulla si sa del suo peso atomico, nè dei suoi rapporti chimici. Subisce un'alterazione, e forma, a quanto pare, un'emanazione gasosa, che si disintegra rapidamente e che può liquefarsi a bassa temperatura. Quattro altri prodotti successivi sono stati identificati in base al carattere della radiazione che emettono, alle loro costanti di degradazione, e al tempo necessario perchè la metà di una qualsiasi quantità data di essi si disintegri in altre forme di materia.

Nel 1898 la signora Curie e Schmidt dimostrarono, l'una indipendentemente dall'altro, che il torio conteneva un elemento radio-attivo; poichè se il torio stesso sia radio-attivo è dubbio finora. La rapidità di disintegrazione del *radio-torio* è probabilmente maggiore di quella dell'uranio. Sembra inoltre ch'esso formi un'emanazione gasosa; questa si liquefa alla temperatura dell'aria liquida, ed è, a quanto pare, un gas inerte di elevato peso molecolare, con le caratteristiche della famiglia dell'argo.

Si è studiato il tipo di radiazione emesso dai diversi prodotti, e si sono calcolati i valori delle loro costanti di alterazione e dei periodi richiesti perchè la loro quantità

iniziale resti ridotta a metà; ma poco o nulla si sa finora dei loro pesi atomici e dei loro caratteri spettroscopici e chimici<sup>44</sup>.

---

<sup>44</sup> Crediamo utile aggiungere qualcosa su quest'argomento. Premesso che le particelle  $\alpha$  hanno una massa uguale a quattro volte quella dell'atomo dell'idrogeno, cioè uguale a quella dell'elio, tanto da poterle considerare come particelle d'elio elettrizzate, poichè il peso atomico dell'uranio è 238,5 e quello del radio 226,5, si vede subito che si potrà ottenere il radio dall'uranio collo strappamento di 3 particelle  $\alpha$ . E poichè i metodi di *analisi elettroscopica*, si dovrebbe dire, permettono di determinare una quantità di radio dell'ordine, di  $10^{-12}$  gr., così Mackenzie e Soddy sperimentando dal 1905 al 1908 poterono dimostrare che 1 kg. d'uranio produce in 1000 giorni  $5 \times 10^{-11}$  gr. di radio. La trasformazione cessa, ossia si ha l'equilibrio, quando ad 1 gr. d'uranio corrispondono  $3,8 \times 10^{-7}$  gr. di radio.

Dal radio, per successive perdite di particelle  $\alpha$  si ottiene il radio A, B, C, D, E e poi si giunge al radio F, che ha il peso atomico 210,5, e che emettendo pure raggi  $\alpha$  dovrebbe dare il corpo avente per peso atomico 206,5; prossimo cioè a quello del piombo 206,9, la qual cosa sembra confermata da osservazioni geologiche. E il torio, dal peso 232,5 scenderebbe a 208,5, che è il peso atomico del bismuto. Sarebbero questi due corpi, il piombo e il bismuto, le trasformazioni finali di equilibrio del radio e del torio. Si osserva dunque una vera evoluzione della materia, la quale si produce in un solo atomo alla volta, mediante proiezione di particelle  $\alpha$  (un grammo di radio puro ne emette  $3,4 \times 10^{-10}$  al secondo) e con diminuzione del peso atomico, o con emissione di raggi  $\beta$  senza che il peso atomico varii, almeno

## CAPITOLO IV.

**Atomi e molecole. – Pesi atomici  
ed equivalenti.**

---

sensibilmente, o senza alcuna emissione come avviene nei corpi non radioattivi e che danno origine a corpi radioattivi.

L'atomo non è dunque più da considerare come un corpo non divisibile; ma è al contrario un complesso di corpuscoli minori; un edificio assai complicato, capace di assumere nuove configurazioni e perciò nuove proprietà; capace di disgregarsi con perdita dei suoi componenti e di dare origine a nuovi corpi di peso atomico inferiore. Si hanno così dei passaggi, da una posizione d'equilibrio assai instabile a configurazioni in cui la stabilità dell'equilibrio va di continuo crescendo, fino ad ottenere un equilibrio che presenti un alto grado di stabilità. Queste disgregazioni successive, e successive proiezioni di particelle, devono avvenire con grandissimo sviluppo d'energia termica.

Le nuove idee che siamo costretti a formarci intorno all'atomo, esigono per necessità logica della nostra mente la costruzione di modelli rappresentativi, i quali ci rendano ragione dei fenomeni studiati. Le cognizioni attuali sono poche e la libertà di foggare dei modelli è quindi grandissima. Siccome le cariche positive sono sempre dotate di massa, Lord Kelvin ammise, che esse siano permanentemente collegate all'atomo, il quale dovrà pur possedere delle cariche negative per neutralizzare le prime. E poichè i corpuscoli appaiono facili ad esser separati dall'atomo, ed a rimanere come enti privi (o quasi) di nucleo materiale, così dovrà ammettersi, che i corpuscoli possano muoversi liberamente entro l'edificio atomico.

Parlando della scoperta fatta da Gay Lussac e da Dalton, l'uno indipendentemente dall'altro, che i gas si combinano fra loro in rapporti semplici di volume, e che il volume del prodotto gassoso ottenuto, misurato in uguali condizioni di temperatura e di pressione, sta in un rapporto semplice coi volumi dei componenti, abbiamo det-

---

Perciò Lord Kelvin immaginò l'atomo come formato da elettricità positiva, distribuita uniformemente nel volume di una sfera, entro la quale sono sparsi i corpuscoli. Questi prendono una configurazione di equilibrio, che dipende dal loro numero e dalle forze agenti fra loro e colla massa positiva. Nel caso generale, lo studio delle configurazioni possibili presenta difficoltà non superate; e per trattare il problema il Thomson suppose, che i corpuscoli possano muoversi soltanto in un piano. Si ottengono allora delle configurazioni ad anelli concentrici; ed i risultati a cui si giunge presentano singolari analogie colla legge del Mendeléeff, e permettono d'intravedere una spiegazione della radioattività come proiezione di particelle o come nuovo assetamento interno dell'atomo. Ma non è questo che un primo tentativo, e mi sembra che sia ormai venuto il giorno presentito dal Dumas. "Le vedute generali della chimica, egli diceva il 16 aprile 1836, sono subordinate alle condizioni della fisica e della matematica, e le sue speculazioni reagiscono a vicenda sulla prima di queste scienze. Ma un giorno forse influiranno ancora sulla scienza del calcolo, e forzeranno a metodi nuovi i geometri, che non rifuggiranno dalle difficoltà del soggetto". Questo appunto sembra che sia richiesto dallo studio delle condizioni d'equilibrio e dalle deformazioni dell'edificio atomico.

È naturale che si sia cercato di spingersi oltre in questo cammino; e gli studi, al di là della Manica in special modo, si sono volti alla costruzione di una teoria elettrica della materia: teoria che già rende conto dei fenomeni di conducibilità elettrica

to come i più fra i contemporanei di Dalton, non però Dalton stesso, vedessero in tale scoperta una prova poderosa della validità della spiegazione ch'egli aveva dato della natura essenziale della combinazione chimica. Dai fatti appariva ovvio, che dovesse esistere qualche rapporto semplice fra le densità o pesi specifici degli elementi gassosi e i loro pesi atomici. Quando però il principio informatore della legge di Gay Lussac venne esteso per modo da abbracciare tutti i gas in generale – semplici e composti – s'incontrarono difficoltà, le quali vennero rimosse in modo soddisfacente solo durante la seconda metà del secolo XIX.

Il primo tentativo razionale di spiegare i fatti osservati da Dalton e Gay Lussac riguardo ai rapporti volumetrici dei gas, venne fatto nel 1813 da Amedeo Avogadro, il quale suppose che volumi uguali di qualsiasi gas – semplici o composti – contenessero il medesimo numero di molecole integrali; per cui i pesi relativi di tali volumi rappresentavano i pesi relativi delle molecole. Secondo Avogadro, nel caso dei gas semplici le molecole integrali sono composte di un certo numero di molecole elementari *della medesima specie*; mentre le molecole integrali dei gas e vapori composti constano di molecole elementari *di specie differenti*. La

---

e termica, di elettromagnetismo e d'induzione magnetica, dell'elettricità di contatto e dei fenomeni che ne seguono, e, com'è facile intendere, delle radiazioni luminose e dei fenomeni d'elettro-ottica, e tenta poi di spiegare le azioni chimiche fra i corpi. (R. P.).

*molecola elementare* di Avogadro adesso si chiama *atomo*, e la sua *molecola integrale* semplicemente *molecola*. Concezioni consimili vennero pubblicate da Ampère nel 1814, indipendentemente da Avogadro. Dalla dottrina di ambedue consegue che, essendo in volumi uguali di tutti i gas il numero delle molecole integrali lo stesso, queste molecole debbono essere fra loro equidistanti, variando però le loro mutue distanze col variare della pressione e della temperatura. Questo serve a spiegare senz'altro le leggi di Boyle e di Dalton; secondo cui i gas, qualunque sia la loro natura chimica, si comportano in modo identico, per quanto riguarda le variazioni di volume, allorchè vengono assoggettati a uguali variazioni di pressione o di temperatura.

Il vero significato delle ipotesi di Avogadro e di Ampère rimase per lungo tempo oscuro; in primo luogo perchè esse furono imperfettamente apprezzate dai grandi duci del pensiero chimico della prima metà del secolo XIX – Berzelius, Gay Lussac, Wollaston e Gmelin – e in secondo luogo a motivo dell'usanza quasi universale di dedurre i pesi atomici da pure considerazioni chimiche di equivalenza.

Nello stesso tempo conviene ammettere, che il riconoscimento del valore di queste ipotesi venne ancor più ritardato dalle apparenti anomalie che si scoprirono con l'estendersi della conoscenza della densità dei vapori dei corpi semplici e composti. Così le densità dei vapori di mercurio, di zolfo, di fosforo e d'arsenico, quali vennero accertate da Dumas e Mitscherlich, erano manifesta-

mente incompatibili colle analogie chimiche e colla legge di Dulong e Petit. Così pure, quelle che parvero essere le densità dei vapori di sale ammoniaco, di pentacloruro di fosforo, di acido solforico, di calomelano e d'altre sostanze che potremmo menzionare, non erano d'accordo coi valori richiesti da altri fatti ben accertati.

Verso la metà del secolo XIX l'ipotesi di Avogadro fu addirittura dimenticata, e la legge dei volumi disconosciuta. I pesi atomici degli elementi e il sistema di notazione, universalmente usato in Inghilterra ed in Germania, erano basati del tutto sugli equivalenti. Le anomalie che ne nascevano furon chiaramente messe in rilievo dal Gerhardt e poscia dal Laurent; i quali dimostrarono, come si potesse giungere ad una coerente ed armonica spiegazione dei fatti, considerando come veri equivalenti volumi eguali, per es., di vapor acqueo, d'ammoniaca, d'acido cloridrico, d'anidride carbonica, di gas delle paludi (metano), ecc.; ammettendo, in altre parole, che volumi uguali di questi diversi gas contenessero un egual numero di molecole dei medesimi, come avevano sostenuto Avogadro ed Ampère. La semplicità e la coerenza della nuova notazione guadagnarono a poco a poco l'adesione dei chimici; adesione che venne agevolata dalle memorabili ricerche del Williamson sull'eterificazione, e da quelle del Gerhardt sulle anidridi, nonchè dall'opera del Frankland sui radicali, e raggiunse la sua conclusione logica, allorchè nel 1858 Stanislao **Cannizzaro** – basandosi sull'ipotesi d'Avogadro considerò i veri pesi



atomici degli elementi metallici, come distinti dai valori degli equivalenti dei medesimi. Sotto certi aspetti la nuova tavola dei pesi atomici, compilata dal Cannizzaro, somigliava a quella, proposta in origine dal Berzelius; senonchè i numeri adottati dal chimico svedese non erano fondati su alcuna base uniforme o razionale, e frequentemente erano inconseguenti.

Nelle nostre tavole attuali, i valori dei pesi atomici dei diversi elementi sono dunque messi in armonia colla dottrina di Avogadro e di Ampère, colla legge di Dulong e Petit e coi fatti dell'isomorfismo; essi sono realmente all'unisono con tutti i criteri che servono a indicare i pesi atomici degli elementi. Ne viene, che il nostro sistema di notazione, basato naturalmente su questi pesi atomici, esprime i composti con formole, che indicano i loro veri pesi molecolari relativi e rendono più semplice l'accurata espressione dei loro rapporti e mutamenti chimici. Si dimostrò, man mano, che gli esempi di densità anomale di vapori, le quali costituivano altrettanti inciampi alla universale accettazione di un sistema basato sulla legge dei volumi gassosi, non solo non erano incompatibili con essa; ma anzi erano in realtà altrettante prove a sua conferma. Così, nel caso del cloruro d'ammonio (per il cui vapore s'era osservata una densità uguale alla metà del valore ottenuto col calcolo), si dimostrò che il vapore di questo sale, quando viene riscaldato alla temperatura a cui erano state fatte le osservazioni, in massima parte si scinde in molecole d'ammoniaca e di acido cloridrico; le quali occupano uno spazio

doppio di quello occupato dalla molecola di cloruro d'ammonio. Parimente, il vapore di pentacloruro di fosforo, quando venga a sufficienza riscaldato, si dissocia più o meno in tricloruro di fosforo e cloro.

Inoltre, con uno studio più accurato dell'azione del calore sul cloruro d'ammonio e sul pentacloruro di fosforo, si trovò che entro certi ristretti limiti di temperatura, queste sostanze possono realmente esistere come tali allo stato di vapore: allora la densità del loro vapore concorda esattamente con quella richiesta dalla teoria. V'ha di più: il pentafluoruro di fosforo, ch'è analogo al pentacloruro, è gasoso alla temperatura ordinaria, ed ha una densità normale; esso può venir riscaldato ad alta temperatura, senza mostrare alcun segno di decomposizione.

Lo spazio limitato non ci consente di dare una spiegazione diffusa delle apparenti anomalie di cui abbiamo già fatto cenno. L'una dopo l'altra esse vennero studiate sperimentalmente, e spiegate in modo soddisfacente; e oggidì non si conosce alcun'eccezione valida all'universale applicabilità del principio.

Oggidì, la storia chimica di una sostanza semplice o composta che sia vaporizzabile non è completa, finchè non si conosce la densità del suo vapore; giacchè la conoscenza di questa costante offre il mezzo più sicuro per stabilire il peso relativo della sua molecola. Per conseguenza, molti chimici si sono sforzati di semplificare e di rendere più convenienti i metodi per la determinazione della densità dei vapori. Grazie agli sforzi di Hof-

mann e di Vittorio Meyer, i processi associati ai nomi di Dumas, di Gay Lussac, di Deville e di Troost, che in passato ci fornirono preziose informazioni, oggi hanno ceduto il posto a metodi in lor confronto più semplici e rapidi; i quali, benchè necessariamente siano meno accurati di quelli, forniscono tuttavia i dati richiesti con minore spesa di tempo e con minor disturbo: servono cioè a indicare, quale fra due o più presunti pesi molecolari d'una sostanza sia corretto, e così ci mettono in grado di stabilire la formola molecolare di essa.

La formola chimica di una sostanza è un'espressione condensata, di un certo numero di fatti connessi alla sua storia. Così l'espressione  $H_2O$  – la formola chimica dell'acqua – indica; che la sostanza è composta d'idrogeno e ossigeno, nella proporzione, in cifra tonda, di 2 parti in peso d'idrogeno e 16 parti in peso d'ossigeno; o, in altre parole, di due atomi d'idrogeno aventi ciascuno il peso 1, e di un atomo d'ossigeno avente il peso 16. La formola inoltre esprime il fatto, che nella combinazione di questi due gas 2 volumi d'idrogeno si uniscono con 1 volume d'ossigeno, per formare 2 volumi di vapore acqueo. Così pure, la formola  $HCl$  – che rappresenta l'acido cloridrico – vuol dire, che la sostanza è un composto d'un atomo d'idrogeno, che pesa 1, con un atomo di cloro che pesa 35,5; indica altresì, che nella combinazione 1 volume d'idrogeno s'unisce con 1 volume di cloro per formare 2 volumi d'acido cloridrico. Infine, la formola  $NH_3$  significa, che la molecola dell'ammoniaca è composta di

un atomo d'azoto che pesa 14, e di 3 atomi di idrogeno, ciascuno dei quali pesa 1; e indica inoltre, che quando il gas ammoniacco si risolve nei suoi componenti – il che si può ottenere con un sufficiente riscaldamento – 2 volumi di gas ammoniacco danno origine a 4 volumi d'un miscuglio, formato da 1 volume d'azoto e 3 volumi d'idrogeno.

Insomma, tutte le formole sono, come si dice, *formole a due volumi*: cioè, i pesi molecolari relativi delle sostanze occupano lo stesso volume di due parti in peso relative d'idrogeno. Quindi le densità dei loro vapori – riferite all'idrogeno preso come unità – sono uguali alla metà dei rispettivi pesi molecolari. A parità di temperatura e di pressione il vapor d'acqua pesa 9 volte più dell'idrogeno; l'acido cloridrico 18,25 volte, l'ammoniaca 8,5 volte di più. Le quantità espresse dalle formole  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$ , occupano lo stesso volume; lo stesso dicasi delle quantità espresse da  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ , ecc. Queste espressioni significano, che le molecole degli elementi idrogeno, ossigeno, azoto e cloro constano ciascuna di due atomi dell'elemento rispettivo; che la molecola dell'acqua consta di 3 atomi – 2 d'idrogeno e 1 d'ossigeno; quella dell'acido cloridrico, di 2 atomi – 1 d'idrogeno e 1 di cloro; mentre quella dell'ammoniaca consta di 4 atomi – 1 d'azoto e 3 d'idrogeno.

Come già s'è detto, certi elementi possono esistere in diversi stati allotropici: così v'è una modificazione dell'ossigeno nota sotto il nome d'*ozono*, che da lungo

tempo s'è riconosciuto formarsi nell'aria attraversata da scariche elettriche. Fin dal 1839 essa era stata oggetto degli studi di Schönbein; ma solo Andrews e Tait stabilirono, ch'essa era una forma condensata di ossigeno e non un perossido d'idrogeno, come s'era supposto dapprima. Il grado di condensazione di essa fu definitivamente accertato dal Soret coll'osservarne la velocità di diffusione; dalla quale, in base alla legge di Graham, si poteva dedurre la densità. Si trovò per tal modo, che questa densità era una volta e mezzo quella dell'ossigeno ordinario: quindi, se la molecola dell'ossigeno consta di 2 atomi, quella dell'ozono consta di 3. Il simbolo chimico dell'ozono è dunque  $O_3$ .

S'è pure trovato, che la molecola dello zolfo allo stato di soluzione contiene 8 atomi. Nello stato gassoso questa complessa molecola si va gradatamente sminuzzando col crescere della temperatura, e a temperature superiori agli  $850^\circ$  contiene soltanto due atomi, come la molecola del corpo affine, l'ossigeno. Le molecole del fosforo e dell'arsenico, allo stato gassoso, vennero trovate composte di quattro atomi; e d'altro lato quelle del mercurio, dello zinco e del cadmio constano d'un solo atomo. Come vedremo più innanzi, nel 1875 Kundt e Warburg stabilirono che il vapore di mercurio è un gas monatomico, determinando la velocità con cui il suono si propaga attraverso ad esso. Nello stesso modo si dimostrò, che l'elio, l'argo e i suoi congeneri sono anch'essi, come già s'è detto, gas monatomici.

Durante gli ultimi sessant'anni, l'applicabilità della legge di Dulong e Petit alla determinazione dei pesi atomici è stata confermata da frequenti esempi; e col mezzo di tal legge si rettificò un buon numero di queste costanti – quelle per es. del tallio, dell'uranio, del glucinio, dell'indio, ecc. Si esaminarono inoltre le anomalie presentate a tal riguardo dagli elementi di piccolo peso atomico – per es. dal carbonio, dal boro, dal silicio – Il Weber e, indipendentemente da lui, il Dewar dimostrarono, che per tali sostanze il calore specifico cresce rapidamente colla temperatura, e a temperature elevate s'approssima al valore richiesto dalla legge di Dulong e Petit.

In questi ultimi anni altri metodi di accertamento dei pesi molecolari vennero messi a disposizione dei chimici; metodi specialmente preziosi nel caso dei corpi che non possono esser volatilizzati. Essi si fondano sull'influenza, che una sostanza esercita, tanto sul punto di solidificazione, quanto sul punto d'ebollizione d'un suo solvente. Da lungo tempo s'è riconosciuto che una sostanza in soluzione, nella maggioranza dei casi, abbassa il punto di solidificazione del solvente. Sir Charles Blagden dimostrò, fin dal 1788, che nelle soluzioni acquose di sali inorganici tale abbassamento era proporzionale alla quantità di sale disciolta. Il Coppet trovò in seguito, che varie soluzioni di sali simili, nelle quali questi entrano in quantità proporzionali ai rispettivi pesi molecolari, si solidificano quasi alla medesima temperatura: gli abbassamenti molecolari dei punti di solidifica-

zione differiscono da gruppo a gruppo, ma sono pressochè uguali per i gruppi di composti simili. Il Raoult osservò inoltre, che sciogliendo successivamente in un solvente certe quantità di una stessa sostanza, non esercitante sul medesimo alcuna azione chimica, avviene un progressivo abbassamento del punto di solidificazione della soluzione; questo abbassamento è proporzionale al peso della sostanza disciolta in un peso costante del solvente.

Per un gran numero di solventi gli abbassamenti del punto di solidificazione, calcolati per quantità proporzionali ai pesi molecolari della sostanza disciolta, sono pressochè costanti. Il Raoult fece notare, che queste relazioni fra i pesi molecolari e l'abbassamento del punto di solidificazione potevano essere utilizzate per determinare il peso molecolare d'una sostanza solubile: tale peso  $m$  si ricava dall'eguaglianza  $m = K/A$ , dove  $A$  è il quoziente ottenuto dividendo l'abbassamento osservato nel punto di solidificazione dei solventi per la percentuale della soluzione, e  $K$  (l'abbassamento molecolare) è una costante dipendente dal solvente. Così, nel caso dell'ossido di fosforo si trovò, che grammi 0,6760 aggiunti a grammi 20,698 di benzene – nella quale l'ossido si scioglie senza alterazioni chimiche – abbassano di  $0^{\circ},68$  il punto di solidificazione di questa soluzione al 3,16%. Poichè per la benzina il valore di  $K$  è 49, si ha:

$$\frac{3,16 \times 49}{0,68} = 227,$$

dal che si ricava che la vera formola molecolare dell'ossido di fosforo è  $P_4O_6$ ; il qual risultato è confermato dalle osservazioni sulla densità dei suoi vapori.

L'aggiunta d'una sostanza solubile ad un solvente ha per effetto di diminuire la pressione del vapore di esso. Quindi, poichè il punto d'ebollizione d'un liquido è la temperatura a cui la pressione del suo vapore diventa eguale alla pressione atmosferica, l'aggiunta della sostanza solubile ha per effetto di innalzare il punto d'ebollizione, richiedendosi una temperatura più elevata per far diventare la pressione del vapore uguale a quella dell'atmosfera. È stato dimostrato che, a parità di volume, più soluzioni fatte in un medesimo solvente e aventi il medesimo punto d'ebollizione, contengono un ugual numero di molecole della sostanza disciolta.

L'equazione dell'innalzamento molecolare del punto d'ebollizione d'un solvente è  $d = 0,02T^2/w$ , in cui  $d$  è l'innalzamento, causato da una molecola-grammo d'una sostanza in 100 g. del solvente<sup>45</sup>,  $T$  il punto d'ebollizione

<sup>45</sup> S'intende per molecola-grammo (o mole) di una sostanza, tanti grammi di questa sostanza quanto è il numero, che esprime il suo peso molecolare. Così gr. 58,5 di sale da cucina è la molecola-grammo di questo corpo, che avendo la molecola formata da un atomo di sodio (peso atomico 23) e uno di cloro (peso atomico 35,5), ha il peso molecolare di  $23 + 35,5 = 58,5$ . (R. P.).



*assoluto* del solvente, e  $w$  il calore di vaporizzazione del solvente per 1 g. L'innalzamento del punto d'ebollizione è dunque indipendente dalla natura della sostanza sciolta.

Il peso molecolare  $m$  della sostanza si ottiene dalla formola  $m = pd/\Delta$ , in cui  $p$  è la percentuale in peso della sostanza disciolta,  $d$  l'incremento molecolare del punto di ebollizione ( $0,02T^2/w$ ) e  $\Delta$  l'innalzamento osservato nel punto d'ebollizione. Se non si conosce il calore di vaporizzazione del liquido, si può ottenere il valore di  $d$  mediante esperimenti preliminari con una sostanza di peso molecolare noto; in tal caso

$$d = m\Delta/p.$$

Il calcolo del peso molecolare  $m$  si può fare altresì colla formola

$$m = K \frac{s}{\Delta L} \times 100,$$

in cui  $\Delta$  è l'innalzamento del punto d'ebollizione,  $s$  il peso della sostanza disciolta,  $L$  il peso del solvente e  $K$  l'innalzamento molecolare del punto d'ebollizione. Il Beckmann ha ideato, per l'uso di questi metodi, degli apparati convenienti, i quali ora sono d'uso generale.

Dopo il Berzelius, le successive generazioni di chimici hanno procurato di seguire in meglio l'esempio di questo maestro della chimica determinativa, sforzandosi di ottenere valori esatti per i pesi atomici degli elementi.

Fra i successori immediati del Berzelius dobbiamo qui menzionare Turner, Penny, Dumas e Marignac. Il Dumas, nel 1859, pubblicò i risultati di un'estesa revisione dei pesi atomici, sulla quale fondò una generalizzazione suscettibile di lontane conseguenze: vale a dire egli stabilì, per servirci del linguaggio di Prout, che "i pesi di combinazione o pesi atomici dei corpi hanno fra loro certe relazioni semplici, frequentemente essendo multipli l'uno dell'altro, e che per conseguenza molti di essi debbono necessariamente esser multipli d'una qualche unità". Il Dumas inoltre consentì col Prout nell'ammettere, che "non v'è, a quanto sembra, alcuna ragione per cui non abbiano da esister dei corpi di peso atomico inferiore all'idrogeno (aventi tuttavia fra di loro rapporti simili a quelli dei corpi di peso atomico superiore), dei quali altri corpi possano esser multipli, senza esserlo dell'intermedio idrogeno".

Il chimico belga Stas, dopo aver collaborato col Dumas ad una classica determinazione del peso atomico del carbonio, s'accinse da solo a determinare, col più alto grado di precisione allora possibile, i pesi atomici di una dozzina circa d'elementi, allo scopo di assicurarsi: 1° se il peso atomico sia una quantità definita e costante, o se invece, come venne suggerito dal Marignac e in seguito dal Crookes, esso rappresenti "un valore medio attorno al quale i pesi effettivi degli atomi variano entro certi ristretti limiti"; 2° se, posto che i pesi atomici degli elementi siano rispettivamente definiti ed invariabili, i numeri che li esprimono fossero fra loro

commensurabili, come avevano supposto Prout e Dumas; 3° se, dato che i numeri risultassero esser fissi e commensurabili fra loro, ciò indicherebbe necessariamente, che gli elementi sieno formati da una sostanza primordiale; la *πρώτη ἰλη* degli antichi, di cui il Prout aveva fatto cenno nel 1816.

Alla soluzione di questi problemi lo Stas dedicò parecchi anni, lavorando su vasta scala e con un'accuratezza e un'abilità di manipolazione prima non mai raggiunte. I principali risultati dei suoi lavori videro la luce nel 1865, ed egli concluse: 1°) che i pesi atomici degli elementi sono valori assolutamente costanti, e non sono influenzati dalla natura dei composti nei quali essi elementi si trovano, nè dallo stato fisico di questi ultimi; 2°) che i numeri così ottenuti non sono commensurabili fra loro e che quindi, per citare le sue stesse parole: "*On doit considérer la loi de Prout comme une pure illusion*". Gli elementi debbono dunque esser considerati, in base alla prova sperimentale data dallo Stas, come "*individualités à part*", secondo la sua espressione; vale a dire, che ciascuno di essi è una sostanza primordiale e inalterabile.

Quest'opera monumentale, che rimarrà sempre una delle opere classiche della chimica, produsse al suo apparire una grande impressione; e i suoi effetti perdurano tuttora. Essa costituì un modello e fornì un esempio, che tutti i successori, in tal campo, dell'illustre chimico si sforzarono d'emulare; così si raggiunse il risultato, che i

pesi atomici sono oggi una delle costanti fisiche meglio accertate.

Lo spazio non ci consente di fare un resoconto particolareggiato di tutti i lavori relativi ai pesi atomici, che si son fatti durante i quarantacinque anni successivi alla pubblicazione dell'opera di Stas. Dobbiamo rimandare il lettore, che desideri più ampie informazioni al riguardo, ai trattati speciali scritti su tale argomento; quali le *Constants of Nature* di F. W. Clarke, o le monografie di Mayer e Seubert, di Becker, di Sebelien e di Van der Plaats.

Dobbiamo tuttavia far cenno delle determinazioni fatte da Lord Rayleigh, Leduc, Morley, Noyes, Guye, Dixon ed Edgard di valori, che come quelli dell'ossigeno, dell'idrogeno, dell'azoto, dell'argento e degli alogeni, sono largamente usati come valori fiduciarî nei lavori relativi ai pesi atomici.

Infine, convien ricordarlo, una nuova determinazione dei pesi atomici degli elementi, col più alto grado raggiungibile d'esattezza e coi metodi più perfezionati e moderni, è stata per molti anni uno speciale lavoro del laboratorio di Harvard, sotto la direzione di Teodoro Richards; molti dei valori più degni di fiducia e meglio stabiliti vennero accertati da lui e dai suoi allievi. I pesi atomici sono di così fondamentale importanza, che le diverse nazioni a cui interessano le ricerche chimiche hanno di comune accordo istituito una Commissione Internazionale, la quale esamina i lavori che si vanno man mano facendo in questo ramo della chimica sperimenta-

le, ne stabilisce il valore, e scrive di ciò un'annua relazione.

Malgrado le numerose testimonianze che questi lavori hanno accumulato in favore della validità della legge della conservazione della materia, adesso s'è di nuovo impugnata la sufficienza delle prove. Tale aspetto della questione fu in questi ultimi anni direttamente investigato dal Landolt; e da una serie di accurati esperimenti ch'egli eseguì rimuovendo o computando ogni fonte riconosciuta d'errore, sembra risultare che non v'è assolutamente alcuna ragione di credere, che nel corso dei mutamenti chimici o come risultato di essi avvenga una qualsiasi dissipazione della sostanza.

Dobbiamo fare qualche osservazione a quanto dice il nostro autore a pag. 216. Innanzi tutto il Gay Lussac enunciò d'un tratto la sua legge, tanto per le combinazioni dei gas semplici quanto per quelle dei gas composti, come dimostrano le relazioni da lui trovate per gli ossidi di azoto. Poi l'Avogadro sviluppò le sue idee in tre memorie: del 1811 (ristampata nello studio su Avogadro dal Guareschi in *Supplemento*, 1901), 1814, 1821.

Nella sua prima memoria egli dimostra lucidamente, che a dar ragione delle relazioni scoperte dal Gay Lussac, la sola ipotesi possibile è che *in qualunque gas il numero delle molecole integranti sia sempre lo stesso, a volume eguale e in eguali condizioni, cioè a pressione e temperatura eguale*. Per molecole integranti intende "delle molecole, che anche per i corpi semplici possono essere composte di altre molecole parziali o elementari (la parola *atomo*, allora, non era accetta a molti)" e dimostra, che

le molecole integranti dell'ossigeno e dell'idrogeno devono ammettersi divisibili in due molecole elementari (cioè, atomi), a voler render ragione della composizione dell'acqua e di altri corpi.

Dopo aver detto, che le densità dei gas ci danno, per conseguenza, il peso molecolare, passa in esame i vari composti, e *per analogia* giunge a determinare i pesi molecolari anche di elementi non gassosi. Deduce i valori dai dati poco esatti, che si avevano a quell'epoca: ma per rendersi ragione della fecondità del suo principio, è necessario confrontare i valori da lui trovati con quelli assegnati dagli altri chimici, sia in base a considerazioni teoriche (Dalton, Davy), sia in base ad analisi chimiche (Berzelius).

L'Avogadro determinò anche, servendosi sempre del suo principio, per vari composti, delle formole, che oggi sono state riconosciute esatte. A dimostrare la fecondità del suo principio diamo qui, nella prima colonna, i valori dei pesi molecolari riferiti alla molecola dell'idrogeno presa per unità, nella seconda i valori di oggi riferiti alla stessa unità, e nella terza i valori indicati dai suoi contemporanei (D, *Dalton*, Dy, *Davy*, B. *Berzelius*).

Ossigeno	15,074	15,9	7 D
Azoto	13,97	13,9	5 D
Carbonio	11,36	11,9	4,4 D
Silicio	31,6	28,1	46 B
Fosforo	38	30,8	8 D
Acqua	8,5	8,45	7 D
Ossido nitroso	14,1	14,9	11 D
Protossido d'azoto	20,7	21,8	16 D
Anidride solforosa	30,94	31,8	13,7 Dy

L'Avogadro commette un errore minore di un'unità nell'assegnare i pesi degli elementi Ch, S, K, F, Pb, dei composti HCh, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>. Stabilisce poi quelle formole del fluoruro di

boro ( $\text{BF}_3$ ), dell'acido borico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) che sono quelle di oggi. Per l'anidride silicica dà l'esatta  $\text{SiO}_2$ , (attribuita al Gaudin, 1833) mentre si scriveva dai chimici  $\text{SiO}_3$ ; del cloruro di silicio dà  $\text{SiCl}_4$ , mentre s'insegnava  $\text{SiCl}_6$ ; del fluoruro di silicio  $\text{SiF}_4$ , stata invece attribuita al Kühn (1837); dell'alcole ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), dell'etere ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ), dell'etere cloridrico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ), iodidrico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ), dell'urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), ecc. Ricordiamo, per la storia, che tre anni dopo Avogadro, cioè nel 1814, l'Ampère ripeté l'ipotesi del fisico italiano in una sua brevissima nota, e accennò alla composizione dell'acqua, dell'ammoniaca e dei due primi ossidi di azoto soltanto, raddoppiando loro, inutilmente, il numero degli atomi poichè suppose che ogni molecola semplice fosse tetratomica.

Malgrado le importanti conseguenze che l'Avogadro seppe dedurre dal suo principio, e l'aver egli generalizzato la legge di Gay Lussac, affermando che il volume del gas composto è doppio del volume minore dei due componenti, l'aver preveduto la possibilità di molecole integranti composte di *due, quattro, sei...* molecole elementari od atomi, come fu poi trovato a dar ragione delle anomalie offerte dallo zolfo, fosforo, ecc., il principio di Avogadro non fu accolto dai chimici. Il Dalton, non che scoprire dal canto suo – il che rimase, almeno, ignoto sul continente – la legge di Gay Lussac, la metteva in dubbio e respingeva l'ipotesi italiana; il Berzelius l'adottava riferendola invece agli atomi, e creando così una deplorable confusione, che durò fino al 1860.

In quell'anno erano a Karlsruhe radunati a congresso i chimici d'Europa, e deploravano le insuperabili difficoltà che si opponevano all'adozione della teoria atomica. Quando un giovane trentaquattrenne, Stanislao Cannizzaro, si alzò per dichiarare, che si trattava soltanto di malintesi e di pregiudizii, nati per non aver voluto seguire fin da principio la spiegazione data dall'Avogadro della legge di Gay Lussac, e avere invece preferito l'erronea interpretazione, che il Berzelius diede della teoria italiana.

Stanislao Cannizzaro, nato il 13 luglio 1826 a Palermo e morto il 10 maggio 1910, senatore e professore dell'Università di Roma,

occupato di questioni mediche e fisiologiche al Congresso degli Scienziati del 1845, artigliere e deputato nella rivoluzione siciliana del '48, esule a Parigi nel '49, fu professore all'istituto tecnico di Alessandria nel 1851. Nel 1853 scoprì l'alcole benzilico con una reazione che porta il suo nome, ed altri alcoli simili a questo; mentre a Parigi, insieme al Cloetz aveva già ottenuto la cianamide, i suoi derivati e isomeri, e studiato vari altri argomenti di chimica organica; alla quale si dedicò dal 1853 al '72 collo studio di sostanze aromatiche, e dal '73 in poi insieme con Fausto Sestini, benemerito della chimica agraria, colle ricerche sul gruppo della *santonina* e dei suoi derivati.

Nel 1858 il Cannizzaro, allora professore all'Università di Genova dal 1857, aveva pubblicato il *Sunto di un corso di filosofia chimica* che, scrive il suo allievo Paternò, "collegando in un tutto armonioso e luminoso, le scoperte di chimica organica, colle più geniali e rigorose considerazioni teoriche, portava al progresso della chimica, il maggior contributo, che sia stato forse portato da Scheele e da Lavoisier in poi". Per il primo, dice il Guareschi, egli diede una spiegazione esatta della densità anomala dei vapori, circa la quale è doveroso ricordare una riassuntiva memoria dello stesso Guareschi del 1877. Separati i metalli effettivamente monovalenti da quelli da lui riconosciuti, contro il Gerhardt, per bivalenti, dimostrò che i pesi atomici della maggior parte dei metalli dovevano essere raddoppiati. "Egli ci ha dato così un sistema di pesi atomici basato sopra sicuri criteri, che il progresso della scienza non varrà a scuotere. È su questo sistema che Mendeléeff [uno dei congressisti di Karlsruhe] ha potuto fondare quelle considerazioni, che lo hanno condotto alla scoperta della legge periodica degli elementi. Per quanto il suo contributo teorico e sperimentale *sia* di piccola mole, l'opera *sua* maggiore fu anzitutto quella di critico della chimica. Così si spiega, come pur non avendo scoperto nulla, egli abbia potuto insegnare la strada a tutti. Sapere ciò che tutti sanno e comprendere ciò che da nessun altro è compreso, questo è il



merito dei grandi divinatori della conoscenza, (Ciamician, *Commemoraz. di S. C.*, 6 nov. 1910).

Rimane da dire, come il Cannizzaro fondasse a Palermo un laboratorio dove studiarono, anche dei giovani stranieri come il Lieben, il Körner, il Nacquet; ed a Roma, dal 1870 in poi, attese a edificare l'istituto chimico di Panisperna, che fu un vero semenzaio d'illustri chimici italiani.

E così, dobbiamo oggi affermare, che i fondatori della *teoria atomica* furono Dalton, Avogadro, Cannizzaro. Non senza però aggiungere "che se il concetto daltoniano fu il primo germe, di per sè sarebbe rimasto sterile. Ma fu in Italia, che si sviluppò la vera teoria molecolare ed atomica, per opera del grande piemontese che introdusse la distinzione fra molecola ed atomo [mentre il Dalton non aveva riconosciuto che gli atomi], e giunse a quella geniale ipotesi, che è per la maggior parte dei chimici e dei fisici la base della chimica attuale. E fu in Italia, che il Cannizzaro giunse a stabilire quel sistema di pesi atomici, che meglio risponde alla semplicità delle leggi, che incontriamo nella nostra scienza". Così, riassumendo le sue parole, giudicava Raffaele Nasini nella *Gazzetta Chimica Italiana* del 1906 (Vol. I, pag. 542). Nè sarà un fuor di luogo notare, che fin dalla terza riunione degli scienziati italiani (Pisa, 1841), Francesco Orioli (a cui è dovuta una teoria del calor centrale identica alle idee moderne) e Luigi Bonaparte, insistevano perchè nella scuola s'insegnasse la teoria atomica! (R. P.).

## CAPITOLO V.

**La teoria molecolare dei gas**

I più ovvii fenomeni fisici dei gas erano naturalmente ben noti alla metà del secolo XIX; e le cosiddette leggi dei gas – le leggi cioè del Boyle, del Dalton e del Gay Lussac – erano in quel tempo universalmente accettate come fondamentali dai chimici e dai fisici. Era altresì ben noto, che le due prime leggi, matematicamente parlando, erano soltanto approssimate. I lavori sperimentali del Regnault e del Magnus, non solo avevano stabilito i limiti entro i quali esse erano inesatte, ma avevano anche, fino ad un certo punto, indicato la causa di questo loro scostarsi dalla condizione ideale. L'ipotesi di Avogadro era a quell'epoca, come già s'è detto, quasi interamente sconosciuta; o almeno il suo valore non venne apprezzato se non al tempo del Gerhardt e del Laurent, e più particolarmente del Cannizzaro; il quale nel 1858 ne mise in rilievo il reale significato, e ne fece la chiave dell'edifizio della chimica moderna.

Uno dei fatti più importanti degli ultimi cinquant'anni fu la dimostrazione della reciproca dipendenza di queste leggi dei gas. Lo studio ulteriore di esse, e in particolare quello della loro divergenza dall'espressione matematica esatta, ha condotto ad una concezione della reale natura

dei gas, la quale non soltanto abbraccia e collega strettamente fra loro queste leggi, ma permette altresì una spiegazione razionale di esse. Se le leggi di Boyle e di Dalton sulle relazioni fra pressione, temperatura e volume dei gas non sono che approssimate – e tali debbono essere per la natura stessa delle cose – lo stesso si può dire delle leggi del Gay Lussac e dell'Avogadro, che da quelle dipendono. La prova sperimentale definitiva, che i gas non si combinano realmente nei precisi rapporti richiesti dalla legge di Gay Lussac, non s'è raggiunta che durante questi ultimi vent'anni. S'è trovato che l'idrogeno e l'ossigeno invece di combinarsi nell'esatto rapporto di un volume d'ossigeno per due volumi d'idrogeno per formare dell'acqua, come aveva affermato Gay Lussac, si combinano, secondo Scott, nel rapporto di 1 volume d'ossigeno per 2,00245 volumi d'idrogeno: secondo Leduc, il rapporto è di 1 per 2,0024; secondo Morley, di 1 per 2,00268. Quel ch'è vero per il rapporto dei volumi in cui, stando a quanto s'è trovato, realmente si combinano fra loro l'idrogeno e l'ossigeno in condizioni ordinarie, è senza dubbio ugualmente vero anche per altri esempi analoghi; come sarebbe la combinazione dell'idrogeno col cloro per formare acido cloridrico. Segue poi, che l'entità della divergenza dall'espressione matematica della legge del Gay Lussac deve andar decrescendo man mano che i gas combinantisi fra loro s'accostano alla condizione del gas ideale – come fanno, per esempio, a pressioni molto basse. Perciò, il grado preciso di divergenza dalla legge di Gay Lussac è in un certo senso ac-

cidentale, e dipende dalle condizioni fisiche nelle quali si compie la combinazione.

Lo studio più esatto dei fenomeni fisici dei gas, e in particolar modo il più chiaro riconoscimento delle cause, che determinano l'entità della loro divergenza dalle leggi del *gas perfetto*, hanno fornito un aiuto prezioso per accertare i pesi atomici di alcuni elementi, indipendentemente da considerazioni chimiche. I processi di misura sono stati in questi ultimi anni perfezionati a tal segno, nella fisica, che i metodi fisici di determinazione dei pesi molecolari – e, per conseguenza, dei pesi atomici – per tutti quegli elementi e composti che possono essere portati ad una condizione prossima a quella di gas perfetto, sono da preferire ai metodi gravimetrici d'analisi o di sintesi, in quanto forniscono i valori più probabili dei veri pesi atomici degli elementi. I lavori di Lord Rayleigh, di Leduc, e di Guye e dei suoi allievi sulle densità dei gas, ci hanno fornito per i pesi atomici d'un buon numero d'elementi una serie di valori, che in fatto d'accuratezza sono altrettanto superiori ai valori dati da Stas, quanto questi son superiori a quelli dei suoi predecessori. Nel 1895 Daniele Berthelot fece rilevare, che il vero peso molecolare d'un gas può essere dedotto dalla sua densità e dalle divergenze dalla legge di Boyle in esso osservate alla pressione atmosferica ed a pressioni molto basse.

Incidentalmente, lo studio dei fenomeni dei gas ha servito a dare, alla teoria degli atomi, una base di gran lunga più stabile di quella ch'essa aveva mezzo secolo

prima. Una chiara prova della grande esitazione, che anche parecchi dei chimici più eminenti d'allora provavano a aderire a questa teoria, si ha nella notevole conferenza che il Williamson – uno dei più eminenti fautori della dottrina di Dalton – tenne nel 1869 davanti alla Società Chimica di Londra; conferenza nella quale egli mise in luce il vero valore di questa teoria.

Daniele Bernoulli nel 1738 fu il primo a considerare un gas come un aggregato di particelle – sfere perfettamente elastiche – moventisi continuamente di moto uniforme e rettilineo con grande velocità, ed occupanti nell'insieme loro una porzione piccolissima dello spazio attraverso il quale si muovono. Per mezzo di questa ipotesi, egli spiegò la diretta proporzionalità esistente fra la densità e la pressione d'un gas, ammettendo che la pressione da esso esercitata, sulle pareti del recipiente, sia dovuta agli urti delle sue particelle. È ovvio infatti, che riducendo a metà lo spazio in cui il gas è racchiuso, si riduce a metà lo spazio nel quale si muovono le particelle stesse; perciò si raddoppia il numero dei loro urti in un dato tempo: in altre parole, se colla compressione riduciamo il gas ad un volume metà del primitivo, noi raddoppiamo la pressione ch'esso esercita, il che non è se non la legge del Boyle. Questa concezione della natura dei gas è nota col nome di *teoria cinetica dei gas*; essa fu ulteriormente sviluppata da Waterston nel 1845, e con ancora maggiore pienezza dal Clausius nel 1857; finché

G. Clerk Maxwell e L. Boltzmann le diedero la forma ch'essa ha attualmente.

Che i gas realmente si muovessero, e con velocità dipendenti dalla specifica lor natura, era reso probabile – lasciando da parte questa spiegazione della legge del Boyle – da molti fenomeni osservati da chimici e da fisici nel secolo XVIII e nei primi tempi del XIX. Dalle osservazioni fatte da Leslie, nel 1804, si sapeva che i gas di piccolo peso specifico si muovono o si diffondono più rapidamente dei gas pesanti. Tentativi per determinare queste velocità vennero fatti da Schmidt nel 1820 e dal Graham nel 1846; ambedue trovarono, che la velocità di diffusione d'un gas era indipendente dalla natura chimica di esso ed era determinata soltanto dalla sua massa: *i gas si diffondono con velocità inversamente proporzionali alle radici quadrate delle loro densità*. La tavola, seguente, compilata dal Graham, mette a raffronto le velocità relative determinate sperimentalmente, di un certo numero di gas, con le velocità richieste dalla *legge di diffusione dei gas*. Nella prima colonna è dato il nome dei gas, nella seconda il tempo di diffusione osservata, e nella terza la radice quadrata della densità dei gas (prendendo quella dell'aria come unità):

Gas	Tempo di diffusione	$\sqrt{\text{della densità}}$
Aria	1 –	1 –
Idrogeno	0,276	0,263
Metano CH <sub>4</sub>	0,753	0,745
Etilene C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,987	0,985
Azoto	0,986	0,986
Ossigeno	1,053	1,051
Anidride carbonica CO <sub>2</sub>	1,203	1,237

L'azoto e l'etilene chimicamente sono affatto dissimili, ma hanno la stessa densità, e quindi la stessa velocità di diffusione. Come dimostrò Graham, se più gas componenti un miscuglio hanno diversa densità, è possibile separarli più o meno perfettamente approfittando della diversa loro velocità di diffusione. Siffatto metodo *atmolitico* fu usato da Lord Rayleigh e dal Ramsay, per dimostrare che l'azoto atmosferico conteneva dell'argo.

Il fatto che tutte le sostanze gassose, per quanto diversa ne sia la natura chimica, in complesso obbediscono a certe semplici "leggi", accenna alla probabilità che la loro struttura meccanica sia simile e relativamente semplice, come ha supposto il Bernouilli. In questa sua teoria la direzione del moto (e, dentro limiti assai ristretti, anche la velocità) può variare da una particella all'altra in uno stesso istante, a motivo dei loro urti reciproci. A questo movimento molecolare si attribuisce la pressione esercitata dai gas; accettando, che la pressione colla quale un gas sollecita la parete del recipiente, nel quale è contenuto, sia uguale alla somma delle forze

vive, comunicate alla parete stessa dagli urti delle sue molecole. La legge di Boyle afferma, che il prodotto del volume  $V$  e della pressione  $P$  di una data massa di gas è invariabile finchè rimane immutata la temperatura:  $PV$  è costante. Per i lavori di Regnault, Magnus, Natterer e Amagat sappiamo che tutti i gas, ad eccezione dell'idrogeno, si scostano dalla legge di Boyle, nel senso che  $PV$  coll'aumentare di  $P$  va diminuendo invece di conservare lo stesso valore; nel caso dell'idrogeno invece  $PV$  va aumentando. Ma quest'eccezione non è che apparente; poichè qualsiasi gas, mantenuto al disopra di una certa temperatura, mostra, dopo che s'è raggiunta una certa pressione, una divergenza nello stesso senso di quella offerta dall'idrogeno.

Le divergenze dalla legge del Boyle sono probabilmente dovute a due cause: 1° alla coesione che si esercita fra le molecole, per effetto della quale il volume, e quindi  $PV$ , tende a diminuire; 2° al fatto che le molecole non sono punti matematici, bensì hanno un certo volume; per cui, col crescere della pressione  $PV$  tende ad aumentare. La figura che segue rende manifesto l'effetto esercitato dall'avere la molecola una certa grandezza; sia  $M$  una molecola moventesi innanzi e indietro entro un certo spazio  $a b$ :



poniamo ora di ridurre a metà questo spazio:





si vede allora che M, poichè il suo volume resta invariato, avrà a sua disposizione per muoversi meno della metà dello spazio primitivo; in altre parole, in un dato intervallo di tempo urterà i limiti dello spazio stesso con una frequenza più di due volte maggiore della primitiva: quindi P, e per conseguenza PV, diventa maggiore di quel che è richiesto dalla legge del Boyle.

Il lettore avrà inoltre osservato, che le due cause che fanno deviare i gas dalla legge di Boyle agiscono in senso opposto. Nel maggior numero dei gas, l'effetto dovuto alla coesione supera, alla pressione ordinaria, quello dovuto allo spazio effettivo occupato dalle molecole. Per l'idrogeno alla temperatura ordinaria avviene l'opposto; se però esso viene fortemente raffreddato, mostra variazioni simili a quelle che gli altri gas presentano alla temperatura ordinaria. Scaldando questi gas, l'effetto dovuto alla coesione – cioè alla mutua attrazione delle molecole – va sempre diminuendo, e in tali circostanze essi divergono dalla teoria nello stesso senso dell'idrogeno a temperatura ordinaria.

L'attrazione mutua fra le molecole ha per effetto di rendere il volume del gas inferiore al suo volume teorico; quindi la forza di coesione si può considerare come uguale, per effetto, ad un certo aumento di pressione: cioè, chiamando A l'intensità della forza di coesione, il prodotto  $(P+A)V$  è costante. Naturalmente

A deve dipendere dal numero delle molecole che reciprocamente si attraggono: *A è proporzionale al quadrato del numero delle molecole.* Ma il numero delle molecole contenute nell'unità di volume è proporzionale alla densità del gas, e in una data massa di gas la densità è inversamente proporzionale al volume; dunque A è inversamente proporzionale al quadrato del volume. Ossia  $A = a/V^2$ , e per conseguenza  $(P + a/V^2)V$  è una costante.

Cerchiamo ora l'effetto della seconda causa di deviazione dall'esattezza matematica della legge di Boyle. Il fatto che le molecole non sono punti matematici significa, che nella precedente espressione V non rappresenta esattamente lo spazio in cui esse si muovono; tale spazio è  $= V - b$ , dove *b* rappresenta il volume totale delle molecole. Quindi la vera espressione viene ad esser questa:  $(P + a/V^2)(V - b) = \text{costante}$ .

La legge di Carlo Dalton poi riceve la sua semplice spiegazione dalla teoria cinetica dei gas; e di più, le deviazioni dall'esattezza matematica di quanto essa afferma conseguono necessariamente dai due fatti, che le molecole hanno grandezze sensibili e si attraggono reciprocamente. In due modi possiamo misurare l'effetto del calore sopra un gas: o mantener costante la pressione del gas e misurare l'aumento di volume, oppure impedire al gas di espandersi (cioè mantener costante il volume) e misurare la forza elastica o pressione ch'esso esercita. Se la legge di Boyle fosse matematicamente vera, ne seguirebbe che *mantenendo*

*costante il volume del gas durante il riscaldamento, la sua pressione crescerebbe nella stessa misura in cui sarebbe cresciuto il volume se il gas fosse stato libero di espandersi, mantenuto ad una pressione costante.* In altre parole, il coefficiente di dilatazione e il coefficiente di pressione sarebbero uguali. L'esperimento dimostra invece che non sono identici.

La tavola seguente dà i risultati di alcune misure eseguite dal Regnault:

	<u>COEFFICIENTE DI</u>	
	dilatazione	pressione
Idrogeno	0,003161	0,003667
Aria	.003670	.003665
Anidride carbonica	.003710	.003688
Anidride solforosa	.003903	.003845

Variazioni nello stesso senso vennero in seguito osservate da Jolly e Chappuis. Ad eccezione dell'idrogeno, e probabilmente anche dell'elio, tutti i gas presentano coefficienti di dilatazione superiori ai coefficienti di pressione, e la differenza è tanto maggiore quanto maggiore è il coefficiente di dilatazione del gas.

Poichè la legge del Boyle, come già si disse, è direttamente connessa alla legge di Dalton, dipendendo ambedue dai movimenti molecolari, lo stesso genere di ragionamento usato per rendersi conto delle deviazioni dalla legge di Boyle si può applicare parimenti alla legge di Dalton. La legge di Avogadro poi, consegue necessariamente da questa spiegazione delle leggi della pressione

e della temperatura dei gas. Se tutti i gas mostrano approssimativamente il medesimo aumento di pressione quando vengono riscaldati a volume costante, e se l'accresciuta pressione si deve unicamente all'accresciuta energia con cui le molecole urtano le pareti del recipiente, ne segue che tutti i gas nell'unità di volume debbono contenere lo stesso numero di molecole. Ma siccome, per la natura stessa delle cose, le leggi di Boyle e di Dalton non possono essere matematicamente vere, anche le leggi di Avogadro e di Gay Lussac devono essere soltanto delle approssimazioni nel medesimo senso.

La legge di Graham, che connette la velocità di diffusione di un gas colla densità di esso, consegue pure necessariamente da questa spiegazione delle leggi precedenti. Se nell'unità di volume di ogni gas, qualunque ne sia la natura e la massa, il numero di molecole è approssimativamente lo stesso, ne segue che le velocità medie delle molecole devono essere variabili; esse devono essere inversamente proporzionali alle radici quadrate delle densità dei gas rispettivi.

La velocità media, con cui si muovono le molecole d'un gas, può esser calcolata se conosciamo la pressione che esercitano, il peso di un determinato volume del gas e il valore dell'accelerazione dovuta alla gravità. Il quadrato di questa velocità espressa in metri al secondo a 0°C. è dato dall'espressione

$$U^2 = 3pg/q,$$

in cui  $p$  è la pressione per  $m^2 = 10333$  kg:  $g$  è l'accelerazione di gravità = 9,81 m.;  $q$  è il peso d'un  $m^3$  del gas a  $0^\circ\text{C}$ . e alla pressione di un'atmosfera.

Per l'idrogeno abbiamo

$$U^2 = 3 \times 10333 \times 9,81/0,0899,$$

quindi  $U = 1842$  metri al secondo (m/s); per l'ossigeno,

$$U^2 = 3 \times 10333 \times 9,81/1,430,$$

donde  $U = 461$  m/s. Questi numeri concordano con quelli richiesti dalla legge di Graham. Prendendo la densità dell'idrogeno come unità, quella dell'ossigeno è 16 e  $\sqrt{16}=4$ ; i numeri 1842 e 461 sono, quasi rigorosamente, nella ragione di 4 a 1.

La quantità di calore richiesta per elevare d'un dato numero di gradi la temperatura dell'unità di massa di un gas varia, come Laplace fece per il primo rilevare, secondochè si permette o no al gas di espandersi; in altre parole, il calore specifico d'un gas varia secondochè il riscaldamento avviene a volume costante ovvero a pressione costante. Se, dopo aver elevato la temperatura dell'unità di massa e fatto così dilatare il gas, noi lo comprimiamo fino a fargli di nuovo occupare il volume primitivo, avviene un ulteriore aumento di temperatura, senza che si somministri dall'esterno altro calore. Quest'aumento è dovuto allo sviluppo della quantità di calore, ch'era richiesta unicamente per far dilatare il gas senza aumentarne la temperatura; per vincere cioè la pressione esterna.

Quindi, per elevare di un dato numero di gradi la temperatura di un gas, si richiede una maggior quantità di

calore quando il gas è libero d'espandersi, che non quando il suo volume è mantenuto costante: in altre parole, il calore specifico a pressione costante è maggiore del calore specifico a volume costante. Si può calcolare il rapporto di questi due calori specifici: posto che l'energia impartita alle molecole acceleri semplicemente la loro velocità rettilinea media e che nessuna energia venga assorbita per eseguire lavori interni nelle molecole stesse, si trova che, quando si permette al gas di espandersi, la quantità di calore richiesta è 1,67 volte maggiore di quella necessaria quando il volume vien mantenuto costante. Tale rapporto venne determinato sperimentalmente per un certo numero di gas. Per l'ossigeno in condizioni normali è 1,408, per l'idrogeno 1,414, per l'anidride carbonica 1,264, per il metano 1,269 – tutti numeri notevolmente inferiori al valore 1,67.

La determinazione diretta di questo rapporto, mediante misure termometriche, presenta qualche difficoltà. Dulong però ha dimostrato, che lo si può dedurre, con relativa facilità, da osservazioni sulla velocità del suono nei gas, tale velocità essendo funzione del rapporto stesso. Il metodo sperimentale consiste, nel mandare delle onde sonore attraverso il gas contenuto in un tubo di vetro, lungo il quale è sparsa della polvere leggera; come sarebbe spore di lycopodio o silice finemente divisa. Ad una estremità del tubo è adattata una bacchetta pure di vetro; strofinando quest'ultima si genera una serie di vibrazioni longitudinali, che si comunicano al gas, per cui la polvere leggera viene ammassata in mucchietti lungo

il tubo; la distanza fra un mucchietto e l'altro è uguale alla metà della lunghezza d'onda. Mediante misure comparative fatte coll'aria e col gas in esame, si ottengono dati, dai quali si può dedurre il rapporto dei calori specifici.

Da esperimenti condotti secondo questo principio, Kundt e Warburg trovarono che il vapore di mercurio dava cifre concordanti col rapporto teorico 1,67. Ora, la densità di questo vapore mostra ch'esso è un gas monatomico, per cui soddisfa realmente alle condizioni supposte per il gas, che secondo la teoria dovrebbe dare il valore 1,67. Tutta l'energia impartita alle sue molecole, col riscaldamento, accelera semplicemente la loro velocità di traslazione. D'altra parte, tutti i gas che abbiamo detto dare valori inferiori a 1,67 sono gas diatomici; nel qual caso l'energia ad essi impartita serve in parte ad aumentare la velocità di traslazione delle molecole, e in parte a produrre cambiamenti interni in esse. Con esperimenti eseguiti in modo analogo Ramsay e Travers riuscirono a dimostrare, che i gas inerti dell'atmosfera sono monatomici.

Non possiamo qui neppure provarci a spiegare i vari metodi con cui s'è cercato di ottenere una valutazione delle dimensioni assolute delle molecole dei gas, o di determinare il numero di esse contenuto in un dato volume. Da osservazioni sulla viscosità dei gas, sulla velocità di diffusione, sulla conduttività termica, sulle divergenze dalla legge di Boyle, sulle costanti dielettriche, sulle cariche elettriche, ecc., Maxwell, O.

E. Meyer, Loschmidt, Lothar Meyer, Van der Waals, Mossotti, Planck, Sir J. J. Thomson ed altri son giunti a valutare la grandezza e il numero delle molecole di un gas. Queste valutazioni variano necessariamente con le ipotesi fatte nel dedurle. Non ci sarebbe utilità a darne qui i risultati, perchè i numeri non danno alla mente un'idea della piccolezza delle molecole, e nemmeno della straordinaria quantità che se ne trova, anche in un volume così piccolo com'è il centimetro cubo. Diremo, per darne un esempio, che fu calcolato, che in un milligramma d'idrogeno esistono circa 640 trilioni di molecole gassose (O. E. MEYER, *The Kinetic Theory of Gases*, 1899).

Nella prima parte abbiamo dato un breve cenno della storia dei primi tentativi diretti a liquefare i gas; tentativi che ebbero per risultato la divisione dei gas in due classi: gas *liquefacibili* e gas *permanenti*.

Uno dei risultati più notevoli ottenuti nella seconda metà del secolo scorso, è stato quello di sopprimere quest'arbitraria distinzione. La condizione fondamentale necessaria per liquefare un gas, benchè già supposta dal Faraday, venne chiaramente indicata soltanto da Andrews verso il 1863. Egli dimostrò, che per liquefare un gas bisogna abbassarne la temperatura fino ad un punto speciale a ciascun gas; raggiunto il quale, il gas con una sufficiente pressione verrà ridotto allo stato liquido.

Nel caso dell'anidride carbonica l'Andrews trovò, che, se si manteneva la temperatura al disopra di 31°C.,



nessuna pressione, per quanto grande, poteva liquefare il gas; mentre a temperatura immediatamente inferiore a tal punto – chiamato *punto critico* – una pressione di 75 atmosfere produceva la liquefazione. D'altra parte, se si eleva la temperatura dell'anidride carbonica liquida anche di poco al disopra di  $31^{\circ}$ , la superficie di separazione fra il liquido e il gas diviene gradualmente men nitida, finchè scompare del tutto. Così si può far passare l'anidride carbonica dallo stato liquido al gassoso, senz'alcuna subitanea alterazione di volume. Se un dato volume del gas, per es. a  $50^{\circ}$ , vien sottoposto a una pressione grado a grado maggiore, fino a giungere, per es. a 150 atmosfere, il volume diminuisce man mano col crescere della pressione, ma non avviene alcuna brusca contrazione indicante la liquefazione. Se il gas così compresso vien lasciato raffreddare fino alla temperatura ordinaria, nessuna contrazione improvvisa si osserva, neppure in tal caso. L'anidride carbonica dal primitivo stato gassoso passa alla fine allo stato liquido per transizione graduale e continua, non accompagnata da alcun repentino mutamento di volume. Queste osservazioni dimostrano, che quelli che noi diciamo stato liquido e stato gassoso, sono semplicemente manifestazioni separate da una stessa condizione della materia. Per ogni sostanza gassosa v'è una temperatura ben definita, a cui essa cessa di esser liquefacibile mediante la pressione; e la ragione per cui il Faraday non riuscì a liquefare certi gas fu appunto questa: ch'egli coi mezzi di cui disponeva non potè abbassare la loro

temperatura tanto da raggiungere i loro punti critici, per cui le enormi pressioni usate da lui e da altri investigatori non valsero a nulla. L'Andrews nel 1869 fece definitivamente conoscere questi fatti, Van der Waals nel 1873 ne svolse la teoria, e nel 1877 Raoul Pictet di Ginevra e Cailletet di Châtillon-sur-Seine, l'uno indipendentemente dall'altro e quasi nello stesso tempo, li applicarono praticamente alla liquefazione dell'ossigeno. Il Pictet raffreddò l'ossigeno, fortemente compresso, colla rapida evaporazione dell'anidride carbonica liquida; il Cailletet ottenne il medesimo risultato diminuendo d'improvviso la tensione dell'ossigeno compresso, sì che la rapida dilatazione del gas ebbe per effetto di abbassare la temperatura al disotto del punto critico. Altri lavorarono attorno a questo soggetto; principalmente Wroblewski e Olszewski in Polonia, G. Dewar in Inghilterra, e Kammerlingh Onnes in Olanda: e adesso s'è ottenuta la liquefazione di tutti i gas.

La tavola seguente indica i punti *assoluti* d'ebollizione (P. E.) e di fusione (P. F.), i punti critici (P. C.) e le pressioni critiche (Pr. C.), ed infine la densità (D) di parecchi gas liquefatti alla rispettiva temperatura d'ebollizione<sup>46</sup>:

---

<sup>46</sup> Le temperature sono qui misurate al di sopra dello *zero assoluto*. La pressione critica si può definire così: trovandosi il gas già raffreddato alla temperatura critica, la pressione al di sopra della quale s'inizia la liquefazione dicesi critica. (R. P.).

	P. E. <i>gradi</i>	P. F. <i>gradi</i>	P. C. <i>gradi</i>	Pr. C. <i>atm.</i>	D.
Elio	4,5	—	—	—	0,15
Idrogeno	20	15	35	11,6	0,06
Ossigeno	90,5	al disotto di 50	154	44	1,131
Azoto	77,5	60	124	20,9	0,791
Metano	108,3	—	191	42,4	0,416
Etilene	169,5	104	282	44	0,571
Fluoro	186	40	—	—	1,11
Cloro	239,6	—	—	—	1,507
Ammoniaca	234,5	197,5	404	85,9	—
Neon	30,40	—	al disotto di 65	—	—
Argo	86,90	—	155,6	40,2	1,212
Cripto	121,33	—	210,5	41,2	2,155
Xeno	163,9	—	287,8	43,5	3,52

Il principio del metodo usato dal Cailletet per liquefare l'ossigeno era già stato studiato molti anni prima, teoricamente e sperimentalmente, da Joule e Lord Kelvin. Esso venne poi esteso da W. Siemens e applicato da Linde ed Hampson nella costruzione delle macchine per produrre su vasta scala l'aria liquida, senza servirsi di alcun altro refrigerante.

Oggidì è possibile produrre con prontezza quantità considerevoli d'aria liquida ed anche d'idrogeno liquido. Mediante l'evaporazione dell'idrogeno liquido si possono adesso raggiungere temperature vicine allo *zero assoluto*, che si fissa a 273° C. al disotto del punto di fusione del ghiaccio. Ciò ha, per incidenza, dato

impulso ad uno speciale ordine di ricerche, relative al comportamento dei corpi a basse temperature.

In questo campo i pionieri sono stati Giacomo Dewar in Inghilterra e Kammerlingh Onnes in Olanda. Ricerche di tal genere furono il principal lavoro compiuto dalla *Royal Institution of Great Britain* durante questi ultimi venti anni: operando a temperature prossime allo zero assoluto, si sono fatte osservazioni sulla resistenza elettrica dei metalli e delle leghe, sul comportamento dei cosiddetti corpi isolanti, sui cambiamenti nella coesione dei metalli, sulle costanti dielettriche di elettroliti solidificati, sull'influenza esercitata dal freddo sulla magnetizzazione e sulla permeabilità magnetica; sul comportamento ottico dei corpi, sui fenomeni vitali, e sull'azione del freddo sui fenomeni chimici.

Il Dewar è riuscito a liquefare e solidificare grandi quantità d'idrogeno, e ne ha studiato le proprietà a basse temperature. L'idrogeno liquido è trasparente e incolore: è cattivo conduttore dell'elettricità e non dà spettro d'assorbimento. Si solidifica in un corpo simile al ghiaccio, privo di proprietà metalliche. Il Dewar si è servito della proprietà posseduta dal carbone vegetale d'assorbire i gas, specialmente a basse temperature, per la produzione del vuoto quasi assoluto, e per la separazione dei gas; ed ha altresì determinato per vari gas, il calore molecolare che svolgono quando vengono assorbiti dal carbone vegetale. Ha impiegato l'aria liquida, l'azoto liquido e l'idrogeno liquido come agenti calorimetrici, e per mez-

zo di essi ha determinato le capacità termiche di parecchie sostanze a temperature molto basse. Infine la sua geniale invenzione dei recipienti a doppia parete inargentata e vuoti, messi ora in commercio sotto il nome di "Bottiglie Thermos", ha grandemente facilitato la manipolazione dei gas liquefatti nei lavori sperimentali.

La liquefazione dell'elio, vanamente tentata da parecchi scienziati, fu ottenuta il 10 luglio 1908 dal Kammerling-Onnes, che stimò la temperatura critica a  $5^{\circ}$ , e la pressione critica a 2,3 atm. L'Onnes stima, che l'elio liquido evaporando scenda a  $3^{\circ}$  assoluti, senza però sodificarsi: sono dunque possibili temperature ancor più basse.

Non sarà fuor di luogo accennare, che la produzione artificiale del freddo ci fornisce il ghiaccio assai più puro del naturale; permette il trasporto delle carni congelate (a  $-10^{\circ}$ ,  $-15^{\circ}$ ), dalla Nuova Zelanda, dall'America del Sud; del pesce congelato ( $-25^{\circ}$ ), del burro, delle uova raffreddate, mediante apposite installazioni a bordo delle navi, o coi vagoni *aerotermini* del tipo francese, adoprando, quasi esclusivamente anidride carbonica liquida. Così l'Inghilterra si provvede annualmente di 70 milioni di kg. di burro, 60 di carne di bue, 7 milioni di montoni, 170 di uova, ecc. ecc.

Il freddo serve a separare la paraffina dai residui del petrolio, gli estratti volatili, i profumi dalle piante. Coll'anidride carbonica liquida si gassificano i vini, la birra; si fabbrica l'acqua di seltz, anche a tavola, colle conosciute piccole bombe (*sparkletts*). Infine, il cloroformio puro, avuto dal Pictet a  $-65^{\circ}$ , e il cloruro di metile liquido vengono usati in chirurgia. Del cotone, o del carbone in polvere imbevuto d'aria liquida, costituisce un potente esplosivo, già adoperato nel traforo del Sempione. (R. P.).

## CAPITOLO VI.

**La legge periodica**

In un saggio anonimo "Sul rapporto fra i pesi specifici dei corpi allo stato gassoso e i pesi dei loro atomi", pubblicato nel 1815 negli *Annals of Philosophy* di Thomson, si tentava d'indicare certe conseguenze, che sembrano derivare dalla legge di Dalton sui volumi dei gas, nella forma generalizzata che le diede il Gay Lussac. Si scoprì in seguito, che l'autore di questo saggio era un tale Guglielmo Prout, studente di medicina; egli è degno di esser ricordato, per essere stato uno dei primi a far rilevare la suggestività dei rapporti numerici, esistenti fra i pesi atomici degli elementi. Comunemente si crede, che tale saggio contenga l'affermazione che i pesi atomici degli elementi siano multipli di quelli dell'idrogeno; ora quest'ipotesi non vi si trova enunciata esplicitamente, e fu una illazione dovuta al Thomson; il quale addusse però a sostenerla prove sperimentali di così poco valore, che il Berzelius osservò che la maggior parte di esse pareva fatta a tavolino.

Tuttavia l'esistenza di tali rapporti numerici continuò, come già si disse, ad essere oggetto di riflessione. Nel 1829 il Döbereiner notò, che in certi gruppi di elementi

affini, composti ciascuno di tre membri, il membro medio aveva un peso atomico pressochè identico alla media aritmetica dei pesi atomici degli altri due; osservazioni consimili vennero fatte da Gmelin, Dumas, Gladstone e Strecker. Un passo innanzi verso il riconoscimento della legge generale che forma la base di tali constatazioni, venne fatto in Inghilterra dal Newlands e, indipendentemente, dal De Chancourtois in Francia; essi furono i primi a mostrare, che le proprietà degli elementi sono in rapporto coi loro pesi atomici. Questo concetto venne poi sviluppato dal chimico russo Mendeléeff. Nella classificazione da lui pubblicata nel 1869, gli elementi sono aggruppati in modo, che le loro proprietà appaiono essere funzioni periodiche dei loro pesi atomici. Quella che ora è nota col nome di Legge Periodica, si può in forma generale enunciare così: "Se gli elementi vengon disposti in ordine crescente di peso atomico, le proprietà variano da un membro all'altro della serie, ma in certi punti fissi della serie stessa tornano più o meno approssimativamente al medesimo valore; questo s'osserva pel valore atomico o valenza dei diversi membri, per i loro volumi specifici, per i punti di fusione, per la duttilità, per la durezza, per la volatilità, per la forma cristallina, per la dilatazione termica, per gli equivalenti di rifrazione, per la conduttività termica ed elettrica, per le proprietà magnetiche e pel comportamento elettrochimico, per i calori di combinazione chimica, ecc."

Il primo autorevole chimico, che afferrasse il significato della generalizzazione di Mendeléeff, fu Lotario

Meyer; il quale datosi da principio a studiare una delle proprietà caratteristiche degli elementi – cioè il loro volume specifico od atomico, che è il valore ottenuto dividendo il peso specifico per il peso atomico – sviluppò grandemente il principio della periodicità; rappresentandolo graficamente in una maniera in sommo grado evidente e suggestiva, che lo condusse ad una classificazione pressochè identica a quella di Mendeléeff.

Dopo aver veduto la luce, lo schema di classificazione degli elementi secondo il principio di periodicità fu assoggettato ad alcune modificazioni di minor conto, richieste da una conoscenza più completa delle cose; ma nei suoi tratti essenziali conserva la forma ideata dal Mendeléeff. La scoperta dei cosiddetti elementi inerti ed elementi radioattivi rese necessario di definire i rapporti ch'essi avevano con la legge periodica; ma l'inclusione di essi nello schema non offre difficoltà essenziali. Questa generalizzazione sembra veramente adattarsi alle ardite considerazioni, che nascono dal moderno modo di considerare la natura dell'atomo, i suoi rapporti elettro-chimici, e l'ordinata disposizione dei corpuscoli di cui può esser composto. Nella traduzione inglese dei famosi *Principii di Chimica* del Mendeléeff, pubblicata nel 1905, v'è una tavola che si può dire racchiuda le sue vedute definitive riguardo alla classificazione sistematica degli elementi; la riproduciamo a pag. 252. In questa tavola egli mette come postulato l'esistenza di due elementi ipotetici  $x$  e  $y$ , il primo dei quali considera come identico all'etere



fisico, mentre il secondo è un corpo analogo all'elio, probabilmente identico al *coronio* dell'atmosfera della corona solare, con un peso molecolare di 0,4 circa.

Il tratto più saliente del sistema del Mendeléeff è la sua universalità; il che lo differenzia dagli altri precedenti tentativi di classificazione naturale degli elementi, tutti limitati e parziali e che perciò non soddisfacevano. È facile però rintracciare in essi, dei concetti fondamentali che servirono di base al Mendeléeff; questi infatti non fece che dare una grande estensione a idee, già più o meno famigliari al mondo chimico di cinquant'anni prima; e questa circostanza, insieme colla notevole ardittezza e comprensività di tale sua estensione, seguita quasi immediatamente da una serie sorprendente di conferme delle previsioni ch'egli aveva dedotto dal suo sistema, fu senza dubbio quel che attirò su di esso l'attenzione del mondo chimico, e da ultimo lo fece universalmente adottare.

Le legge periodica è, per usar le parole del suo stesso autore, "il risultato diretto della massa di generalizzazioni di fatti stabiliti, che s'è andata accumulando alla fine del decennio 1860-1870". Essa è interamente fondata sull'esperienza e rappresenta i fatti allo stesso titolo delle leggi delle combinazioni chimiche; ebbe per base l'adozione dei valori dei pesi atomici indicati dal Cannizzaro come conseguenza dell'ipotesi d'Avogadro, e il supporre che i rapporti fra i pesi atomici di elementi analoghi dovessero esser governati da una legge generale. L'applicazione della

legge periodica condusse immediatamente a nuova determinazione di certi pesi atomici, ed alla correzione delle loro presunte valenze. E mentre il fissare la valenza di un elemento era prima una cosa puramente empirica, e senza necessari rapporti con la valenza di altri elementi, enunciata la legge di periodicità si vide che la valenza poteva conoscersi *a priori*, come ogni altra proprietà degli elementi. Le correzioni, fatte nel senso voluto dalla legge, al peso atomico e alla valenza di un certo numero di elementi sono state confermate da tutti i criteri sperimentali usati dai chimici. Il sistema del Mendeléeff, inoltre, accennava all'esistenza di nuovi elementi, ne indicava le probabili fonti di produzione, e ne prediceva le proprietà. Esempi di tal virtù divinatoria si hanno, come già s'è menzionato, nella scoperta del *gallio* per opera del Lecoq de Boisbaudran, dello *scandio* per opera del Nilson, e del *germanio* per opera del Winkler; corpi di cui Mendeléeff nel 1871 aveva per conto suo predetto l'esistenza e le proprietà principali. Quando questa legge vide la luce, fu proclamata una prova della ipotesi di una materia primordiale; sostenendosi, ch'essa poteva trovare una spiegazione razionale solo nell'idea dell'unità della materia formativa. Ma l'autore di essa non ammetteva che la sua generalizzazione avesse un qualsiasi rapporto con l'ipotesi Pitagorica

"La legge periodica, fondata com'è sulla solida e sana base della ricerca sperimentale, è stata svolta indipendentemente da ogni ipotesi relativa alla natura degli ele-

menti. Essa non deriva nemmeno per ombra dall'idea di una materia unica, e non ha alcuna connessione storica con questa reliquia del tormentato pensiero classico; e perciò non accenna all'unità della materia od alla natura composta degli elementi più di quel che vi accennino le leggi di Avogadro e di Gerhardt, o la legge dei calori specifici, od anche le conclusioni tratte dall'analisi spettrale. Nessuno dei sostenitori della materia unica ha mai tentato di spiegare la legge partendo da idee prese a prestito da una remota antichità, nella quale si trovò conveniente ammettere l'esistenza di molti Dei – e di una sola materia".

Dobbiam rimandare il lettore, che desideri una più completa esposizione dei principii della legge periodica, a trattati speciali sull'argomento o a manuali più estesi di chimica generale. Dobbiamo tuttavia osservare che, mentre molti fatti scoperti dopo la pubblicazione del principio, e dopochè esso venne svolto da Lothar Meyer, da Carnelley, da Thomsen e da altri, concordano con esso, altri fatti, alcuni dei quali già noti prima del 1870, apparentemente non sono con esso in armonia, o ad ogni modo attendono ancora una più completa interpretazione. Per esempio, il tellurio non è a suo posto nello schema, se il suo peso atomico 127,5 è corretto. Il cobalto (58,97) e il nichelio (58,68) hanno pesi atomici così concordanti, che le loro proprietà e quelle dei loro composti corrispondenti dovrebbero esser molto simili, anzi, quasi identiche. Invece non è così; e fu perciò detto, che nessuna previsione basata sulla legge periodica

avrebbe condotto alla scoperta del nichelio. Considerazioni consimili si posson fare riguardo al manganese, al cromo ed al ferro; i pesi atomici di questi elementi differiscono fra loro assai meno di quel che differiscano le proprietà e i rapporti chimici dei medesimi. Le posizioni relative dell'argo e del potassio non concordano colla legge. Vi sono pure difficoltà connesse ai pesi atomici dei cosiddetti metalli delle terre rare. Tuttavia, è difficile mettere in dubbio che la legge periodica sia l'espressione di una legge naturale, non meno di quel che lo sia la legge di gravitazione. Forse si tratta soltanto di una prima approssimazione, e col precisarsi delle nostre cognizioni la sua forma attuale potrà esser modificata ed estesa: precisamente come lo schema di Mendeléeff è stato una modificazione ed una estensione dei tentativi fatti dai suoi predecessori.

**Demetrio Ivanowitsch Mendeléeff**, al cui nome questa feconda generalizzazione è indissolubilmente legata, nacque il 7 febbraio 1834 (nuovo stile) a Tobolsk in Siberia; quattordicesimo ed ultimo figlio d'Ivan Mendeléeff, direttore del ginnasio di quella città. Poco dopo la nascita di Demetrio il padre divenne cieco, e la famiglia restò quasi interamente addossata alla madre Maria Dmitrievna Mendeléeva, la quale fondò una vetreria presso Tobolsk, e coi proventi di essa allevò e educò la sua numerosa famiglia. A quindici anni Mendeléeff fu dalla madre condotto a Pietroburgo, dove iniziò lo studio delle scienze naturali presso la facoltà fisico-matematica dell'Istituto. Dopo essere stato insegnante di

scienze a Simferopoli in Crimea, e a Odessa, nel 1856 divenne *libero docente* all'Università; seguì poi un breve periodo di studi in Francia ed in Germania, dopo il quale egli tornò a Pietroburgo e nel 1866 fu nominato professore di Chimica Generale di quell'Università. La sua fama si fonda principalmente sui suoi contributi alla filosofia chimica ed alla chimica fisica; soprattutto coi suoi lavori intorno ai volumi specifici, alle temperature critiche, alla dilatazione termica dei liquidi, alla natura delle soluzioni, all'elasticità dei gas ed all'origine e natura del petrolio. Morì il 31 gennaio 1907.

SERIE	GRUPPO ZERO	GRUPPO I	GRUPPO II	GRUPPO III	GRUPPO IV	GRUPPO V	GRUPPO VI	GRUPPO VII	GRUPPO VIII		
0	<i>x</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	<i>y</i>	Idrogeno <i>H</i> =1,008	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Elio <i>He</i> =4,0	Litio <i>Li</i> =7,0	Berillio <i>Be</i> =9,1	Boro <i>B</i> =11,0	Carbonio <i>C</i> =12,0	Azoto <i>N</i> =14,04	Ossigeno <i>O</i> =16,0	Fluoro <i>F</i> =19,0	—	—	—
3	Neon <i>Ne</i> =20,0	Sodio <i>Na</i> =23,0	Magnesio <i>Mg</i> =24,1	Alluminio <i>Al</i> =27,0	Silicio <i>Si</i> =28,40	Fosforo <i>P</i> =31,0	Zolfo <i>S</i> =32,06	Cloro <i>Cl</i> =35,45	—	—	—
4	Argon <i>Ar</i> =39,9	Potassio <i>K</i> =39,1	Calcio <i>Ca</i> =40,1	Scandio <i>Sc</i> =44,1	Titanio <i>Ti</i> =48,1	Vanadio <i>V</i> =51,4	Cromo <i>Cr</i> =52,1	Manganese <i>Mn</i> =55,0	Ferro <i>Fe</i> =55,9	Cobalto <i>Co</i> =58,97	Nichelio <i>Ni</i> =58,68 ( <i>Cu</i> )
5	—	Rame <i>Cu</i> =63,6	Zinco <i>Zn</i> =65,4	Gallio <i>Ga</i> =70,0	Germanio <i>Ge</i> =72,3	Arsenico <i>As</i> =75,0	Selenio <i>Se</i> =79,0	Bromo <i>Br</i> =79,45	—	—	—
6	Cripto <i>Kr</i> =81,8	Rubidio <i>Rb</i> =85,4	Stronzio <i>Sr</i> =87,6	Ittrio <i>Y</i> =89,0	Zirconio <i>Zr</i> =90,6	Niobio <i>Nb</i> =94,0	Molibdeno <i>Mo</i> =96,0	—	Rutenio <i>Ru</i> =101,7	Rodio <i>Rh</i> =103,0	Palladio <i>Pd</i> =106,5 ( <i>Ag</i> )
7	—	Argento <i>Ag</i> =107,9	Cadmio <i>Cd</i> =112,4	Indio <i>In</i> =114,0	Stagno <i>Sn</i> =119,0	Antimonio <i>Sb</i> =120,0	Tellurio <i>Te</i> =127,5	Iodio <i>I</i> =127	—	—	—
8	Xeno <i>Xe</i> =128	Cesio <i>Cs</i> =132,8	Bario <i>Ba</i> =137,4	Lantanio <i>La</i> =139	Cerio <i>Ce</i> =140	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	Itterbio <i>Yb</i> =172	—	Tantalio <i>Ta</i> =181,0	Tungsteno <i>W</i> =184	—	Osmio <i>Os</i> =191	Iridio <i>Ir</i> =193	Platino <i>Pt</i> =195 ( <i>Au</i> )
11	—	Oro <i>Au</i> =197,2	Mercurio <i>Hg</i> =200,0	Tallio <i>Tl</i> =204	Piombo <i>Pb</i> =206,9	Bismuto <i>Bi</i> =208	—	—	—	—	—
12	—	—	Radio <i>Rd</i> =226,4	—	Torio <i>Th</i> =232	—	Uranio <i>U</i> =239	—	—	—	—

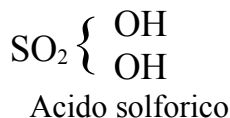
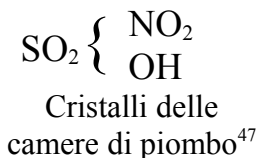
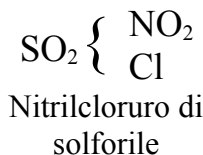
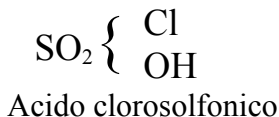
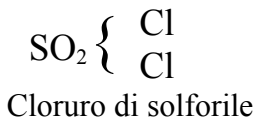
## CAPITOLO VII.

**La valenza**

Dal Berzelius in poi, le formole chimiche vennero considerate come espressioni razionali; esse servono cioè a rappresentare le relazioni e le analogie delle sostanze che designano, e indicano nella maniera più semplice e nel tempo stesso più comprensiva i mutamenti chimici a cui le sostanze prendon parte. Per servirsi delle parole di Gerhardt, queste formole sono "il miglior mezzo per mettere in evidenza il massimo numero di tali relazioni ed analogie", per esprimere il massimo numero dei mutamenti chimici, che avvengono nei corpi.

In tali espressioni concrete dei fenomeni chimici s'è di frequente osservato, che certi determinati elementi costitutivi d'una sostanza, od anche tutti i suoi componenti, sono per così dire uniti insieme; formando un gruppo ben definito, che passa apparentemente inalterato nei prodotti della reazione. Questi gruppi non sono necessariamente *radicali* nel senso in cui questo termine venne usato da Liebig e da Wöhler; per Gerhardt e per Kekulé essi sono semplici *residui*, che non partecipano alla metamorfosi chimica, che passano tali e quali nei prodotti della reazione, e che possono o no venire isolati come entità definite. Così, per esempio,

noi possiamo rappresentare la composizione dei seguenti composti dello zolfo in modo da mostrare ch'essi contengono tutti il gruppo  $\text{SO}_2$  o *solforile*:



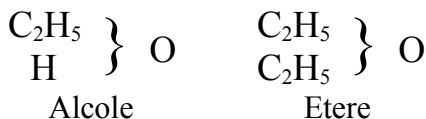
Queste formole servono a mostrare come le diverse sostanze siano in relazione fra loro, e possano esser derivate l'una dall'altra mediante sostituzione di atomi di cloro, con l'ossidrile (OH) o col nitrile ( $\text{NO}_2$ ), o viceversa.

Nel 1851 il Williamson rilevò, e dopo lui anche Gerhardt, che questi gruppi sono caratterizzati da differenze nella capacità di unirsi o di sostituirsi ad atomi d'idrogeno od a gruppi o elementi che, come il cloro, siano chimicamente equivalenti all'idrogeno. Così il radicale o residuo *etile* ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) chimicamente è equivalente ad un atomo d'idrogeno, come si può vedere confrontando la formola dell'etere, quale fu stabilita dal Williamson, con quella dell'alcole ordinario:

---

<sup>47</sup> Camere rivestite di piombo, che servono alla fabbricazione dell'acido solforico.





Il *solforile* SO<sub>2</sub> è chimicamente equivalente a *due* atomi d'idrogeno; il *fosforile* PO, secondo suggerì Odling, a *tre* atomi d'idrogeno. Il Gerhardt propose perciò, di designare questi ed altri simili gruppi come *monatomici*, *diatomici*, *triatomici*, secondo la rispettiva capacità di sostituire uno, due, tre, ecc., atomi d'idrogeno<sup>48</sup>.

Tale concezione della capacità ben definita, che i gruppi o radicali composti possiedono di fissare o di sostituire atomi d'altri corpi, venne nel 1852 estesa dal Frankland in modo da includervi anche i radicali semplici, vale a dire gli elementi. Nella memoria da lui scritta per annunciare l'esistenza dei composti organo-metallici, egli fece rilevare, che gli elementi possono esser classificati in base al loro potere di combinazione, o, com'egli si esprime, in base alla "miglior saturazione delle loro affinità". Nel 1858 Couper e Kekulé svolsero, ciascuno dal lato proprio, quest'idea; e si può dire, che

---

<sup>48</sup> Per ricordare un esempio semplice: si tolgano alla molecola del metano o gas delle paludi (CH<sub>4</sub>) uno, due, tre atomi d'idrogeno, si ottengono il *metile* (CH<sub>3</sub>) radicale monovalente o monoatomico, il *metilene* (CH<sub>2</sub>) bivalente, il *formile* (CH) trivalente, e infine si giunge al radicale semplice, il carbonio, tetravalente. Lo stesso può farsi partendo dagli altri idrocarburi. I radicali monovalenti ottenuti dagli idrocarburi, si chiamano anche radicali *alchilici* o *alchili*. (R. P.).

data da quel periodo la definitiva introduzione del concetto di *atomicità*, *valore atomico* o *valenza* nella dottrina chimica.

La memoria pubblicata da Kekulé negli *Annalen der Chemie und Pharmacie* di Liebig, per far conoscere i suoi modi di vedere, tratta particolarmente della tetravalenza del carbonio e della dottrina del concatenamento degli atomi nei limiti della loro valenza. Questa dottrina, quale venne formulata dal Kekulé e da lui svolta in seguito nel suo famoso libro di testo, esercitò un effetto immediato sul progresso della chimica dei composti del carbonio. Come tutte le ipotesi feconde, stimolò alle ricerche e mise in luce analogie; e quanto più s'estendevano le applicazioni di essa, tanto più essa appariva suggestiva ed utile. Lo scopo delle formole chimiche divenne assai più esteso; le formole razionali divennero formole anatomiche di struttura, e sul sistema delle formole di struttura s'innestarono successivamente dei tentativi, per spiegare come i componenti d'una molecola siano aggruppati e legati l'uno all'altro. È interessante notare che l'effetto immediato della teoria della struttura chimica, che si svolse dalla dottrina del Kekulé, fu l'assimilazione di quanto v'era di sano nelle teorie apparentemente antagonistiche dei tipi e dei radicali. Come mezzo dimostrativo il Kekulé adoperò dei modelli, per illustrare il modo col quale si saturano fra loro le affinità chimiche nei composti.

Questi modelli non avevano lo scopo di rappresentare la vera distribuzione spaziale degli atomi nella molecola; ma tuttavia famigliarizzarono le menti coll'idea, chiaramente riconosciuta per la prima volta da Wollaston e da Berzelius, che tale è appunto il fine ultimo della chimica. Fu probabilmente l'uso di essi, o diretto o figurato, che nel 1865 condusse il Kekulé alla sua teoria della struttura del benzene, da lui svolta nella sua memoria sulla struttura dei composti aromatici; teoria non meno feconda di conseguenze di quella della tetravalenza del carbonio e della concatenazione degli atomi. Tali modelli poi, nelle mani di Van't Hoff servirono successivamente a chiarire la connessione esistente fra i caratteri ottici e la forma cristallina, ed a spiegare l'isomerismo di certe sostanze organiche.

Il Kekulé era d'avviso, che la valenza o valore dell'affinità d'un elemento fosse una quantità definita ed invariabile; una proprietà fondamentale dell'atomo, altrettanto immutabile quanto il suo peso atomico. Molti fatti sembrano dimostrare che non è così. Per esempio, l'azoto e il fosforo certe volte sono trivalenti e certe altre pentavalenti; lo stagno in certi suoi composti è bivalente, in altri tetraivalente; lo zolfo può essere una diade, una tetraade o un'esade. Il lettore avrà osservato che la valenza di questi particolari elementi varia di due unità, il che fu una volta ritenuto legge naturale, e i vari elementi vennero divisi dal Frankland in due gruppi: 1° *perissadi*, o elementi a valore atomico dispari; 2° *artiadi*, o elementi a valore atomico pari. L'esperienza

ha dimostrato, che una classificazione rigorosa con questo criterio non è possibile; si conoscono molti esempi di elementi la cui valenza non varia soltanto di due unità, ma anche di una sola. Così l'azoto, che di solito è una perissade, è evidentemente un'artiade nel biossido d'azoto (NO) e nell'ipoazotide (NO<sub>2</sub>). Il Roscoe ha dimostrato che l'uranio e il tungsteno, in origine considerati come artiadi, formano dei pentacloruri.

A che siano dovute le variazioni della valenza d'un elemento, e perchè i diversi elementi possano avere valenza diversa, finora non è noto. Sembra che la valenza, al pari delle altre proprietà, sia una funzione periodica del peso atomico; dal comportamento di composti analoghi, quali sono ad es. il pentafluoruro, il pentacloruro e il pentabromuro di fosforo, pare certo risultare, che la valenza sia in rapporto coi pesi degli atomi in combinazione. Sembra inoltre, che le mutue affinità delle sostanze sian soggette a variare colla temperatura – cioè coll'energia impartita alle loro molecole; numerosi esempi sembrano dimostrare che la capacità di fissar degli atomi diminuisce in un elemento quand'esso viene fortemente riscaldato, quando cioè l'energia interna impartita ai suoi composti oltrepassa un certo valore limite. Il Van't Hoff ha tentato una spiegazione meccanica della valenza, facendola dipendere dalla forma degli atomi; la quale sarebbe influenzata dalle variazioni prodotte nei loro movimenti vibratorii dai cambiamenti di temperatura. Helmholtz suggerì, che la valenza degli atomi potesse esser

determinata dalla diversa carica d'elettricità in essi contenuta; cioè che per esempio una monade contenesse una sola carica, una diade due, una triade tre, ecc. Molte considerazioni dimostrano, che la valenza d'un elemento non è suscettibile di una definita espressione numerica nel senso che implica la dottrina della valenza qual è generalmente intesa; e che le variazioni non avvengono *per saltum*, come invece si presuppone quando si dice che la valenza talvolta è 1, talvolta 2, talvolta 3, e così via. Quando ci sembra di aver saturato quella che riteniamo esser la valenza d'un elemento, aggregando ad esso quel complemento d'atomi d'altri corpi che ci par necessario, spesso appare evidente, che non è con ciò saturata la capacità di combinazione dell'intera molecola. Molte molecole apparentemente saturate hanno il potere di combinarsi con altre molecole del pari saturate. Il triossido di zolfo  $\text{SO}_3$  (anidride solforica) e il monossido di bario  $\text{BaO}$  sembrano avere le lor valenze saturate; ciononostante si combinano molto prontamente per formare il solfato di bario  $\text{BaSO}_4$ .

## CAPITOLO VIII.

**La chimica dei composti aromatici**

Il suggerimento dato da Couper e Kekulé, di cercare la spiegazione delle proprietà dei composti chimici nella natura e nelle mutue affinità dei loro elementi costitutivi, anzichè in quelle dei loro radicali, da principio non venne del tutto accettato. Le idee speculative, premettiamo, debbono esser giustificate dai fatti, e il valore d'una ipotesi dipende dalla utilità e convenienza di essa, e dalle indicazioni ch'essa può dare per l'indirizzo delle future ricerche; mentre stabilire fino a qual segno una ipotesi sia induttivamente giusta e deduttivamente utile, spetta al giudizio individuale.

Se durante un certo tempo si resistette a sostituire le formole puramente razionali e costitutive, con quelle che cercassero di simboleggiare la struttura interna (il vero scheletro, se così si può dire, di una molecola) ciò fu per opera specialmente del Kolbe; l'attitudine del quale di fronte alla nuova dottrina è, certo, giustificata dai suoi stessi lavori. Partendo da considerazioni non aventi nulla di comune colla dottrina del Kekulé, egli aveva predetto l'esistenza degli alcoli secondari e terziari, la quale doveva esser così presto confermata dalla scoperta dell'alcole propilico secondario per opera

del Friedel, e dall'isolamento dell'alcole butilico terziario per opera del Butlerow. Ora, tale sua notevole predizione contribuì a ritardare la generale adozione delle vedute di Kekulé, perché sembrò che queste non avessero maggior potere d'induzione di quelle che miravano a soppiantare. Ma si fu precisamente per il loro potere suggestivo riguardo alla spiegazione dell'isomerismo, che le formole di struttura basate sulla valenza vennero grado grado ad esser ritenute di somma utilità. Si vide che in tal modo era possibile, non solo predire l'esistenza d'isomeri, ma determinarne anche il numero e prevederne fino ad un certo punto le proprietà e i modi di decomposizione. Cawley, per esempio, calcolò il numero degli isomeri possibili degli idrocarburi che si trovano nel petrolio e che hanno la formola generale  $C_nH_{2n+2}$ ; e fino all'*essano*  $C_6H_{14}$ , liquido che bolle a  $70^\circ$ , tutti quelli predetti dalla teoria sono stati scoperti. In nessun caso se ne sono ottenuti più di quelli indicati dalla teoria. Il peso accumulato di queste, e d'altre simili prove, finì per creare una salda base alla teoria della struttura chimica.

Questo concetto venne grandemente esteso, dall'applicazione che fece Kekulé delle sue idee alla spiegazione della struttura chimica di quelle sostanze d'origine vegetale – olii essenziali, balsami, resine e loro derivati – che a causa dei loro odori caratteristici erano indicate dai chimici d'una volta col nome collettivo di *composti aromatici*. Alcune di esse, come l'olio di mandorle amare, la gomma belzuino, il cumarino, l'olio

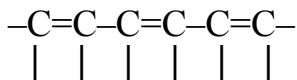
di Wintergreen, l'olio d'anice, l'olio di cinnamomo, l'olio di cumino, il balsamo del tolù, il fenolo, e certi loro derivati, come la benzina, l'anilina, l'acido salicilico, l'acido cinnamico, il toluene, il cimene, erano già stati investigati, conducendo a importanti risultati teorici; ma, come classe, avevano destato assai meno attenzione dei derivati del gran gruppo di radicali omologhi di cui il metile è il primo membro. Naturalmente era nella dottrina del Liebig – lo scopritore del benzoile – l'idea che anche i composti aromatici contenessero radicali loro propri; ma la relazione fra questi composti e quelli che noi ora chiamiamo alifatici (grassi) non era stata ancora scoperta, benchè si fossero già riconosciute certe analogie.

Nel 1866 il Kekulé richiamò l'attenzione dei chimici, sulle seguenti significative particolarità dei composti aromatici: 1° Tutti i composti aromatici, anche i più semplici, sono relativamente più ricchi di carbonio che la serie corrispondente di composti grassi (alifatici); 2° tra le sostanze aromatiche esistono numerosi composti omologhi, come tra i composti grassi; 3° le sostanze aromatiche più semplici contengono nella molecola almeno sei atomi di carbonio; 4° tutti i prodotti della decomposizione delle sostanze aromatiche mostrano una certa aria di famiglia, se così si può dire; il principale prodotto della decomposizione contiene almeno sei atomi di carbonio: per es. il benzene  $C_6H_6$ , il fenolo  $C_6H_6O$ , ecc.; il che sembra indicare, che tutte le sostanze aromatiche contengano un nucleo o gruppo

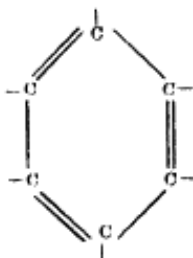


d'atomi comprendente sei atomi di carbonio. Gli atomi di carbonio in questo nucleo sono in connessione più stretta o in combinazione più densa, e da ciò consegue che tutti i composti aromatici sono relativamente ricchi di carbonio. Altri atomi di carbonio possono poi unirsi a questo nucleo, secondo le stesse leggi che governano i composti grassi. In tal modo si può spiegare l'esistenza di composti omologhi.

Ammettendo che il carbonio fosse tetravalente e che fosse costante la sua valenza, il Kekulé mostrò come unendo in catena sei atomi di carbonio alternatamente per una e per due valenze, restavano libere sei valenze. Ponendo che sei atomi di carbonio siano attaccati l'uno all'altro secondo questa legge di simmetria, otteniamo un gruppo che, considerato come *catena aperta*, presenta *otto* valenze non saturate:



Se per di più supponiamo, che i due atomi di carbonio formanti le estremità della catena siano collegati l'uno all'altro per una delle loro valenze libere, otteniamo una *catena chiusa* (o anello simmetrico), che presenta soltanto *sei* valenze non saturate:



Tutte le sostanze comunemente designate come "composti aromatici" si fanno derivare da questa *catena chiusa*; in esse si può supporre l'esistenza d'un nucleo comune, che è la catena chiusa  $C_6A_6$ , dove A rappresenta una valenza non saturata. Le sei valenze di questo nucleo possono essere saturate da sei elementi monovalenti, oppure possono essere tutte o in parte saturate da una valenza di un elemento polivalente; il quale in tal caso porta necessariamente seco nel composto altri atomi, formanti così una, o più catene laterali, che alla lor volta si possono allungare per aggiunta d'altri atomi.

Se ognuna delle valenze libere vien saturata con un atomo d'idrogeno, si ottiene il benzene, il quale, come il Kekulé ha dimostrato, diviene per così dire il centro attorno a cui s'aggira il grande gruppo dei composti aromatici. Il benzene fu scoperto nel 1825 da Faraday, fra i liquidi volatili ottenuti mediante condensazione dal gas d'olio, fabbricato dalla *Portable Gas Company*. Esso aveva già avuto una parte notevole nello sviluppo della teoria chimica in connessione alla scoperta dell'isomerismo; ma ben più cospicua era la parte che gli era riserbata in seguito: diventare cioè il progenitore di una grande famiglia di sostanze, non solo importanti scientificamente, ma anche di alto valore economico.

I limiti di quest'opera ci vietano pur di tentare una particolareggiata descrizione dello sviluppo del concetto di cui Kekulé ha arricchito la scienza, o di diffonderci intorno alla grande estensione che in grazia di tale con-

retto ha assunto la chimica ciclica o benzinoide durante gli ultimi quarant'anni. S'è detto, che la memoria di Kekulé sulla teoria del benzene è il più splendido esempio di predizione scientifica, che si possa trovare in tutta quanta la chimica organica. Naturalmente essa nel veder la luce dovette passare sotto la ferrea strettoia della critica; e un esercito di lavoratori attivi e ardenti fu ben tosto impegnato nel saggiarne la potenzialità e nel coltivare il ricco campo ch'essa aveva per la prima volta fatto conoscere. Col moltiplicarsi dei fatti, altre formole statiche vennero suggerite dal Dewar, dal Ladenburg e dal Claus, le quali però non si dimostrarono più idonee a spiegare i fatti allorchè questi furon meglio conosciuti. Una più completa conoscenza mise in luce, che certe osservazioni, le quali sembravano contraddire alla teoria di Kekulé, od essere da questa imperfettamente spiegate, erano invece con essa in armonia; e tali prove addizionali della sua esattezza giovarono a rafforzarne la posizione, dimostrando che essa possedeva una delle qualità cardinali di ogni ben fondata ipotesi, cioè una grande capacità di sviluppo. Tale teoria spiega, in modo adeguato la costituzione d'un gran numero di derivati, le cui analogie e relazioni sarebbero senza di essa rimaste oscure, e in molti casi inintelligibili. La distribuzione simmetrica degli atomi di carbonio e d'idrogeno nella molecola del benzene, supposta da Kekulé partendo da indiretti elementi di giudizio, venne confermata dalle investigazioni che il Ladenburg ed altri fecero indipendentemente da lui; e Baeyer e Perkin ne dimostrarono la

struttura ad anello. In appoggio di ciò si possono addurre anche prove puramente fisiche, basate sui caratteri termochimici ed ottici di questo corpo; e ulteriori prove sono fornite dalla determinazione del volume molecolare e della rotazione magnetica dei suoi composti.

**Federico Augusto Kekulé** nacque a Darmstadt il 7 settembre 1829. Dopo aver fatto il ginnasio nella sua città natale, s'iscrisse nel 1847 all'Università di Giessen con l'intenzione di farsi architetto. Attirato però dall'insegnamento del Liebig, si diede alla chimica, e lavorò con Will sull'*acido amil-solforico* e sui sali di esso. Nel 1851 si recò a Parigi, assistette alle lezioni del Dumas e strinse amicizia col Gerhardt, il cui *Traité de Chimie organique* contribuì assai a formare le sue idee. Divenne poi assistente di Von Planta, e s'occupò della chimica degli alcaloidi. Poscia si recò a Londra, lavorò sotto Stenhouse, e fece la conoscenza del Williamson, allora nel pieno vigore della sua attività scientifica. Quivi scoprì l'*acido tioacetico*; e in quella stessa epoca cominciarono pure a prender forma le sue idee riguardo alla chimica strutturale. Tornato in Germania, si aggregò come *libero docente* all'Università di Heidelberg, ed ebbe per allievo Baeyer, che intraprese lo studio dei composti organici arsenicali. Nel 1858 pubblicò il suo memorabile scritto "*Sulla costituzione e le metamorfosi dei composti chimici e sulla natura chimica del carbonio*", in cui svolgeva le sue idee sulla concatenazione degli atomi, e da cui venne fuori il nostro sistema delle formole di struttura. Questo celebre

scritto ebbe per risultato immediato la nomina del suo autore alla cattedra di chimica dell'Università di Gand, dov'egli ebbe per allievi Baeyer, Hübner, Körner, Ladenburg, Linnemann e Dewar. Quivi egli rimase nove anni e pubblicò il suo classico *Lehrbuch der organischen Chemie*. Gli anni ch'egli passò a Gand furono i più produttivi della sua carriera; fu qui ch'egli svolse la sua teoria del benzene – concezione altrettanto feconda quanto la sua dottrina della concatenazione degli atomi. Nel 1807 egli fu chiamato a Bonn a dirigere il nuovo laboratorio ivi eretto su disegno dell'Hoffmann. Benchè continuasse a lavorare, per lo più in collaborazione coi suoi allievi, fra i quali possiamo nominare Anschütz, Bernthsen, Thorpe, Carnelley, Claisen, Dittmar, Franchimont, Van't Hoff, Japp, Schultz, Wallach e Zincke, tuttavia dopo il 1876 la sua salute incominciò a deperire. Morì il 13 luglio 1896.

Naturalmente, nessuna formola statica può essere la rappresentazione definitiva della costituzione del benzene. Per quanto conveniente e suggestiva possa essere una tal formola, essa non è che una fase di transizione nella storia chimica e fisica completa di questo corpo. Il Kekulé ebbe fin dal principio coscienza di tale fatto, e suggerì un'ipotesi dinamica basata sopra una concezione meccanica della valenza: egli immaginò, che questa potesse rappresentare il numero di contatti che un atomo vibrante ha con altri atomi nell'unità di tempo. Due atomi di carbonio tetravalente, collegati fra loro da una valenza, nell'unità di tempo eseguiranno quattro oscillazio-

ni, urtandosi l'un l'altro e urtando altri tre atomi; mentre l'atomo dell'idrogeno, ch'è monovalente, non compie che un'oscillazione. Due atomi di carbonio collegati fra loro da due valenze, nell'unità di tempo si urteranno a vicenda due volte, e urteranno altri due atomi. La supposizione che l'atomo di carbonio abbia un movimento più rapido dell'atomo d'idrogeno, non è però giustificata dalla teoria cinetica. Altre formole dinamiche sono state proposte da Knorr e da Collie. Collie e Baly hanno inoltre suggerito l'idea, che le fascie d'assorbimento, che si osservano nella regione ultravioletta dello spettro del benzene, accennino ad oscillazioni sincrone della sua molecola, dovute a mutamenti dinamici che avvengono nel formarsi e nello spezzarsi dei legami esistenti fra le diverse coppie di atomi di carbonio; ciò darebbe luogo a vibrazioni dell'anello benzenico, paragonabili a quelle di un anello elastico che si dilati e si contraiga.

Dall'origine e dal modo di presentarsi dei corpi appartenenti al grande gruppo degli *olii essenziali*, che sono idrocarburi simili all'olio di trementina, si poteva aspettarsi, che per la costituzione essi fossero affini ai composti aromatici; e tale infatti si trovò essere il caso. I terpeni sono idrocarburi isomeri della formola  $C_{10}H_{16}$ ; si trovano talvolta isolati, tal'altra commisti fra loro, in svariatissime piante, associati a *sesquiterpeni*  $C_{15}H_{24}$ , ed a sostanze ossigenate, come la canfora, il borneolo, il mentolo, ecc., parecchie delle quali sono da molto tempo note ed apprezzate per le loro proprietà medicinali ed applicazioni tecniche. La spiegazione

della loro struttura ha messo a dura prova l'abilità di molti chimici, in questi ultimi trent'anni; ma, grazie ai lavori di Wallach, di Baeyer, di Perkin, di Tiemann, di Bredt, di Komppa e d'altri, s'è infine acquistata un'intima conoscenza della lor natura e delle loro analogie. Sono evidentemente tutti composti ciclici, con certi attributi che li collegano a idrocarburi della serie alifatica. Il *pinene*, componente caratteristico dell'olio di trementina, ottenuto distillando gli essudati resinosi di molte specie di pini, esiste in due forme distinte fra loro da differenze di attività ottica, e note rispettivamente coi nomi di *australene* (trovato nella trementina americana, russa e svedese) e *terebentene* (trovato principalmente nella trementina francese). Il Dumas dimostrò per primo, che la canfora ha la composizione  $C_{10}H_{16}O$ ; ora se si confronta questa formola empirica con quella dei terpeni, e se si considera che la canfora e i terpeni si trovano in natura associati, appare probabile ch'essi debbano avere una costituzione molto affine e che possano prontamente esser trasformati l'uno nell'altro. La costituzione della canfora è stata per lungo tempo uno dei problemi insolubili della chimica organica; e durante questi ultimi vent'anni si sono proposte dozzine di formole per spiegarla. Che tale sostanza contenesse un nucleo benzenico sembrava dimostrato dalla facilità con cui essa produceva del toluene, del cimene, ed altri omologhi del benzene. La prima conoscenza veramente intima della sua struttura si ebbe quando Bredt accertò la costituzione dell'*acido canforonico*  $C_6H_{11}(CO_2H)_4$ ,

che insieme coll'*acido canforico* è un prodotto dell'ossidazione della canfora, e ch'egli trovò scindersi in acido trimetilsuccinico ed acido *iso-butirrico*; la struttura di tale acido venne poi stabilita da Perkin e da J. F. Thorpe.

Il monopolio giapponese della canfora, ha avuto per risultato di farne aumentare molto il prezzo, che durante l'ultimo decennio s'è addirittura triplicato; e ciò naturalmente ha incitato a tentare la preparazione di tale sostanza per via sintetica. La *canfora artificiale* si ottiene adesso dal *pinene*, trasformando questo idrocarburo in cloruro di bornile, mediante l'azione dell'acido cloridrico. Dal cloruro si prepara il *canfene*, che trattato con acido acetico glaciale forma *acetato d'isobornile*. Questo per idrolisi vien trasformato in *isoborneol*, il quale per ossidazione produce della *canfora*, che differisce da quella naturale solo per essere otticamente inattiva. Non tutti i cosiddetti composti aromatici sono necessariamente composti ciclici; in questi ultimi anni s'è riconosciuto, che parecchi fra i più apprezzati profumi naturali, come quelli della rosa, della lavanda, del fior d'arancio, del bergamotto, del geranio, dell'*ylang-ylang*, dell'essenza di neroli, ecc., debbono il loro aroma caratteristico alla presenza di terpeni e canfore, che non sono composti rigorosamente benzenoidi o ciclici, bensì composti ad "anello spezzato", comportantisi come le sostanze a catena aperta od alifatiche. A giudicare dalla passata esperienza, si può dire con fiducia che, una volta



conosciuta la costituzione di queste sostanze, la preparazione sintetica industriale di esse diventa possibile. La scoperta fatta da Cahours nel 1844, che l'olio di Wintergreen è in sostanza salicilato di metile, condusse alla preparazione artificiale di esso con l'acido salicilico, ottenuto per via sintetica. Nel 1868 Sir William Perkin fece la sintesi del cumarino, ch'è il principio aromatico del fieno. Nel 1869 Fittig e Mielck ottennero per sintesi l'*eliotropina*, e nel 1871 Tiemann e Haarmann ottennero la *vaniglina*, ch'è il corpo aromatico caratteristico del baccello della vaniglia, e fornirono così la base alla fabbricazione industriale di essa. La natura chimica delle sostanze odorose, caratteristiche dell'olio di cumino, dell'anice, della ruta, della cannella o cinnamomo, dell'eliotropio, del gelsomino, della violetta, del prezzemolo, ecc., è stata ora determinata, e parecchie di esse si preparano industrialmente. L'essenza artificiale di violette, nota col nome di *ionone*, preparata dal Tiemann nel 1893 ed ora oggetto di fabbricazione industriale, è simile, ma non identica per la struttura, al vero profumo ch'è l'*irone*. Il profumo, noto col nome di *muschio artificiale*, è trinitro butil-toluolo. L'*olio di fior d'arancio* artificiale è un etere metilico dell'acido antranilico.

Nella prima parte s'è dato un breve cenno dell'antica storia del grande ed importante gruppo di quei prodotti vegetali che son noti col nome di *alcaloidi*, molti dei quali sono da lungo tempo apprezzati per la potente loro azione fisiologica. Siccome contengono tutti dell'azoto e

sono generalmente basici, vennero considerati dal Berzelius, e in seguito da Liebig ed Hoffmann, come affini per costituzione all'ammoniaca, e vennero classificati fra le amine. La prima prova sperimentale della lor natura venne ottenuta dal Gerhardt; trattando con potassa la stricnina e certi alcaloidi appartenenti al gruppo della chinina, egli ottenne un olio che chiamò *chinolina*, e che da Hoffmann fu riconosciuto identico ad una sostanza, ottenuta dal Runge nel 1834 dal catrame di carbon fossile, e ch'era nota allora col nome di *leucol*. Si trovò poi che certi alcaloidi – per es. la nicotina e la conina – assoggettati ad altri trattamenti, producevano della *piridina*; sostanza basica trovata nel 1846 da Anderson nel liquido fetido ottenuto dalla distillazione delle ossa, e trovata in seguito anche nel catrame di carbon fossile. Altri – per es. la papaverina, la narcotina, ecc. – producevano dell'*iso-chinolina*, olio pure scoperto nel catrame di carbon fossile nel 1885 da Hoogewerff e Van Dorp. Queste tre sostanze – chinolina, iso-chinolina, e piridina – formano altrettanti nuclei della struttura d'un gran numero d'alcaloidi. La piridina rassomiglia al benzene, per essere un composto ciclico contenente cinque atomi di carbonio e un atomo d'azoto. Fra la chinolina e la piridina esiste quasi lo stesso rapporto che fra la naftalina e il benzene<sup>49</sup>. La

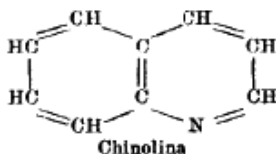
---

<sup>49</sup> La naftalina si ottiene dalla condensazione di due molecole di benzene; unendo cioè i due anelli benzinici, con eliminazione di due atomi di carbonio e dei due atomi d'idrogeno corrispondenti. La chinolina si ha dalla condensazione di una

chinolina si può ottenere sinteticamente da derivati del benzene, come venne dimostrato prima da Koenigs e Skraup e in seguito da Doebner e Von Miller: così pure in varii modi si ottenne l'iso-chinolina, isomera della chinolina, da cui differisce per la posizione dell'atomo d'azoto.

Fra gli alcaloidi piridinici esistenti in natura possiamo menzionare la *piperina*, trovata nel pepe nero, e la *conina* ch'è il principio venefico della cicuta (*conium maculatum*), e che venne preparata sinteticamente da Ladenburg nel 1886. La prima ch'egli ottenne differiva dal prodotto naturale (ch'è destrogiro) per essere otticamente inattiva; egli allora suppose che fra il preparato sintetico e il composto naturale esistesse la stessa relazione che fra l'acido racemico e l'acido tartarico, e che mediante un trattamento come quello usato da Pasteur, la varietà racemica della conina si potesse scindere nei suoi componenti destrogiro e levogiro. E così trovò realmente; senonchè il componente destrogiro per tal via ottenuto si mostrò otticamente molto più attivo della sua varietà pura, naturale; ed infatti esso era una modificazione isomerica

molecola di benzene e di una di piridina, al modo stesso. Nella isochinolina si cambiano di posto l'atomo N di azoto col vicino gruppo CH. (R. P.).



di quest'ultima, l'isoconina; la quale riscaldata a  $300^{\circ}$  si trasformò in conina ordinaria, identica sotto ogni aspetto all'alcaloide naturale. Il Ladenburg eseguì pure la sintesi della piperina, condensando la piperidina e l'acido piperinico.

La *nicotina*, alcaloide del tabacco, venne scoperta da Posselt e Reimann nel 1828, e la sua costituzione venne accertata per la prima volta dal Pinner. Nel 1904 Amé Pictet la ottenne sinteticamente, sotto forma d'una sostanza inattiva, ch'egli poté scindere mediante cristallizzazione dei suoi tartrati, in due varietà, l'una destrogira e l'altra levogira; quest'ultima era identica a quella esistente nelle foglie di tabacco.

L'*atropina* e l'*iosciamina* – che sono i principii venefici della belladonna e del giusquiamo – sono alcaloidi isomeri, il primo dei quali è otticamente inattivo, mentre il secondo è levogiro; l'atropina è infatti la varietà racemica. La costituzione di questi due alcaloidi è nota, e la sintesi di essi è ora possibile. Indichiamo qui sotto, i passi successivi della sintesi dell'atropina:

1. *Sintesi della glicerina* (Faraday, Kolbe, Melsens, Boerhave, Friedel, e Silva):  $C_3H_8O_3$ .

2. *Dalla glicerina all'acido glutarico* (Berthelot e De Luca, Cahours ed Hoffmann, Erlenmeyer, Lermantoff, e Markownikoff):  $C_5H_8O_4$ .

3. *Dall'acido glutarico al suberone* (Brown e Walker, Boussingault):  $C_7H_{12}O$ .

4. *Dal suberone alla tropidina* (Willstätter):  $C_8H_{13}N$ .

5. *Dalla tropidina alla tropina* (Willstätter, Ladenburg):  $C_8H_{15}NO$ .

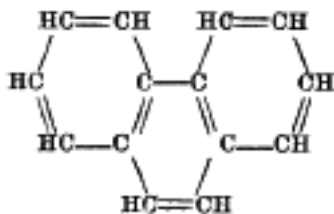
6. *Sintesi dell'acido tropico* (Berthelot, Fittig e Tollens, Friedel, Ladenburg e Rügheimer):  $C_9H_8O_2$ .

7. *Dalla tropina e dall'acido tropico all'atropina* (Ladenburg):  $C_8H_{15}NO + C_9H_8O_2 = C_{17}H_{23}NO_3$ .

L'alcaloide *cocaina*, contenuto nelle foglie dell'*erythroxylon coca*, ed ora usato come anestetico locale, fu scoperto da Niemann nel 1860. Esso venne dimostrato strettamente affine per costituzione all'atropina, ed ora si è riusciti a prepararne per sintesi la varietà destrogira.

La *papaverina*, la *narcotina* e la *narceina*, alcaloidi contenuti nell'oppio, sono derivati dell'isochinolina, come lo è anche la *berberina*, che si trova nel berberi o crespino comune (*berberis vulgaris*). La papaverina che è contenuta nell'oppio nella proporzione dell'uno per cento circa, venne isolata per la prima volta da Merck nel 1848; e la sua costituzione venne stabilita da Goldschmiedt. La *narcotina* è, subito dopo la morfina, il componente più abbondante dell'oppio. Lo studio dei prodotti dell'idrolisi e dell'ossidazione di essa – cioè dell'*acido oppianico* e della *cotarnina*, sostanze da lungo tempo note – ne ha indicato la probabile struttura. La *narceina* è strettamente affine alla narcotina; si può infatti ottenere da questa combinandola con ioduro di metile, e trattando il composto risultante con potassa caustica. La costituzione della *berberina*, che è uno dei pochi alcaloidi vegetali colorati che si conoscano, è

stata dimostrata da Perkin. Nulla si sa, invece, di definito, circa la struttura del più importante e copioso componente dell'oppio, la *morfina*; nè delle sue congeneri, la *codeina* e la *tebaina*. Tuttavia nel 1881 Grimaux convertì la morfina in codeina mediante trattamento con ioduro di metile e potassa; quindi fra questi due alcaloidi deve esistere un rapporto simile in qualche modo a quello che v'è fra la narceina e la narcotina. Non v'è quasi dubbio, che fra i tre alcaloidi menzionati più sopra deve esistere un'affinità molto stretta; e che la conoscenza della costituzione di uno di essi darebbe immediatamente la spiegazione della struttura degli altri. Essi sono con molta probabilità derivati del fenantrene:



sostanza cristallizzata in fogliette incolore, che si trova nel catrame di litantrace.

La *chinina* e la *cinconina*, i due più importanti alcaloidi della chinachina, sono composti della chinolina, e strettamente affini fra loro per costituzione; ma i molti tentativi fatti per chiarirne la struttura non approdarono finora ad alcun risultato definitivo.

## CAPITOLO IX.

**Stereoisomerismo e stereochimica**

I primi incerti passi verso la conoscenza dell'intima struttura dei gruppi molecolari datano, si può dire, dall'opera di Biot sulla polarizzazione. Il Biot, discepolo del Malus, nel 1815 fece la notevole scoperta, che numerosi composti organici esistenti in natura – per es. lo zucchero, l'acido tartarico, l'olio di trementina, la canfora, ecc. – sono *otticamente attivi*; cioè fanno girare nell'uno o nell'altro senso il piano di polarizzazione della luce. Questa proprietà era già stata in precedenza osservata nel quarzo, e si supponeva che fosse connessa al carattere cristallino di tale sostanza. Il Biot però fece notare, che l'esempio dell'olio di trementina, ch'è un liquido, e quelli delle altre sostanze, le quali erano allo stato di soluzione, dimostravano come il carattere cristallino non avesse alcuna necessaria connessione col fenomeno; e che quest'ultimo doveva dipendere dalla disposizione interna o molecolare delle sostanze otticamente attive.

Nel 1844 il Mitscherlich, ch'era stato il primo a dimostrare il rapporto esistente fra la costituzione atomica e la forma cristallina, richiamò l'attenzione sul fatto che i sali delle modificazioni isomeriche dell'acido

tartarico, studiati dal Berzelius, pur avendo la stessa composizione chimica, la stessa forma cristallina, con gli stessi angoli e la stessa doppia rifrazione, e pur avendo inoltre uguali gli angoli formati dai loro assi ottici, si comportavano tuttavia in modo affatto diverso quanto all'attività ottica: infatti, le soluzioni dei tartrati facevano girare il piano di polarizzazione, mentre quelle dei racemati erano inattive. Questa circostanza notevole attrasse nel 1848 l'attenzione di Luigi Pasteur, un giovane che aveva appena terminato i suoi studi all'*École Normale* di Parigi, ed era assistente di Balard, lo scopritore del bromo. Il Pasteur, esaminando i cristalli delle due forme dell'acido tartarico, e di alcuni dei loro sali, scoprì in parecchi di essi l'esistenza di certe faccette – le cosiddette faccie emiedriche – fino allora non riconosciute, simili a quelle che Haüy aveva osservato nel quarzo. Haüy, infatti, aveva diviso i cristalli del quarzo in due classi, destra e sinistra, secondo il lato da cui si trovavano quelle faccette. Le forme erano, come si dice, *enantiomorfe* (ἐν ἀντιος forme in opposizione, di contro). Il Biot inoltre trovò, che alcuni cristalli di quarzo, tagliati parallelamente all'asse principale, facevano girare il piano di polarizzazione verso destra, altri invece verso sinistra; ed Herschell suggerì l'idea, che i due fenomeni fossero probabilmente connessi, come di fatti si verificò.

Memore dell'osservazione di Herschell, il Pasteur scoprì che i cristalli di certuni fra i tartrati otticamente attivi presentavano faccie emiedriche, mentre quelli dei

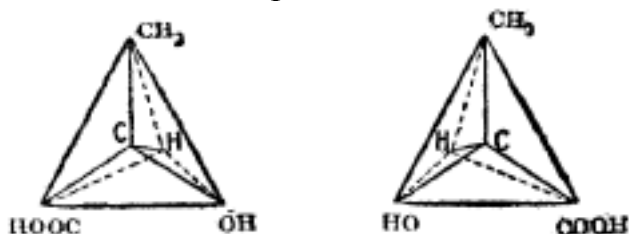


corrispondenti racemati non ne mostravan traccia. Ripetendo però la cristallizzazione dei racemati, egli osservò che si formavano due specie di cristalli – forme enantiomorfe – la prima delle quali aveva faccie emiedriche dal lato destro, e la seconda dal lato sinistro; e che le due forme erano tali, che una appariva come l'immagine dell'altra data da uno specchio. Esaminate poi le soluzioni di questi cristalli, una specie fu trovata che faceva girare a destra il piano di polarizzazione, e l'altra in egual grado a sinistra. Il sale *destrogiro* produceva dell'acido tartarico; l'acido ottenuto dal sale *levogiro* era invece una varietà fino allora sconosciuta; riuniti i due acidi in parti uguali si otteneva dell'acido racemico.

Nel 1863 il Wislicenus pubblicò una notevole memoria sulla sintesi dell'acido lattico. L'acido del latte inacidito era stato scoperto da Scheele nel 1780, e nel 1807 il Berzelius ne aveva scoperto uno consimile nel succo muscolare e lo aveva chiamato *acido sarcolattico*, erroneamente dichiarato dal Liebig identico a quello del latte inacidito (pag. 149). In seguito si eran conosciute altre forme d'acido lattico, la cui struttura non poteva essere spiegata colle ipotesi correnti. Il Wislicenus concluse, che le loro differenze non potevano esser dovute, che ad una diversa disposizione dei loro atomi nello spazio.

Nel 1874 il concetto di gruppo atomico acquistò un notevole sviluppo grazie alla pubblicazione di due memorie – una di Van't Hoff e l'altra di Le Bel – che giova-

rono a stabilire la connessione esistente fra la struttura molecolare e l'attività ottica. Questi due chimici, limitandosi a considerare i composti del carbonio, ne arguivano, che tutte le sostanze chimicamente attive dovessero contenere almeno un atomo plurivalente, unito ad altri atomi o gruppi in modo da formare nello spazio un insieme asimmetrico. Il Van't Hoff considerava l'atomo di carbonio come occupante il centro d'un tetraedro, e le sue valenze come dirette ai vertici di questo. Se a questi vertici sono attaccati gruppi differenti, la struttura è asimmetrica e otticamente attiva. Per esempio, le due forme dell'acido lattico possono esser rappresentate con le seguenti due formole spaziali:



Esaminando queste due figure si vede che l'una è l'immagine dell'altra, e che, comunque le voltiamo, non riusciamo a sovrapporle; l'una è destra e l'altra è sinistra, o, come si dice, sono due forme enantiomorfe.

Fra l'ipotesi del Van't Hoff e quella di Le Bel non v'è differenza sostanziale, per ciò che riguarda l'effetto dell'asimmetria nel comportamento ottico. Le Bel considera l'effetto dell'asimmetria, semplicemente come una necessaria conseguenza della presenza di quattro gruppi

dissimili, e come indipendente dalla valenza e dalla forma geometrica della molecola.

Il Pasteur aveva supposto, che ogni liquido ed ogni solido in soluzione che fossero otticamente attivi, dovessero, se cristallizzabili, presentare delle faccie emiedriche; ma ciò non s'è potuto stabilire in modo generale, e inoltre, non sempre una sostanza che in soluzione è otticamente attiva lo è pure allo stato solido. Infine, l'attività ottica può esser latente anche nei composti di carbonio asimmetrici, se in essi esistono in parti uguali due varietà, l'una destrogira e l'altra levogira, come avviene nell'acido racemico. Tali composti infatti sono chiamati "racemici" o *racemoidi*, e in qualche caso possono venir separati mediante cristallizzazione, come fece il Pasteur coi tartrati; ovvero, com'egli pure indicò, mediante l'azione della sostanza racemoide sopra un'altra sostanza otticamente attiva; o infine approfittando della maggiore assimilazione, per una delle varietà attive, di certi organismi; cioè col cosiddetto metodo biochimico, anch'esso dovuto al Pasteur.

Di grande interesse è il fatto fisiologico, che l'azione degli enantiomorfi sull'organismo animale è spesso marcatamente diversa. Somministrando dell'acido levotartarico a porcellini d'India, si trova ch'esso è due volte più venefico del destrotartarico; la destroasparagina ha un sapore dolce, mentre la levoasparagina è insipida; la levonicotina è più venefica della destronicotina.

S'è trovato ancora, che i fermenti noti col nome di *enzimi* possiedono un potere di selezione, comportandosi in modo diverso rispetto alle diverse modificazioni otticamente attive di una stessa sostanza. Si osserva frequentemente, che una sostanza otticamente attiva può esser resa inattiva col trasformare la metà di essa nel suo enantiomorfo. Quest'operazione fu eseguita per la prima volta dal Pasteur; tale effetto si può ottenere scaldando la sostanza, sia da sola, sia con acqua, sotto pressione. S'è osservato però, che occasionalmente questo fenomeno si compie alla temperatura ordinaria (*auto-racemizzazione*).

S'è trovato non essere infrequente il caso, che per azione di varii reagenti i derivati di una sostanza otticamente attiva invertano la direzione della loro attività ottica; sicchè con tal mezzo un enantiomorfo può esser mutato nell'altro: per es. il *levo*-mentolo si converte in *destro*-mentolo, trattandolo con acido solforico.

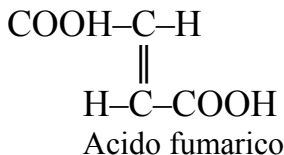
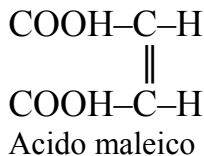
Il potere rotatorio d'una sostanza è frequentemente modificato dalla natura del solvente, e varia colla temperatura e concentrazione della soluzione. Landolt e Oudemans hanno trovato, che la rotazione specifica di soluzioni diluite di tartrati e di sali degli alcaloidi attivi era indipendente dalla natura della base e dell'acido rispettivo; fatto questo che trova la sua spiegazione nella teoria della dissociazione elettrolitica. Qualche anno fa si venne a conoscere, che la rotazione specifica delle soluzioni di certi zuccheri muta col tempo, diventando

ora minore, ora maggiore di quel che fosse in principio: questo fenomeno è noto adesso col nome di *multirotaazione* o *mutarotazione*, e, a quanto pare, è connesso con un'alterazione della configurazione delle molecole.

V'è un caso speciale di stereo-isomerismo, che differisce dall'isomerismo ottico e dall'isomerismo strutturale (dei quali soltanto ci siamo occupati finora): esso fu predetto da Van't Hoff nel suo libro *La Chimie dans l'espace*, pubblicato nel 1877, opera degna di menzione in quanto fu il primo serio tentativo fatto per affrontare il problema dell'aggruppamento spaziale delle molecole; problema intraveduto dal Wollaston, dal Berzelius e da tutti quei filosofi che primi accettarono la teoria atomica. La forma speciale di stereo-isomerismo a cui alludiamo, e che è stata più particolarmente studiata dal Wislicenus, vien distinta col nome d'*isomerismo geometrico*; nome forse non abbastanza descrittivo, perchè tutte in generale le forme d'isomerismo in realtà sono casi d'isomerismo geometrico. Esempi di tal genere si possono incontrare fra gli acidi isomeri esistenti allo stato di gliceridi in certi grassi, nell'acido cinnamico, nello stilbene e nei suoi derivati, ecc.

Tale isomerismo fu osservato per la prima volta negli *acidi maleico* e *fumarico* – acidi isomeri aventi la formola empirica  $C_2H_2(COOH)_2$ , ottenuti dalla distillazione dell'acido malico, ch'è l'acido caratteristico esistente nelle mele, nelle sorbe e in altri frutti e altre

sostanze vegetali. Questi acidi possono esser rappresentati mediante le seguenti formole spaziali



che non offrono asimmetria, nè quindi possibilità di attività ottica o di modificazioni enantiomorfe.

Nel caso dell'acido maleico, si vede che gli stessi gruppi (COOH od H) si trovano dalla stessa parte della molecola, o in altre parole, sono disposti simmetricamente in un piano: mentre nell'acido fumarico sono disposti diagonalmente, cioè in simmetria assiale. Gl'isomeri della prima specie vengon chiamati *malenoidi* o forme *cis*, quelli della seconda *fumaroidi* o forme *trans*.

Di regola le sostanze di tale natura si possono convertire più o meno facilmente l'una nell'altra; sono cioè suscettibili della cosiddetta *inversione geometrica*. Così l'acido fumarico si può facilmente trasformare in acido maleico mediante il riscaldamento; il cloruro di maleico poi si trasforma gradatamente in cloruro di fumarico alla temperatura ordinaria. L'inversione può altresì essere effettuata dalla luce solare, o da un particolare solvente, o dalla presenza di qualche sostanza che faccia da catalizzatore. L'isomerismo *cis* e *trans* s'incontra pure fra i composti ciclici, i terpeni

( $C_{10}H_{16}$ ), e lo presentano pure certi alcaloidi, per esempio, la cocaina.

Benchè la dottrina della stereochimica sia stata da principio enunciata per il solo carbonio, e per un certo tempo sia stata limitata soltanto a composti nei quali il carbonio è l'elemento nucleare, non v'è *a priori* alcun motivo di restringere in tal modo il fenomeno. Il Van't Hoff infatti, nel 1878 discusse la questione in rapporto ai composti dell'azoto. Derivati stereoisomeri dell'azoto vennero ottenuti per la prima volta da Vittorio Meyer e dai suoi allievi; dopo d'allora, la stereochimica dell'azoto s'è dimostrata un campo d'investigazione veramente fecondo, principalmente per opera di Goldschmidt, di Beckmann, di Hantzsch e Werner, di Le Bel, di Ladenburg, di Bamberger, di Kipping, di H. O. Jones, di Pope e d'altri. La stereochimica dell'azoto differisce da quella del carbonio, inquantochè la variabilità della valenza vi ha una parte di gran lunga maggiore, che non si sia finora osservato nella stereochimica del carbonio; la rappresentazione spaziale dell'atomo d'azoto trivalente differisce da quella dell'atomo pentavalente. Le Bel nel 1891 riuscì ad ottenere un enantiomorfo otticamente attivo dell'azoto, mediante l'applicazione del metodo biochimico del Pasteur. Composti otticamente attivi vennero in seguito preparati da Pope e Peachey, e da H. O. Jones. Pope e Peachey prepararono altresì dei composti otticamente attivi di zolfo, di selenio e di stagno; e Kipping ha ottenuto un composto asimmetrico del silicio.

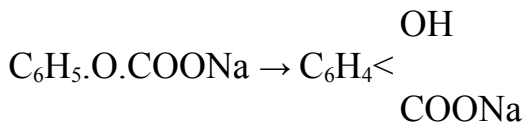
Nel 1863 Geuther e, indipendentemente da lui, Frankland e Duppa fecero conoscere l'esistenza dell'*etere acetilacetico*. Da Geuther questo composto fu denominato *acido etil-diacetico*:



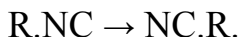
da Frankland e da Duppa fu considerato come *acido aceton-carbossilico*:  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Come indicano i rispettivi nomi, la differenza essenziale fra le due formole sta in questo: che la prima implica che l'etere abbia un carattere acido o idrossilico, dimostrato dai sali caratteristici ch'esso forma; la seconda, che esso contenga il gruppo CO, come sarebbe provato dal fatto che quel corpo produce acetone ed ha le reazioni solite dei chetoni. I tentativi fatti per stabilire la costituzione di questa sostanza suscitavano grandi controversie; e siccome si trovò che si prestava a molte reazioni, fu anche grande la quantità dei lavori a cui dette origine con discordi risultati. Alfine si dimostrò che ambedue le formole sono corrette: nel momento della reazione l'etere è talvolta ossidrilico, tal'altra chetonico, ossia, per adottare la terminologia di Brühl, esso presenta ora la forma *enol*, ora la forma *keto*. In seguito si trovò, che altre sostanze si comportano nello stesso modo. Nel 1885 la questione fu discussa da van Laar, che suggerì il termine *tautomerismo* (ταὐτό, lo stesso; μέρος, parte), per denotare che una stessa sostanza può avere diverse formole di struttura secondo le condizioni della reazione a cui prende parte, e in dipendenza delle migrazioni che certuni dei suoi atomi compiono in seno alla molecola.



Durante questi ultimi vent'anni s'è scoperto un gran numero d'esempi di tal genere; non solo fra le sostanze alifatiche, ma anche fra i composti ciclici ed eterociclici<sup>50</sup>. Presentemente sappiamo, che siffatti cambiamenti intermolecolari possono avvenire per la migrazione di uno qualunque degli elementi o gruppi esistenti nella molecola. Così, per limitarci solo ad esempi semplici e ben noti, la trasformazione del fenil-carbonato di sodio in salicilato di sodio, scoperta dal Kolbe, è dovuta alla migrazione d'un atomo d'idrogeno dal residuo benzenico C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> all'ossigeno, così:



La conversione dei nitrili in cianuri, mediante riscaldamento, è dovuta al trasferirsi del radicale alchilico R (v. nota pag. 252) dall'atomo d'azoto al carbonio:



I gruppi alchilici possono pure trasferirsi dall'ossigeno all'azoto; un radicale può staccarsi da un atomo di carbonio e migrare verso un atomo d'azoto; nei compo-

---

<sup>50</sup> Composti *omociclici* o *ciclici*, sono quelli contenenti un anello formato da atomi di carbonio (anello del benzene); *eterociclici* sono quelli aventi un anello composto di elementi diversi: p. es.: la *piridina*, liquido adoprato anche per vernici, in cui l'anello ha cinque atomi di carbonio e uno di azoto; *pirrolo* (il più importante di tutti, studiato dal Ciamician di Padova), nucleo a cinque atomi col quinto di azoto, ecc. (R. P.).

sti ciclici può avvenire il trasporto di radicali dalle catene laterali del nucleo, ecc.

Realmente il fenomeno è ora ritenuto così generale, che si sono sollevati dei gravi dubbi sull'uniformità dei risultati che s'ottengono, deducendo la formola di struttura d'una sostanza dallo studio dei prodotti della sua decomposizione, o dalla natura dei suoi derivati, data la facilità con cui può avvenire il tautomerismo. Il mutamento può esser prodotto da variazioni di temperatura, dal reagente stesso, dall'azione di un solvente, o dalla presenza di un catalizzatore; cioè d'una sostanza che *apparentemente* non prende parte al fenomeno. Per conseguenza viene ad esser considerevolmente diminuito il valore dei reagenti specifici, come guide per trovare la costituzione dei corpi; giacchè i risultati possono essere equivoci.

Per fortuna, la grande estensione che s'è data in questi ultimi anni all'applicazione dei metodi fisici ha notevolmente aumentato i mezzi adatti a procurarci un'intima conoscenza della struttura molecolare dei corpi. Le ricerche di Brühl sulla rifrazione e sulla dispersione, quelle di Perkin sulla rotazione magnetica, di Hentzsch sulla conduttività elettrica, di Lowry sulla solubilità, di Lowry e di E. F. Armstrong sull'attività ottica, di Knorr e Findlay sui punti di fusione, e infine quelle di Hartley, Dobbie, Lauder, Baly e Desch sugli spettri d'assorbimento, offrono tutte insieme preziosi ragguagli intorno al meccanismo del mutamento isomerico, basati su considerazioni dinamiche.

Lo spazio non ci permette di trattare più estesamente il soggetto della stereochemica, e ci costringe altresì a passar sotto silenzio certi fatti aventi attinenza con essa; come ad esempio i fenomeni della cosiddetta *resistenza sterica*, nome che allude alla resistenza che certi gruppi, o la particolare distribuzione di certi atomi nello spazio, oppongono al progredire od all'estendersi di una reazione, per esempio dell'idrolisi o della eterificazione, ecc. L'influenza che speciali gruppi esercitano sui cambiamenti chimici ritardandoli, è stata chiaramente stabilita; ma finora non è possibile su ciò alcuna teoria comprensiva, e finchè questa manca, la teoria dinamica della stereochemica non è completa.

È doveroso ricordare, come nel 1869 il Paternò facesse notare, che se pur esistevano tre isomeri corrispondenti al bromuro di metilene ( $C_2H_4Br_2$ ), si potevano spiegare, senza ammettere col Butlerow una differenza fra le quattro affinità del carbonio; ma supponendole "disposte nel senso dei quattro angoli del tetraedro regolare. Allora la prima modificazione avrebbe i due atomi o gruppi monovalenti qualsiasi connessi allo stesso atomo di carbonio; nelle due altre modificazioni, ciascuno dei due atomi sarebbe legato con un atomo di carbonio diverso; colla differenza, che in uno dei casi i due atomi di bromo sarebbero disposti simmetricamente, nell'altro no". (R..P.).

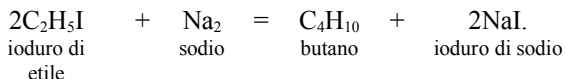
## CAPITOLO X.

**La sintesi organica. – La condensazione.****La sintesi dei prodotti vitali**

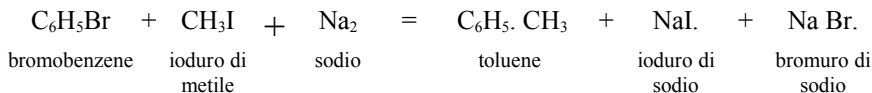
Nel suo più ampio senso, il termine "sintesi", usato nella chimica organica significa: la preparazione di composti del carbonio, sia coi loro elementi costitutivi, sia con gruppi di molecole di diversa costituzione. Vi fu un tempo in cui questo termine era limitato ai casi, nei quali il composto organico veniva preparato con materie inorganiche, o mediante composti che si potevano ottenere dai loro propri elementi; ma ora il suo significato venne grandemente esteso. Si è pur tentato d'indicare con termini speciali certe categorie di reazioni sintetiche; così, il caso speciale della formazione d'un composto organico per unione di due od anche più gruppi molecolari è ora frequentemente chiamato *condensazione*.

Se la chimica organica prese un così grande sviluppo, lo si deve alle scoperte, che di tempo in tempo s'andarono facendo di speciali reagenti e di speciali tipi di reazioni, che si dimostrarono suscettibili d'una estesa applicazione. Tale fu, per esempio, la scoperta fatta dal

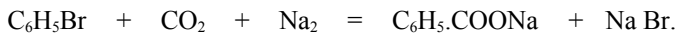
Frankland nel 1852 dello zincoetile,<sup>51</sup> primo dei composti organometallici, e tipo di una serie di sostanze di grande importanza teorica e di grande valore pratico a causa dei loro poteri di reazione. Esse hanno condotto alla sintesi delle paraffine, degli alcoli secondari e terziari e dei chetoni. Pochi anni dopo, A. Wurtz introdusse l'uso del sodio metallico come agente di condensazione, e dimostrò in tal modo come l'idrocarburo *butano* (gas che si trova nel petrolio greggio e nel catrame) si potesse ottenere dall'ioduro di etile;



R. Fittig nel 1863 fece uso dello stesso agente nell'effettuare la sintesi degli omologhi del benzene mediante l'azione di un ioduro sul bromobenzene;



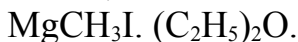
Nello stesso modo Kekulé, nel 1866, ottenne il benzoato di sodio mediante l'azione dell'anidride carbonica CO<sub>2</sub> sul bromobenzene:




---

<sup>51</sup> Liquido incolore, che fuma all'aria e facilmente s'incendia; per cui va maneggiata in atmosfera d'anidride carbonica. Sulla pelle produce bruciature dolorose, e si decompone violentemente nell'acqua. Ha la formola Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; ossia è costituito da un atomo di zinco e da due etili. (R. P.).

La facilità con cui si può adesso avere il magnesio, principalmente in grazia degli sforzi fatti da Sonstadt per perfezionarne la metallurgia, ha condotto a servirse-ne in luogo dello zinco, secondo il suggerimento dato dal Barbier nel 1899. Il composto di magnesio ora usato come reagente fu preparato da Grignard nel 1900, ed è noto sotto il suo nome; esso si ottiene mettendo a contatto del magnesio una soluzione eterea di un ioduro o bromuro alchilico; il metallo si discioglie, formando, nel caso dell'ioduro di metile,

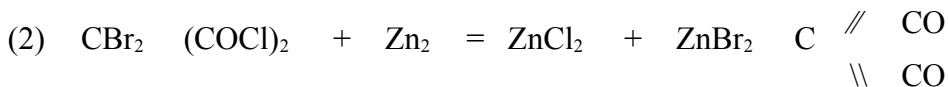
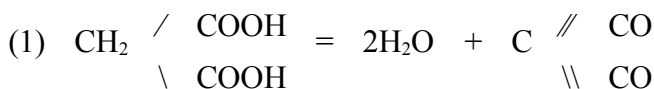


Il reagente di Grignard s'è dimostrato straordinariamente reattivo; per suo mezzo s'è ottenuto un gran numero di condensazioni – d'idrocarburi, di alcoli, d'aldeidi, d'acidi, di chetoni, di amidi, e di composti addizionali.

Altri apprezzati reagenti di condensazione sono l'etere acetilacetico, l'amalgama di sodio, la sodammide, l'etossido di sodio, il solfato di dimetile, il cloruro di zinco, il cloruro d'alluminio, la potassa caustica fusa, l'acido cloridrico, la fenilidrazina, il perossido d'idrogeno in presenza d'un sale ferroso (reagente di Fenton), l'ammoniaca e varie ammine. L'applicazione di questi reagenti ha condotto a scoprire una quantità di nuovi composti, il cui modo d'origine ha servito a chiarirne la costituzione.

La grande maggioranza delle sintesi organiche e specialmente quelle che si fondano sull'uso di materie inorganiche, consistono nel passare da gruppi molecolari più semplici a gruppi più complessi

mediante successivi processi di condensazione. Un esempio interessante del processo inverso, si ha nella produzione del *sottossido di carbonio* o *carbo-carbonile*  $C_3O_2$ , che s'ottiene da varii composti di malonile, ma più convenientemente si prepara disidratando con l'anidride fosforica l'acido malonico a pressione inferiore alla normale; oppure trattando con zinco una soluzione eterea di cloruro di dibromomalonile:



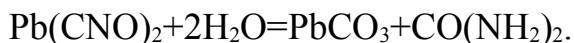
Il sottossido di carbonio è un liquido incolore, estremamente mobile, rifrangente, velenoso, di peso specifico 1,11 e di odore forte e caratteristico. Bolle a  $7^\circ$  e si solidifica a  $-107^\circ$ . È stabile solo a bassa temperatura; alla temperatura ordinaria si polimerizza in un solido rosso, che si discioglie nell'acqua formando una soluzione del colore dell'eosina. A  $100^\circ$  il cambiamento è quasi istantaneo. Il sottossido di carbonio è infiammabile e brucia con fiamma azzurra ma fumosa:  $C_3O_2 + 2O_2 = 3CO_2$ . Il suo basso punto di ebollizione, l'elevato valore della sua rifrazione e dispersione molecolare, la sua generale rassomiglianza coi carbonili metallici e coi chetoni, ecc., indicano che questo notevole ossido del carbonio è con tutta

probabilità l'anidride dell'acido malonico, nel quale infatti per azione dell'acqua si converte:  
 $C_3O_2 + 2H_2O = CH_2(COOH)_2$ .

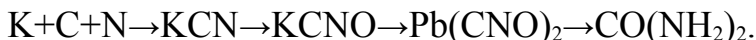
Per principio, e considerata come un'operazione chimica, la sintesi dei prodotti vitali non differisce affatto dalla sintesi di qualsiasi altro gruppo di composti organici; e lo speciale interesse, anzi lo stupore, destato una volta dalla preparazione artificiale di tali prodotti, s'è in gran parte dileguato. Già altrove abbiamo incidentalmente accennato alla produzione sintetica di alcune delle sostanze, che una volta si credeva si formassero solo negli animali e nelle piante, per effetto dei fenomeni vitali. Può esser tuttavia conveniente, che l'argomento della produzione artificiale di questi corpi venga da noi trattato in modo un po' più comprensivo e come suddivisione di questo capitolo sulla sintesi organica, perchè tale produzione costituisce una fase dello sviluppo della chimica, ed ha indubbiamente esercitato una profonda influenza sul pensiero scientifico e sulle dottrine filosofiche, e persino sulle teologiche. Durante questi ultimi cinquanta o sessant'anni, il chimico venne messo in grado di preparare i principii attivi o prodotti caratteristici di molti animali e piante. Egli ha preparato sostanze che prima si credeva che il solo processo vitale potesse formare, e sostanze che una volta eran credute formarsi, solo in seguito ai cambiamenti, che avvengono nella materia organizzata dopo la morte.



Dopo la scoperta di Wöhler, che inaugurò un'epoca nuova e di cui abbiamo già fatto cenno a pag. 174, l'*urea* venne preparata sinteticamente mediante molte reazioni; principalmente da Regnault e Natanson mediante l'azione dell'ammoniaca sul cloruro di carbonile, e da Basarow e Dexter partendo dal carbamato d'ammonio. Ambedue queste sostanze si possono ottenere, direttamente o indirettamente, dai rispettivi loro elementi. Si può altresì avere l'*urea* dall'idrolisi del cianato di piombo:



Ecco i passi successivi della produzione di essa da materie inorganiche con tal metodo (gli elementi potassio, carbonio, azoto, danno cianuro di potassio; questo, a contatto dell'aria, dà cianato potassio, ecc.):



All'*urea* sono associati come prodotti di metabolismo l'*acido urico*, la *xantina* e la *sarcina*. Il primo a trasformare artificialmente l'*urea* in acido urico fu Horbaczewski; e Behrend e Roosen fecero la sintesi di tale acido. Strettamente affini per composizione chimica a queste sostanze sono la *teobromina* e la *caffeina*; che sono i principii caratteristici, la prima del cacao (frutto della *theobroma cacao*), la seconda del caffè, del thé, del mate (foglie dell'*ilex paraguayensis*), del "guarana" che s'ottiene dai semi della *paullinia sorbilis*, pianta dell'America del Sud e della noce di kola dell'Africa Centrale. Nel 1860 Strecker scaldò la *teobromina* con

ioduro metilico ed ebbe la caffeina; ed Emilio Fischer con mezzi consimili trasformò la xantina in teobromina. In seguito anche la xantina venne da lui preparata artificialmente. La caffeina si può adesso ottenere dai suoi elementi, mediante una serie di trasformazioni, che furono opera di diversi chimici, cioè:

1. Carbonio e ossigeno danno ossido di carbonio. – *Priestley, Cruickshank.*

2. Ossido di carbonio e cloro (mescolati a volumi uguali) danno cloruro di carbonile (o fosgèno,  $\text{COCl}_2$ ) – *J. Davy.*

3. Cloruro di carbonile e ammoniaca secca danno urea ( $\text{COCl}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ). – *Natanson.*

4. L'urea dà l'acido urico ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ ). – *Horbaczewski; Behrend e Roosen.*

5. L'acido urico dà la xantina. – *E. Fischer.*

6. La xantina dà la teobromina. – *Strecker.*

7. La teobromina dà la caffeina. – *E. Fischer.*

La teobromina sintetica si prepara oggidì su vasta scala, e combinata ad acetato di sodio è stata introdotta in medicina come diuretico, col nome di *agurina*. La caffeina sintetica viene anch'essa preparata in grande dall'acido urico mediante le metilxantine. La stretta parentela della xantina coll'acido urico è di grande importanza fisiologica; perchè non v'è quasi dubbio, che nell'organismo le basi xantiniche sono le principali sorgenti dell'acido urico.

In relazione a ciò possiamo accennare al gran numero di prodotti organici sintetici, che sono stati introdotti in

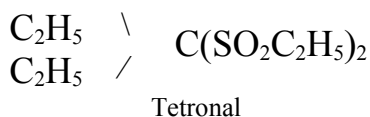
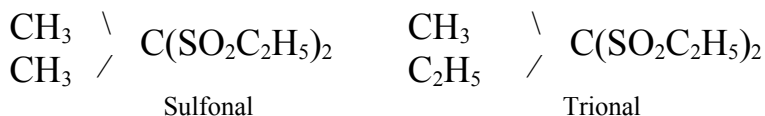
medicina durante questi ultimi anni. Le ricerche sulla costituzione degli alcaloidi hanno, in molti casi, servito a mostrare a qual particolare aggruppamento molecolare sia principalmente dovuta l'azione fisiologica di queste droghe; e ciò ha condotto a preparare delle sostanze contenenti tali gruppi, ma non necessariamente esistenti in natura. Fra esse possiamo menzionare l'*antipirina*, ch'è un derivato del gruppo del pirazolo, scoperto da Knorr nel 1883; nel 1899 se ne produssero oltre a 17000 chilogrammi, del valore approssimativo di 875000 lire. Essa è un *fenil-dimetil-pirazolone*.

L'acetanilide  $C_6H_5NH.COCH_3$ , un derivato dell'anilina, fu scoperta da Gerhardt nel 1853. La *fenacetina* è un derivato del *para*-aminofenolo:

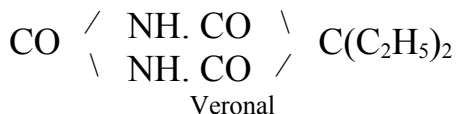


In questi ultimi anni s'è introdotto a varie riprese in medicina un numero straordinario di soporiferi sintetici; per esempio l'*idrato di cloralio*, il *veronal*, il *sulfonal*, il *trional*, il *tetronal*, ecc.

Le ultime tre sostanze menzionate sono strettamente affini, come si può vedere dalle formole seguenti:



Il sulfonal si prepara mediante l'ossidazione d'una sostanza che s'ottiene dalla combinazione dell'acetone coll'etilmercaptano. Il *veronal* è un composto etilico dell'acido barbiturico, che s'ottiene mediante la condensazione dell'urea e del cloruro di dietil-malonile:



S'è tentato di riferire l'azione fisiologica degli anestetici locali a particolari gruppi esistenti nella loro struttura, come ad esempio, s'è fatto per la cocaina; e ciò ha condotto ad introdurre in medicina sostanze come gli *ortoformi*, la *nirvaina*, la *stovaina*, l'*alipina*, la *novocaina* e l'*adrenalina*. Quest'ultima, usata insieme con la cocaina, s'è dimostrata molto preziosa per la produzione della cosiddetta *anestesia lombare*; per cui si possono rendere affatto insensibili al dolore estese porzioni della metà inferiore del corpo.

Lo studio dei mutamenti, che avvengono nelle sostanze albuminoidi d'origine animale, in seguito alla putrefazione in esse provocata dall'attività di certi microrganismi, ha rivelato l'esistenza d'un buon numero di composti azotati basici, parecchi dei quali in alto grado venefici. Essi vennero indicati dal Selmi col nome generico di *ptomaine* (πτῶμα, cadavere). Il Brieger trovò che il bacillo tifoide produceva una sostanza venefica, la *tifotossina*, e il bacillo del tetano un corpo basico di grande tossicità, la *tetanina*. Non tutte però le ptomaine sono velenose; alcune di esse erano già note

da un certo tempo, per es., la *colina* (χυλή, bile), scoperta in origine da Strecker nella bile, nel cervello, nel tuorlo d'uovo, ed ora trovata anche fra i prodotti della putrefazione della carne e del pesce; il primo a prepararla sinteticamente fu Wurtz. La neurina (νεύρον, nervo) è un derivato della sostanza cerebrale, ed è affine alla colina, nella quale facilmente si trasforma; però ne differisce per esser molto venefica. È stata preparata per sintesi da Hofmann e dal Baeyer. Un altro dei cosiddetti alcaloidi cadaverici, la *cadaverina*, venne preparato sinteticamente da Ladenburg.

Schmiedeberg e Kopp isolarono il principio venefico del fungo *agaricus muscarius* e lo chiamarono *muscarina*; esso si trova con la colina (da cui si può agevolmente ottenerlo) fra i prodotti della putrefazione della carne, come pure in molti funghi.

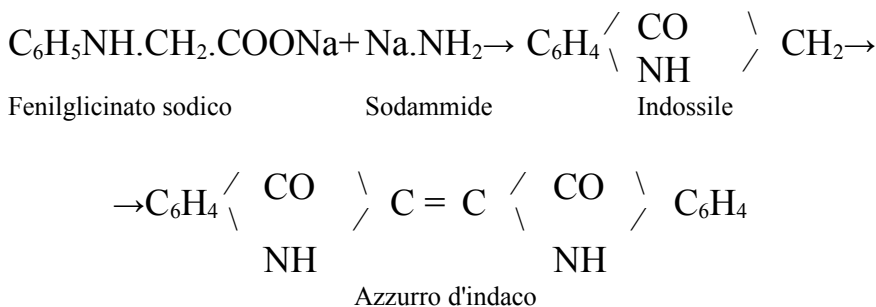
Della sintesi degli alcaloidi *conina*, *atropina*, *cocaina*, *piperina* e *nicotina* s'è già parlato (pag. 273), e così pure di quella della *vanillina*, ch'è il principio aromatico dei baccelli fermentati e disseccati di certe orchidee; della *cumarina*, principio odoroso della stellina odorosa (*asperula odorata*) e della fava tonka; dell'*acido salicilico*, dell'*olio essenziale di gaultiera procumbens* (wintergreen), dell'*olio di mostarda*, dell'*olio di mandorle amare* e della *canfora*. Gli *acidi acetico*, *succinico*, *tartarico* e *citrico* sono pure stati ottenuti artificialmente.

Nessuna delle sintesi fatta in questi ultimi anni ha destato più largo interesse di quella dell'*alizarina*,

eseguita per la prima volta da Graebe e Liebermann nel 1868. Sia William Perkin in Inghilterra ed il Caro in Germania ne intrapresero con successo la fabbricazione industriale, rivoluzionando addirittura una delle principali industrie, e rovinando totalmente la coltura della robbia in Francia, in Olanda, in Italia ed in Turchia. Per fabbricare l'alizarina si tratta l'antrachinone (avuto ossidando l'antracene) con acido solforico; e si fonde il prodotto con alcali e clorato potassico.

I notevoli risultati industriali, che seguirono alla sintesi di questo prodotto della robbia, condussero naturalmente a tentativi per ottenere in modo artificiale altri importanti colori vegetali; soprattutto l'*indaco*. La produzione sintetica dell'*indaco* fu il risultato degli studi di molti chimici, principalmente di Baeyer, dell'Heumann ed Heymann; e questa sostanza viene ora preparata industrialmente. Il punto di partenza è la *naftalina*, che s'ottiene dal catrame di carbon fossile; essa viene convertita in *acido ftalico*, che alla sua volta vien trasformato in *ftalimmide*; questa vien mutata in *acido antranilico*, che mediante trattamento con acido monocloracetico si cambia in acido *fenilglicin-orto-carbonico*. Quest'ultimo, fuso con potassa caustica, produce *acido indossilico*, che vien trasformato in *indossile*, e poscia in *indaco*.

Un altro metodo è quello di trattare con sodammide il fenilglicinato sodico, con che s'ottiene subito l'*indossile*, e questo per condensazione forma *azzurro d'indaco*:



L'acido fenilglicinico s'ottiene mediante l'azione dell'acido monocloracetico sull'anilina; la quale a sua volta si ricava dal nitrobenzene, ch'è un derivato del benzene. Ma il benzene si può preparare per sintesi mediante condensazione dell'acetilene, composto che si ottiene anche dall'unione diretta del carbonio e dell'idrogeno ad alta temperatura; dunque è teoricamente possibile preparare l'azzurro d'indaco adoperando soltanto materie inorganiche.

L'azzurro d'indaco fu introdotto in commercio nel 1897, e ne risultò una immediata diminuzione del prezzo e della produzione della varietà naturale; tanto che oggi la produzione dell'indaco del Bengala è discesa di più del 50%. Nel 1902 la quantità del prodotto naturale probabilmente non superò i tre milioni di chilogrammi, mentre la produzione dell'indaco sintetico fu di più di cinque milioni. Prima dell'introduzione della varietà artificiale, il prezzo dell'azzurro d'indaco puro oscillava tra i venti e i venticinque franchi al kg; alla fine del 1905 esso era disceso ai nove o dieci franchi. Dobbiam pure far menzione del *rosso di tioindaco*, e dei

derivati del *tionaftene*, parecchi dei quali prometton d'essere importanti materie coloranti. In questi ultimi anni le cosiddette *materie coloranti solforate* hanno acquistato un'importanza considerevole. Lo spazio non ci consente una trattazione più diffusa dello sviluppo preso dalla fabbricazione delle materie coloranti organiche artificiali; industria nata in Inghilterra, e che ora fiorisce principalmente in Germania. La sua importanza è dimostrata dall'odierno valore della produzione annuale, che ascende a non meno di milioni 312,5 di lire; dal richiedere l'opera di stuoli d'esperti chimici e il lavoro di molte migliaia d'operai.

Parecchi tra i fatti più notevoli della moderna chimica sintetica si possono trovare negli studi di Emilio Fischer sugli *zuccheri* e sulle *proteine*. Benchè da molto tempo gli zuccheri siano stati classificati fra i prodotti più caratteristici della vita delle piante, e fin dall'antichità siano usati come alimento e come fonti di produzione d'alcole, tuttavia fino a questi ultimi giorni si seppe relativamente assai poco intorno alla lor reale natura ed alle mutue lor relazioni; malgrado i numerosi tentativi fatti allo scopo di chiarirne la costituzione. Ora, gran parte del mistero che avvolgeva la loro storia chimica è stato svelato: non solo s'è riusciti a stabilire la struttura molecolare dei più importanti zuccheri esistenti in natura, ma s'è anche preparato un gran numero di membri finora ignoti dei varii gruppi della grande famiglia a cui essi appartengono. La prima conoscenza dell'intima costituzione di questi corpi data, si può dire,



dalle ricerche fatte dal Kiliani, circa 25 anni or sono. Nel 1887 Fischer eseguì la sintesi d'una forma di fruttosio (zucchero di frutta) e, subito dopo, quella del destro-glucosio ordinario (zucchero d'uva) e del suo enantiomorfo il levo-glucosio, nonchè delle due forme otticamente attive dello zucchero di frutta naturale. In seguito si esaminarono altri zuccheri, come l'arabinosio, lo xilosio, il fucosio, il mannosio, il sorbosio, lo zucchero di canna, il maltosio, il lattosio, ecc., e gli zuccheri esistenti in forma di glucosidi; si definirono le loro relazioni stereochimiche, e si idearono metodi per produrli sinteticamente. Per incidenza si studiò pure il loro comportamento rispetto agli enzimi, e si stabilì la notevole azione selettiva di questi fermenti sui vari gruppi (azione che pare dovuta a differenze di configurazione), gettando così molta luce sul meccanismo dell'azione degli enzimi e sulla teoria generale della fermentazione.

Gli studi fatti dal Fischer sulle proteine formano un nuovo capitolo della biochimica. Questi corpi sono da lungo tempo classificati fra i più importanti prodotti vitali, in quanto entrano nella composizione dei tessuti e delle secrezioni animali e sono costituenti essenziali del protoplasma; ma sono tuttavia fra le sostanze meno conosciute dal chimico, perchè difficili ad isolare, a causa della stretta rassomiglianza che offrono tra loro e della mancanza di sicure caratteristiche individuali. Pochissime proteine sono state ottenute in una forma, in cui fosse possibile stabilirne l'identità. L'ossi-

*emoglobina* venne isolata molti anni or sono; ma le proteine dell'albumina del siero e dell'albumina dell'uovo, solo recentemente furono ottenute in forma cristallina definita.

Tutte le proteine, anche quelle più semplici, sono molto complesse, e a quanto sembra hanno altissimi pesi molecolari. Sembra, per esempio, che l'emoglobina abbia approssimativamente la formola  $C_{158}H_{123}N_{195}O_{218}FeS_3$ , con un peso molecolare minimo 16600; anzi, si hanno prove sperimentali per ritenere che esso deve ancora essere notevolmente più alto.

I principali indizi riguardo alla natura di queste sostanze vennero forniti dallo studio sistematico della loro idrolisi, prodotta mediante reagenti o mediante l'azione di enzimi; si trovò che nell'idrolisi esse si scindono in proteosi, in peptoni, e in svariatissimi amino acidi, di parecchi dei quali si ottenne la sintesi. Fra le proteine di costituzione più semplice abbiamo le *protamine*, che si trovano negli spermatozoi dei pesci; sono sostanze basiche, specialmente ricche d'azoto, che formano sali col cloruro di platino e con certi ossidi metallici. Il membro meglio studiato di questo gruppo è la *salmina*, che s'ottiene dai testicoli del salmone; i prodotti della sua idrolisi vennero assai bene accertati, e dal loro rapporto quantitativo si desume che questa sostanza deve avere almeno il peso molecolare 2045, corrispondente alla formola  $C_{81}H_{155}N_{45}O_{18}$ . Molte delle albumine e delle globuline – proteine coagulabili contenute nei tessuti animali – sono state isolate in

forma più o meno definita; e s'è trovato che alcune di esse producono sostanze affini agl'idrati di carbonio. S'è trovato che la *tireoglobulina*, cioè la globulina della ghiandola tiroide, contiene dell'iodio, il quale sembra essere il componente normale di un principio immediato ben definito di essa e che può essere isolato. L'efficacia della globulina nella cura del cretinismo è forse connessa alla presenza di questo elemento. In questi ultimi anni s'è pure lavorato molto sulle albumine vegetali; alcune di esse, come l'*edestina* del seme di canapa e la *zeina* del granturco, si ottennero in forma definita.

I limiti di quest'opera ci vietano d'entrare in maggiori particolari intorno a questo soggetto; che è uno dei più interessanti e nel tempo stesso uno dei più oscuri domini della chimica, e che finora era stato coltivato solo in modo piuttosto intermittente e parziale. Ma ora che se n'occupano chimici pieni d'esperienza e di risorse, armati di tutti i metodi moderni, esso produrrà certo, e ben presto, una ricca messe di fatti, preziosi in egual modo pel fisiologo e pel medico.

Non si può ragionevolmente mettere in dubbio, che i processi chimici della vita organica siano essenzialmente simili a quelli del laboratorio. La dottrina che alla formazione dei prodotti vitali presieda una speciale "forza vitale" non trova appoggio negl'insegnamenti della scienza moderna, ed anzi n'è contraddetta. Ma sappiamo ben poco intorno ai veri agenti che concorrono all'elaborazione e trasformazione dei prodotti chimici nell'orga-

nismo vivente. Dall'aver messo insieme dei prodotti di tal genere con processi di laboratorio – anche fra loro dissimili – non segue, che fra questi processi ve ne sia uno, almeno, identico a quello che realmente si compie in natura. Per esempio, non s'è riusciti ad imitare la produzione di sostanze mediante l'azione della luce, come avviene nelle piante. Molti prodotti vegetali sono dovuti all'azione di fermenti non organizzati – i cosiddetti enzimi – nessuno dei quali potè finora esser preparato dal chimico.

Nell'organismo vivente si compiono senza dubbio processi affini alla condensazione; ma con mezzi affatto diversi da quelli che il chimico oggidì conosce. Fra le condensazioni di laboratorio molte s'ottengono a temperature relativamente elevate, altre a pressioni considerevoli; ossia, in condizioni del tutto diverse da quelle dominanti nell'organismo.

La ragione dell'ultimo fatto a cui accenna il nostro autore è abbastanza semplice: nella vita, che va in fretta, si ha bisogno di far presto, e perciò nelle reazioni di laboratorio si impiegano energie ad alto potenziale, in vista appunto della rapidità dei risultati da ottenere. Appena ora s'inizia, in modo sistematico, lo studio delle lente reazioni che la luce provoca nei composti organici, come fanno da parecchi anni i nostri Ciamician e Silber, seguiti di recente da Paternò e da altri.

Molte reazioni, esclusivamente dovute alla luce, sono state individuate, ed anche è stato trovato che la luce favorisce il decorrer di un processo chimico in una certa direzione e non in dire-

zione contraria; p. es.: alla luce avviene il passaggio di chinone addizionato di alcole in idrochinone e aldeide (o chetone) e non avviene il passaggio inverso. La luce effettua delle polimerizzazioni, come dal bromoacetilene al tribromobenzene; il passaggio di un isomero stereochimico all'altro, ad es.: dall'acido maleico al fumarico (pag. 281), dall'acido angelico al tiglico, ecc.

È molto probabile che lo studio di queste lente reazioni getti nuova luce sull'enigmatico problema del vitalismo. La posizione dei vitalisti è divenuta sempre più delicata, ma le loro argomentazioni si sono fatte sempre più sottili; a voler essere imparziali è doveroso riconoscere, che possediamo, in favore della teoria contraria, soltanto una induzione, per quanto essa sia una potente induzione, fondata sull'immenso progresso fatto dopo la sintesi dell'urea fino ad oggi, e che mentre le teorie che riducono i fenomeni vitali ad una dipendenza, sebbene ancora ignorata, dalle forze fisico-chimiche, giovano al progresso della scienza in quanto stimolano a ricerche in qualsivoglia direzione, l'ammettere che certi fenomeni avvengono esclusivamente per l'azione dei corpi viventi, esclude *a priori* l'utilità di studi rivolti a collegare quei fenomeni alle energie agenti nel mondo inorganico.

La questione sarebbe risolta in modo definitivo se i chimici riuscissero ad ottenere, mediante reazioni che potessero aver luogo *anche causalmente*, dei prodotti organici otticamente attivi. Difatti, mentre non si possono ammettere limiti, oramai, alla possibilità di ottenere tutti i composti organici mediante sintesi diretta dalle sostanze inorganiche, quelli che si ottengono sono sempre inattivi, e solamente in pochi e dubbiosi casi si sarebbero ottenuti dei composti attivi. È però da notare, che mentre il Pasteur nel 1860 sosteneva essere questa differenza la caratteristica dei prodotti elaborati dalla vita, nel 1884 affermava che non si produce nel laboratorio l'attività ottica, perchè il chimico adopra forze simmetriche, mentre la vita è dissimmetrica, anzi *tutto l'universo è dissimmetrico*. Se non erro, con queste parole anche il Pasteur

non faceva più alcuna distinzione tra i fenomeni vitali e il rimanente del cosmo.

Dobbiamo ora dare qualche notizia sopra un illustre chimico italiano, lo scopritore delle ptomaine, ricordato dal nostro autore a pag. 292.

Francesco Selmi nacque a Vignola di Modena il 7 aprile 1817 e vi morì il 13 agosto 1881. Insegnante al liceo di Reggio Emilia, fu condannato a morte dal Duca di Modena, Francesco V, per aver preso parte ai moti rivoluzionari. Riparò a Torino e fu deputato e rettore dell'Università di Modena nel 1859. Solamente nel 1867 poté tornare ai suoi studi prediletti, come professore di chimica farmaceutica e di tossicologia all'Università di Bologna.

Dei suoi numerosi lavori i più importanti sono quelli sulle ptomaine e gli altri sui colloidi. Nel 1872 egli scoprì l'esistenza di sostanze basiche, che si svolgono nei tessuti animali morti o viventi, per fermentazione o putrefazione, che presentano tutte le reazioni degli alcaloidi, e che egli chiamò *ptomaine*.

L'importanza della sua scoperta non sfuggirà a nessuno, quando si pensi "che ogni sostanza alcaloidea, tossica, estratta coi metodi classici, in una perizia medico-legale, era sino al 1872 considerata come stata introdotta nel corpo, criminosamente, durante la vita". (Gautier: *C. R.* t. 94, pag. 1119).

Pubblicata la sua memoria, molti chimici stranieri cercarono di ricordare osservazioni loro di nessun valore, per contestare al Selmi il merito, riconosciuto poi in Francia e in Germania. Il Selmi studiò le varie condizioni di formazione delle ptomaine; dimostrò che molte di esse si formavano contemporaneamente, e si potevano estrarre con solventi diversi; ne stabilì l'importanza tossicologica e legale nei casi di accuse indiziarie (come avvenne in un processo rimasto famoso), l'importanza medica (è suo il moderno principio dell'autointossicazione), e insieme col Pesci studiò come ne varia la reazione col periodo della putrefazione.

Sulle sue tracce lavorarono molti chimici e fisiologi; fra i quali, in Italia, Guareschi e Mosso, che trovarono la

*trimetilamina*  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , nella materia cerebrale putrefatta, una base piridica  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ , dalla fibrina putrefatta da 5 mesi; in quella putrefatta da 9 mesi, Guareschi trovò la base  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ , e poi Lussana, Spica, Paternò, Albertoni, ecc.

Il Selmi dimostrò anche, che le urine emesse in malattie infettive contengono ptomaine caratteristiche.

È nota l'importanza fisico-chimica e terapeutica che ha oggi assunto lo studio del così detto *stato colloidale*, ossia di soluzioni costituite da granuli estremamente piccoli, dell'ordine di mm. 0,00001 sospesi in un liquido. Il Selmi iniziò lo studio di siffatti corpi che chiamò *soluzioni apparenti* (o pseudo soluzioni), e dimostrò, che nella loro formazione non si hanno variazioni di volume, nè di temperatura; che le sostanze così sospese entro il liquido possono precipitare agglomerandosi in fiocchi, e che alcuni possono imbeversi di liquido. Egli riconobbe che certi colloidali precipitano per l'aggiunta di sostanze saline, le quali rimangono come imprigionate entro il colloide, nè possono esser asportate anche mediante lunghi e ripetuti lavaggi. Soluzioni apparenti sono anche molti liquidi di origine animale, ecc. ecc. Questa e molte altre verità, riconosciute oggi dalla scienza, furono affermate dapprima dal Selmi. Osservazioni del Selmi tendono a dimostrare, che il così detto *moto browniano* (cioè il movimento oscillatorio o di danza, che presentano i granuli dei colloidali, o anche sottilissime particelle sospese entro un liquido), dipendono dai moti molecolari del liquido stesso (Vedi Guareschi: *Chemiker Zeitung*, 1910). Su quest'ultimo argomento, sviluppato ora dal prof. Perrin, è pur da ricordare come Giov. Cantoni affermasse (1868), che quei movimenti, variabili colla temperatura, colle pressioni interne, risultano dalla differenza fra la velocità molecolare del liquido e quella del solido.

Si deve al Selmi la pubblicazione della prima grande *Enciclopedia di Chimica Italiana*, a cui seguì un *Supplemento*, continuato poi annualmente dal prof. Guareschi. (R. P.).

## CAPITOLO XI.

**Lo sviluppo della chimica fisica dopo il 1850**

La chimica e la fisica sono l'una complemento dell'altra; e il campo di ricerche nel quale esse vicendevolmente si sovrappongono è noto col nome di *chimica fisica*. Gl'inizi di questa scienza furon quasi contemporanei a quelli della chimica stessa; ma il suo principale sviluppo è avvenuto solo durante quest'ultimo venticinquennio. A certi suoi tratti essenziali abbiamo già accennato nel far la storia dei principii fondamentali della chimica, delle leggi e delle teorie sulla costituzione dei gas, e nel trattare dei rapporti fra il loro volume, la temperatura e la pressione, e delle condizioni necessarie alla loro liquefazione.

Riguardo ai volumi molecolari dei gas s'è dimostrato che s'ottengono rapporti semplici, allorchè quantità corrispondenti ai rispettivi pesi molecolari vengono confrontate in condizioni identiche di temperatura e di pressione; vale a dire in circostanze in cui il confronto è basato sopra numeri uguali di molecole. L'investigazione dei volumi molecolari dei liquidi è complicata dal fatto, che non si sa con certezza quali siano in questo caso le condizioni valide di confronto. L'ipotesi di Ermanno Kopp, che fosse una buona



condizione di confronto la temperatura a cui le pressioni dei vapori dei liquidi sono uguali alla pressione atmosferica media, era giustificata dall'essere i punti d'ebollizione dei liquidi approssimativamente uguali ai due terzi delle rispettive temperature critiche. Le sue conclusioni sono state confermate ed estese da Lossen, Thorpe e Schiff. S'è dimostrato, che il volume molecolare d'un liquido – cioè il quoziente ottenuto, dividendo per la sua densità relativa alla temperatura d'ebollizione il suo peso molecolare – è in sostanza una funzione addittiva, modificata della costituzione. Così s'ottennero valori definiti per molti elementi, mediante il confronto di più composti omologhi o similmente costituiti; in certi casi questi valori furon trovati quasi identici a quelli ottenuti operando sugli elementi non combinati.

Molta luce s'è fatta in quest'ultimo ventennio sulla natura delle *soluzioni*. Soluzione, nel suo senso più largo, vuol dire mescolanza omogenea di due o più sostanze; così i gas che non esercitano l'uno sull'altro alcun'azione chimica sono reciprocamente solubili; gas, liquidi e solidi possono esser solubili in certi liquidi; e infine certi solidi possono esser solubili in altri solidi, formando le cosiddette *soluzioni solide*. La mutua solubilità dei gas venne studiata da Dalton; egli enunciò la *legge delle pressioni parziali*, la quale afferma che la pressione totale di un miscuglio di gas è uguale alla somma delle pressioni esercitate dai singoli componenti. Necessariamente questa legge, al pari di tutte le altre

leggi dei gas, non s'avvera in condizioni ordinarie con assoluta esattezza; ma i risultati soddisfano tanto meglio la legge, quanto più i gas sono rarefatti. Van't Hoff fece rilevare, che le vere pressioni parziali dei componenti d'un miscuglio gassoso potevano essere accertate sperimentalmente, servendosi d'una membrana capace di effettuarne la separazione. Basandosi su questo principio, il Ramsay misurò le pressioni parziali d'un miscuglio d'idrogeno e azoto, chiuso in un recipiente di palladio comunicante con un manometro. Elevando sufficientemente la temperatura, si fa diventare il palladio permeabile all'idrogeno, ma non all'azoto. Le condizioni che influiscono sulla solubilità dei gas nei liquidi vennero studiate sperimentalmente da Dalton ed Henry; e la legge, nota sotto il nome di quest'ultimo, afferma che il volume di un gas disciolto da un dato volume d'un liquido, col quale non eserciti azione chimica, è indipendente dalla pressione; ossia, che la densità, o concentrazione, del gas in soluzione è proporzionale a quella del gas sovrastante al liquido. I gas sono disciolti dai liquidi in quantità molto differenti; ma nulla di definito si sa riguardo alla relazione esistente fra la natura del gas e la sua solubilità, benchè qualche larga generalizzazione sia possibile. Così i gas neutri – come l'idrogeno e l'azoto – sono pochissimo solubili; mentre i gas acidi o basici, come gli aloidi dell'idrogeno, l'ammoniaca, ecc., sono grandemente solubili. Come ha osservato il Graham, i gas facilmente liquefacibili sono anche assai solubili.

Poco si conosce sulle condizioni della solubilità dei liquidi nei liquidi. Certi liquidi sono perfettamente miscibili, altri solo parzialmente; sembra che la temperatura e la pressione influiscano sulle proporzioni in cui i componenti formano una miscela omogenea. Più estese sono invece le nostre conoscenze intorno alla solubilità dei solidi nei liquidi, ed esiste su quest'argomento una copiosa letteratura, principalmente riguardo alla solubilità dei solidi nell'acqua. La solubilità di un solido dipende dalla temperatura del solvente, e di regola cresce con questa fino a che non si sia disciolta una determinata quantità del solido; allora si dice che la soluzione è *satura*. Se si raffredda lentamente una soluzione ben satura fino ad una determinata temperatura, si osserva spesso che rimane disciolta una quantità di solido maggiore di quella ch'è normale a tal temperatura; allora si dice che la soluzione è *soprassatura*. Aggiungendo a una soluzione siffatta un po' del solido, esso fa precipitare tutto l'eccesso del *soluto*. Per certe sostanze l'aumento della temperatura sembra far diminuire la solubilità nell'acqua; in quasi tutti i casi di tal genere la differenza di solubilità è dovuta a differenze d'idratazione del *soluto*.

I fenomeni delle soluzioni solide sono stati meno perfettamente studiati; ma i fatti sembran dimostrare, che in generale queste soluzioni tendono ad obbedire alle leggi regolanti la soluzione dei liquidi nei liquidi. Le leghe possono considerarsi come soluzioni solide; e

Roberts-Austen ha dimostrato, che i metalli sono capaci d'intradiffusione, al pari dei liquidi e dei gas.

La questione generale della soluzione assunse un grande sviluppo nel 1885 per opera del Van't Hoff, il quale considerò in special modo il caso delle soluzioni diluite. La più semplice espressione delle leggi dei gas, si ha quando questi sono rarefatti a un grado tale che le loro molecole non esercitino più alcun'influenza sensibile l'una sull'altra. Il caso delle soluzioni diluite è analogo; se il soluto vi esiste solo in piccolissima quantità, la mutua influenza delle sue molecole è praticamente trascurabile, e in tali condizioni esso obbedisce alle leggi che finora si credettero applicabili soltanto alla materia allo stato gasoso.

Sarà opportuno spiegare come sia stato riconosciuto questo fatto fondamentale. Da lungo tempo era noto ai fisiologi, che certe membrane sono *semi-permeabili*; cioè si lasciano attraversare da certi liquidi e sostanze in soluzione, ad esclusione di altri. Questo fenomeno si chiama *osmosi*, ed ha una grande importanza biologica; i primi a studiarlo furono i cultori della fisiologia vegetale, principalmente Traube e Pfeffer. Molte di tali membrane semi-permeabili si possono ottenere artificialmente; s'è trovato però che meglio conviene quella formata da ferrocianuro di rame, depositato entro le pareti d'un vaso poroso.

Se un vaso così preparato viene riempito con una soluzione di zucchero e poi messo in un altro recipiente contenente dell'acqua, questa passa attraverso la

membrana, ma lo zucchero non può passare: per esso la membrana è impermeabile. Si stabilisce per conseguenza nell'interno del vaso poroso una pressione, detta *pressione osmotica*, la quale può esser misurata con mezzi adatti. Essa è qualche volta molto grande; così, mentre una soluzione di zucchero all'1% può esercitare (a 6° 8) una pressione di 0,664 atmosfere, la pressione di una soluzione di nitrato di potassio pure all'1%, può elevarsi, alla stessa temperatura, fino a 2,4 atmosfere.

Il Pfeffer determinò il rapporto fra le pressioni osmotiche e la concentrazione delle soluzioni, misurando le pressioni in centimetri di mercurio con un manometro attaccato al vaso poroso ben chiuso. Per lo zucchero egli ottenne i seguenti risultati:

Percentuale di concentrazione (C)	Pressione in cm. di mercurio (P)	P/C
1	53,5	53,5
2	101,6	50,8
4	208,2	52,1
6	307,5	51,3

Da questi numeri si vede, che il rapporto P/C è quasi costante, cioè che la *pressione osmotica è in ragione diretta della concentrazione*. S'è trovato inoltre, che la pressione osmotica, esercitata da una soluzione a concentrazione costante, cresce col crescere della temperatura.

Il primo a riconoscere l'importanza di queste osservazioni, per la teoria generale della soluzione, fu il

Van't Hoff, che considerò la pressione osmotica come analoga alla pressione dei gas. Poichè per una qualsiasi sostanza data  $P/C$  è costante, e poichè per un dato peso del soluto la concentrazione è inversamente proporzionale al volume della soluzione, otteniamo un'equazione analoga a quella della legge di Boyle:  $PV=\text{costante}$ . Van't Hoff trovò pure, che la *pressione osmotica è proporzionale alla temperatura assoluta*, come la pressione dei gas. Da questi risultati, congiunti all'ipotesi di Avogadro, segue che *la pressione osmotica esercitata da una qualsiasi sostanza in soluzione è uguale a quella ch'essa eserciterebbe, se esistesse allo stato di gas nel medesimo volume ch'è occupato dalla soluzione; purchè la soluzione sia così diluita, che il volume occupato dal soluto sia trascurabile in confronto a quello occupato dal solvente*. Un'altra conseguenza importante è, che *più soluti, disciolti in uguali volumi d'uno stesso solvente in quantità proporzionali ai lor rispettivi pesi molecolari, esercitano la stessa pressione osmotica*. Tali soluzioni son dette *isosmotiche* o *isotoniche*. Con un ragionamento termodinamico si può dimostrare, che per una soluzione l'abbassamento della pressione del vapore e del punto di solidificazione è proporzionale alla sua pressione osmotica. Abbiamo già accennato altrove (pag. 223) all'importanza, che questo rapporto ha per la determinazione del peso molecolare d'una sostanza solubile.

Da certe determinazioni degli abbassamenti molecolari dei punti di solidificazione, eseguite dal Raoult e da altri, risultò che alcune sostanze esercitavano soltanto la metà circa della pressione osmotica calcolata in base alle loro formole note; mentre per altre invece la pressione osmotica aveva un valore anormale. La spiegazione di quest'ultima anomalia fu data nel 1887 da Svante Arrhenius, il quale fece osservare, che *soltanto le soluzioni aventi pressioni osmotiche d'anormale intensità sono conduttrici dell'elettricità*, il che fu fecondo di molte ispirazioni. Dalla connessione esistente fra la conduttività e la teoria di Van't Hoff sulle soluzioni, Arrhenius trasse la sua dottrina della *dissociazione elettrolitica* o *ionizzazione*: una delle più importanti conseguenze, che in quest'ultimo quarto di secolo si sian ricavate dalle leggi elettrolitiche di Faraday, dall'opera del Hittorf e dalle concezioni cinetiche del Williamson e del Clausius.

Arrhenius dimostrò, non solo che in una soluzione conduttrice dell'elettricità esistono ioni liberi prima dell'elettrolisi, come sostenne il Clausius; ma che anche si può calcolare in qual proporzione le molecole sian dissociate in ioni, misurando la conduttività elettrica, oppure misurando la pressione osmotica. Ambedue i metodi dànno risultati concordi, il che è una poderosa conferma della validità della teoria. Arrhenius calcolò, che in una soluzione di una molecola-grammo di sal comune (v. nota pag. 224)<sup>52</sup> in un litro d'acqua, solo i 33

---

<sup>52</sup> Nota 45 in questa edizione elettronica.

cent. del sale esistono allo stato di sale; gli altri 67 cent. sono dissociati in ioni o atomi elettrizzati di cloro (clorion) e di sodio (sodion):  $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ , ciascuno dei quali si muove liberamente in tutte le direzioni, come una molecola di gas. Al passaggio della corrente, gli elettrodi immersi nella soluzione esercitano un'azione direttiva sui ioni liberi, e soltanto questi determinano la conduttività della soluzione, le molecole non ionizzate del solvente non esercitando influenza di sorta. Metodi per la determinazione della velocità di migrazione dei ioni vennero ideati da Hittorf, da Kohlrausch, da Lodge e da altri.

La teoria della ionizzazione fornisce una spiegazione soddisfacente di molti fenomeni chimici; essa rende conto delle proprietà caratteristiche degli acidi, e spiega perchè i diversi acidi abbiano diversa "energia", e perchè un acido "debole" abbia la stessa "energia" di un acido "energico" diluito in misura equivalente; in tutti i casi l'acido è quasi totalmente ionizzato – in altre parole, l'"energia" d'un acido dipende dalla concentrazione dei suoi idrogeno-ioni. Così pure l'"energia" di una base è in rapporto col numero dei suoi ossidril-ioni ( $\text{OH}^-$ ). La soluzione acquosa d'ammoniaca è una base relativamente "debole", perchè contiene pochi ossidril-ioni; la potassa caustica è una base "energica", perchè una soluzione moderatamente diluita di essa è quasi totalmente ionizzata:  $\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$  (il ione positivo è contrassegnato da uno o più punti, il negativo da uno o più apici).



La teoria della ionizzazione rende pur conto di molti fenomeni della chimica analitica; spiega, ad esempio, perchè la magnesia venga precipitata dall'ammoniaca solo in assenza del cloruro d'ammonio, e perchè l'idrogeno solforato precipiti solfuro di zinco solo in assenza dell'acido cloridrico. Essa serve altresì a spiegare molti fatti termo-chimici osservati da Hess, da Thomsen e da altri; come ad esempio il fatto che il calore di neutralizzazione delle basi e degli acidi "energetici" è indipendente dalla loro natura, ed ha il valore uniforme di 13700 calorie, concordante col valore calcolato da Van't Hoff per la reazione  $H^+ + OH^- = H_2O$ , e dedotto dalle misure di Kohlrausch sulla conduttività dell'acqua alle diverse temperature.

Questa teoria spiega certi fenomeni relativi all'influenza, che la concentrazione esercita sui mutamenti chimici (azione di massa). Molti di questi vennero studiati da Ostwald e dai suoi allievi, come l'assenza di variazione termica, che accompagna la mescolanza di due soluzioni diluite. Si possono altresì spiegare numerose azioni idrolitiche; l'alcalinità e l'acidità di certi sali in soluzione; il comportamento degli indicatori nell'analisi; la precipitazione del sal comune prodotta in una soluzione acquosa di esso dall'aggiunta di acido cloridrico; l'influenza di un eccesso di sostanza precipitante; la variabilità di comportamento di certi reagenti; la variabilità di colore di certe soluzioni saline; perchè in tante reazioni si formi dell'acqua; perchè alla superficie di due soluzioni elettrolitiche si osservi una differenza di po-

tenziale, ecc. – fenomeni che in massima parte sarebbero altrimenti inintelligibili.

Fin qui ci siamo occupati soprattutto delle soluzioni acquose; la teoria della ionizzazione è però applicabile anche ad altri solventi, organici ed inorganici. Dobbiamo però aggiungere, ch'essa non è stata universalmente accettata come spiegazione di tutti i fenomeni di soluzione. Molte sostanze formano idrati ben definiti, che posson venire isolati, ed è discutibile se tali idrati siano capaci di esistere in soluzione acquosa, come pretendono Mendeléeff, Pickering, Kahlenberg, Armstrong ed altri; essi ad ogni modo sono composti instabili, che subiscono l'influenza dei cambiamenti di temperatura, e che in soluzione sono dissociabili, secondo la legge di concentrazione (azione della massa). Inoltre i lavori di Kohlrausch, di H. C. Jones e di Lowry hanno fornito copiose prove, le quali dimostrano che nelle soluzioni acquose di elettroliti, gli ioni sono essi stessi idrati.

Lo spazio limitato c'impedisce di ulteriormente diffonderci, intorno allo sviluppo preso dalla chimica fisica durante gli ultimi cinquant'anni; e molte cose importanti dobbiamo addirittura passar sotto silenzio.

La termochimica è principalmente una creazione di quest'ultimo mezzo secolo, dovuta ai lavori di Hess, di Andrews, di Thomsen, di Favre e Silbermann e di Berthelot. L'opera di Wenzel e Berthollet intorno all'influenza della concentrazione molecolare sui cambiamenti chimici è stata grandemente estesa da

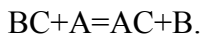
Berthelot, da Guldberg e Waage, da Julius Thomsen, da Van't Hoff, da Harcourt ed Esson, e da Le Chatelier; e la teoria dell'azione della massa e la natura dei processi reversibili sono presentemente cose suscettibili d'una espressione ben definita, e si possono dimostrare indipendentemente da ogni ragionamento termodinamico e cinetico. I fenomeni di catalisi e l'azione degli enzimi e della fermentazione in generale hanno attratto l'attenzione di molti investigatori. I fenomeni della traspirazione gasosa sono stati studiati da Graham, da Maxwell e da O. E. Meyer. Sulla dissociazione termica Deville, Troost ed altri hanno fatto osservazioni sperimentali, e Willard Gibbs e Van der Waals investigazioni matematiche; e ne venne stabilita l'analogia con la dissociazione elettrolitica. La natura delle esplosioni gaseose è stata studiata da Berthelot, Le Chatelier, Abel e Dixon. Importanti lavori vennero eseguiti da Gladstone, Lorentz, Landolt, Nasini, Brühl ed altri sulla connessione esistente fra la natura e costituzione delle sostanze e i loro caratteri ottici; e lavori dello stesso genere vennero eseguiti da Sir William Perkin sulla rotazione magnetica, e da Thorpe e Rodger sulla viscosità, sempre in rapporto alla natura chimica. La teoria delle fasi, enunciata da Gibbs e svolta da Van der Waals e Roozeboom, è stata grandemente estesa. Sir J. J. Thomson e Sir J. Larmor hanno elaborato una teoria elettrica dell'atomo. Barlow e Pope hanno delineato la relazione fra la valenza e il volume, e le accurate misurazioni di Groth e di Tutton hanno

esteso le nostre conoscenze intorno alle relazioni cristallografiche esistenti fra sostanze affini.

Infine si può dire, che tutta quanta la fotochimica, benchè abbia tratto origine dalle osservazioni d'Ingenhousz, Scheele e Senebier, solo ai tempi nostri venne fatta oggetto di studio accurato; principalmente da Bunsen e Roscoe, da Pringsheim, da Pfeffer, da Vogel e da Abney.

La chimico-fisica comprende, non soltanto lo studio delle relazioni fra le proprietà dei corpi e la loro composizione, ma anche lo studio dell'andamento delle reazioni (*dinamica chimica*) e quello dello stato finale di equilibrio, che succede alla reazione (*statica chimica*). Le due ultime parti costituiscono un corpo di dottrina, che si è andato sviluppando ai tempi nostri; ma che s'inizia colle idee esposte dal Berthollet (pagina 116), illustrate poi dalle ricerche del Malaguti (pag. 187).

Nel sec. XVIII si affermava, che se di due corpi A e B, il primo possiede per un terzo corpo C un'affinità maggiore del secondo, si formerebbe il composto AC a preferenza del composto BC; e se A reagisse sul composto BC, di necessità dovrebbe scacciare B da questo composto, di modo che la reazione dovrebbe avvenire secondo lo schema:



Fu questo il principio assunto dal Bergman (pag. 123) per stabilire la sua teoria delle affinità chimiche (*Traité des affinités*, § II), ed al più egli ammise, che *soltanto la differenza di calore poteva spesso mutare l'ordine delle affinità* (ibid. § IV).

Il Berthollet affermò per il primo (1803), che la natura di un processo chimico era determinata, non solo dalla natura delle sostanze messe in presenza, e anche dalla loro temperatura, ma più specialmente dalla loro massa relativa. Se un sistema passa dallo stato  $BC + A$  allo stato  $AC + B$ , è talvolta possibile il passaggio inverso: e quindi, se la tendenza delle masse  $A$  e  $BC$  (che rimangono) a continuare la reazione dal primo al secondo stato è uguale a quella che le masse  $AC$  e  $B$  (ottenute) hanno a produrre il passaggio dal secondo stato al primo, si avrà uno stato d'equilibrio, nel quale coesisteranno porzioni dei corpi posti inizialmente in presenza e i corpi ottenuti.

Ma se uno dei corpi ottenuti esce dal sistema allo stato gassoso o ne precipita allo stato solido, esso non contribuisce più al mantenimento dell'equilibrio, e la reazione continua per intero dal primo stato al secondo. È noto che ciò avviene quando il cloruro di bario reagisce con un solfato, od un carbonato con un acido; mentre, se il carbonato di calcio si scalda in vasi chiusi, in modo che l'anidride carbonica non possa eliminarsi, la decomposizione cessa quando la tendenza dell'ossido di calcio e dell'anidride carbonica a ricombinarsi equilibra quella del carbonato di calcio a decomporsi.

Se dunque, secondo il Berthollet, mescolando le soluzioni di due sali  $A$  e  $B$  si devono scambiare le basi e produrre due nuovi sali solubili  $C$  e  $D$ , dovranno coesistere nella soluzione i quattro sali  $A, B, C, D$ , facendosi mutuamente equilibrio. Il Malaguti fornì le prove di questo fatto con esperienze fatte nel 1853 (continue poi da Rose e Gladstone), e determinò anche le proporzioni relative delle sostanze residue nel primo sistema e quelle ottenute nel secondo. Egli considerò una coppia di sali  $A$  e  $B$ , suscettibile di formare la coppia  $C$  e  $D$ , ma tale che i sali  $A$  e  $C$  fossero solubili in acqua e in alcole, e i sali  $B$  e  $D$  fossero solubili nell'acqua ma insolubili nell'alcole; versando allora nell'alcole il miscuglio delle soluzioni acquose di  $A$  e  $B$ , precipitavano il residuo di  $B$  e la quantità formatasi di  $D$ , e coll'analisi se ne determinavano le

proporzioni. Ciò avviene ad es.: con acetato di bario e nitrato di piombo (insolubile in alcole), che danno nitrato di bario (insolubile in alcole) e acetato di piombo. Il Malaguti studiò il maggior numero possibile di coppie; e poichè le anomalie rilevate furono poche, fu esclusa l'influenza perturbatrice dell'alcole nel fenomeno.

Le ricerche del Malaguti furono utilizzate da Guldberg e Waage nella loro teoria generale dell'affinità.

Anche le idee moderne del Van't Hoff sulla natura delle soluzioni ebbero i loro precursori: nel Bizio (pag. 185), che nei suoi lunghi studii sulle soluzioni (1855-'60) fu il primo ad attribuire alle molecole disciolte una mobilità, che permette di considerare i vari stadii della soluzione, dalla maggior dilazione alla saturazione, come corrispondenti a quelli che vanno dal gas rarefatto al vapore saturo, secondo la sua precisa espressione. Anche il Selmi considerò la soluzione al modo stesso, e ciò non toglie nulla, come ben si comprende, al grande merito del Van't Hoff di avere precisato la natura della pressione osmotica e di averne determinato le leggi.

E non sarà nemmeno un fuor di luogo accennare, che lo studio della permeabilità e della semi-permeabilità della membrana cellulare (pag. 305), e quello delle leggi dell'osmosi, hanno permesso d'iniziare lo studio dei fenomeni da cui dipende la proprietà, che la cellula possiede, di assimilare certe sostanze e di rigettarne certe altre. Si sono svolti in questo campo i lavori di Paolo Ehrlich, il quale pensò, che nella cellula debbono esistere più gruppi chimici, che egli chiamò *recettori* o *catene laterali* del protoplasma, capaci di combinarsi a determinate sostanze o, meglio, a determinati complessi atomici, che vengono così ad accrescere le molecole esistenti entro il protoplasma. In questo modo Ehrlich riguardò la cellula, come costituita da un centro funzionale, intorno al quale siano disposte numerose catene laterali: precisamente come intorno al nucleo del benzene si suppongono disposte delle catene laterali, sulle quali si esercitano le introduzioni o le sostituzioni.

tuzioni di gruppi atomici, che producono corpi nuovi. E sebbene la costituzione molecolare del protoplasma ci sia ancora sconosciuta, si considera, in questa teoria, la nutrizione della cellula come un semplice risultato delle affinità chimiche, almeno fra certi componenti del protoplasma e le sostanze che servono di nutrimento.

Queste idee portarono Ehrlich e la sua scuola a nuove indagini nel campo della immunoterapia e della chemioterapia (per la quale egli espresse la formola felice *corpura nos agunt nisi fixata*), sul di cui ultimo risultato tanto rumore si sollevò di recente (V. Ehrlich e Hata, *La chemioterapia della spirillosi*, S.T.E.N., 1911); ma oltre che questo non sarebbe il campo di cui tratta il libro, anche sull'argomento della biochimica non ci è permesso di aggiungere di più.

L'ordine seguito dal nostro autore, c'induce ora a rivendicare ad Adolfo Bartoli (19 marzo 1851-18 luglio 1896), il merito di avere per il primo enunciato la teoria della dissociazione elettrolitica, conosciuta ora sotto il nome di Arrhenius. Fin dal 1878 egli aveva dimostrato, che l'acqua può essere decomposta dalle più deboli forze elettromotrici, quando si adoperino elettrodi inattaccabili di purissimo oro o platino. Gli studi posteriori lo condussero ad emettere, nel 1882, l'ipotesi che un qualunque elettrolito deve contenere una certa quantità degli elementi liberi, provenienti da molecole interamente dissociate, e inoltre delle molecole parzialmente dissociate. Al Bartoli è pure dovuto un nuovo metodo di sintesi di sostanze organiche, per mezzo della elettrolisi con elettrodi di carbone; quali, p. es., la sintesi dell'acido mellitico, in collaborazione col prof. Papasogli. Sono altresì da ricordare le ricerche sulla variazione della conducibilità elettrica e la temperatura negli eteri composti, negli alcoli, e in una quantità grandissima di altri composti del carbonio.

Per terminare questi brevi appunti, notiamo come non debba esser dimenticato, nella storia della fotochimica, il nome di Macedonio Melloni di Parola (1798-1854); che non soltanto

studiò l'azione chimica delle varie radiazioni dello spettro, cosa già fatta anche da altri; ma nella sua *Memoria intorno all'eguale natura delle varie radiazioni* (Rend. Acc. di Napoli, 1842, riassunta nei *Comptes Rendus* di quell'anno) sostenne, per il primo, l'identità delle diverse radiazioni luminose, calorifiche e chimiche. Egli dimostrò l'eterogeneità dei raggi chimici e la diversa *colorazione* chimica o, come si direbbe, la diversa proprietà selettiva per queste radiazioni, di alcuni corpi bianchi e di mezzi trasparenti e incolori. Questo soggetto era già stato tentato dal Malaguti (1839), il quale cercò anche di provare, che l'effetto fotochimico della luce è proporzionale all'intensità della luce ed al tempo. Il nostro Maiocchi (1845) studiò l'azione dei raggi termici come continuatori di quella dei raggi chimici.

In queste brevi note non ho però inteso di occuparmi degli scienziati viventi, di alcuno dei quali è accaduto, talvolta, ma soltanto incidentalmente e non per deliberato proposito, di fare il nome e di accennare a qualche loro lavoro. La mole degli studi fatti, nel campo della chimica in Italia e in questi ultimi cinquant'anni, è così vasta, che forse anche un esclusivo specialista della materia, in sostituzione di un professionista più o meno erudito, troverebbe grandi difficoltà a sceglierli i più importanti, per additarli in un'opera di volgarizzazione come questa. (R. P.).



**BIBLIOGRAFIA**

RELATIVA AL PERIODO TRATTATO NELLA PARTE PRIMA

- Agricola, G. *De Re Metallica*.
- Agricola, G. *Vom Bergwerck XII. Bücher darinn mit schöner figuren*, etc.
- Alembic Club (Pubblicazioni del) W. Clay, Edinburgh.
- Beddoes, Thomas. *Chemical Essays of Scheele*. Murray, London, 1786.
- Berthelot, Marcellin. *La Chimie des Anciens et du Moyen-âge*. Steinheil, Paris, 1889.
- Berthelot, Marcellin. *La Révolution Chimique*. Félix Alcan, Paris, 1890.
- Berthollet, C. L. *Essai de Statique Chimique*. Firmin Didot, Paris, 1803.
- Birch, Thomas. *Life of Boyle*. Millar, London, 1744.
- Boerhaave, Hermann. *New Method of Chemistry*. Shaw and Chambers, London, 1727.
- Boulton, Richard. *Boyle's Works Epitomised*. Phillips and Taylor, London, 1699.
- Burton, W. *Life of Boerhaave*. Lintot, London, 1746.
- Dalton, John. *A New System of Chemical Philosophy*. Two vols. Bickerstaff, London, 1807-1810.

Davy, John. *Life of Sir Humphry Davy*. Longmans, London, 1836.

Davy, Humphry. *Collected Works*. Edito da John Davy. Smith, Elder, and Co., London, 1839.

Figuier, Louis. *L'Alchimie et les Alchimistes*. Victor Lecon, Paris, 1855.

Gay Lussac and Thénard. *Recherches Physico-Chimiques*. Deterville, Paris, 1811.

Gerding, Th. *Geschichte der Chemie. Zweite Ausgabe*. Grunow, Leipzig, 1869.

Grimaux, Edouard, *Lavoisier, 1747-1794*. Félix Alcan, Paris, 1888.

Henry, William Charles. *Life of Dalton*. Cavendish Society, London, 1854.

Hoefer, Ferdinand. *Histoire de la Chimie*. 2 vol., 2<sup>a</sup> ediz. Firmin Didot Frères, Paris, 1866.

Jones, Bence. *Life and Letters of Faraday*. Longmans, London, 1870.

Kopp, Hermann. *Geschichte der Chemie*. 4 vol. Braunschweig, 1843-47.

Kopp, Hermann. *Die Alchemie in älterer und neuerer Zeit*. Heidelberg, 1886.

Ladenberg, Albert. *History of Chemistry Since the Time of Lavoisier*. Tradotto da Leonardo Dobbin. Alembic Club, Edinburgh, 1900.

Lavoisier. *Complete Works*. Edito da Dumas. 4 vol. Paris, 1864.

Lémery, Nicolas. *Cours de Chimie*. Paris, 1675.

Meyer, Ernst v. *History of Chemistry*. Tradotto da George M'Gowan. Macmillan and Co., London, 1891.

Nordenskiöld, A. E. *Carl Wilhelm Scheele*. Norsledt and Söner, Shockholm.

Ostwald's *Klassiker der Exakten Wissenschaften*.

Paris, John Ayrton. *Life of Sir Humphry Davy*. Colburn and Bentley, London, 1831.

Priestley, Joseph, *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*. 6 vol. J. Johnson, London, 1775 *et seq.*

Roscoe, H. E. and Harden. A. *A New View of the Origin of Dalton's Atomic Theory*. Macmillan and Co., London.

Schmieder, *Geschichte der Alchimie*. Halle, 1832.

Schubert, E., und Sudhoff, K. *Paracelsus's Forschungen*. Frankfurt, 1887-89.

Shaw, Peter. *Stahl's Chemistry*. Osborn and Longman, London.

Stahl, G. E. *Cheimia Rationalis* (1720).

Stahl, G. E. *Zymotechnia Fundamentalis*, etc. (1697).

Stange, Albert. *Zeitalter der Chemie*. Otto Wigand, Leipzig, 1908.

Thomson, Thomas, *History of Chemistry*. 2 vol. Colbourne and Bentley, London, 1830.

Thorpe, T. E. *Essays in Historical Chemistry*. 2 ediz. Macmillan and Co., London, 1902.

Thorpe, T. E. *Humphry Davy, Poet and Philosopher*. Cassells, London, 1895.

Thorpe, T. E. *Joseph Priestley*. Dent and Co., London, 1906.

Wilson, George. *Life of Cavendish*. Cavendish Society. London, 1851.

**BIBLIOGRAFIA**

RELATIVA AL PERIODO TRATTATO NELLA SECONDA PARTE

Alembic Club (Pubblicazioni del) W. Clay, Edinburgh.

Arrhenius, Svante. *Theories of Chemistry*. Tradotto da T. Slater Price. Longmans, 1907.

Beilstein's *Handbuch der Organischen Chemie*. 9 vol. Leopold Voss, Hamburg, 1901-1906.

Biscoff's *Materialen der Stereochemie*. Vieweg and Son, Brunswick, 1904.

Bischoff e Walden's *Handbuch der Stereochemie*. H. Beckhold, Frankfurt on Main, 1894.

Cain, J. C., e Thorpe, J. F. *Synthetic Dyestuffs and Intermediate Products*. Griffin and Co., 1905.

Chemical Society's Annual Reports. Gurney and Jackson.

Chemical Society. *Memorial Lectures, 1893-1900*. Gurney and Jackson, 1901.

Cohen, Julius B. *Organic Chemistry*. Edward Arnold, 1907.

Curie, Marie. *Radio-Active Substances*. "Chemical News," London, 1903.

Findlay, A. *The Phase Rule*. Longmans, 1904.

Fischer, Emil. *Die Aminosäuren, Polypeptide und Proteine*. Julius Springer, Berlin, 1909.

Fischer, Emil. *Untersuchungen in der Puringruppe*. Julius Springer, Berlin, 1907.

Fischer, Emil. *Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente*. Julius Springer, Berlin, 1909.

Freund, Ida. *Study of Chemical Composition*. Cambridge University Press, 1904.

Garrett, A. E. *The Periodic Law*. Kegan Paul, 1909.

Ladenburg, Albert. *Development of Chemistry since the Time of Lavoisier*. Tradotto da Leonardo Dobbin. Alembic Club, Edinburgh, 1900.

Landolt, H. *Optical Activity and Chemical Composition*. Translated, by J. McCrae. Whittaker, 1900.

Laurent, A. *Chemical Method*. Tradotto da W. Odling. Cavendish Society's Publications, London, 1855.

Mann, Gustav. *Chemistry of the Proteids*. Macmillan, 1906.

Maxwell, Clerk. *Theory of Heat*. Con aggiunte e correzioni di Lord Rayleigh. Longmans.

Meldola, Raphael. *Chemical Synthesis of Vital Products*. Edward Arnold, 1904.

Mendeléeff, D. *Principles of Chemistry*. Tradotto da Kamensky e Greenaway. Longmans.

Meyer, Lothar. *Outlines of Theoretical Chemistry*. Tradotto da Bedson e Williams. Longmans, 1892.

Meyer, Lothar. *Modern Theories of Chemistry*. Tradotto da Bedson e Williams. Longmans, 1888.

Meyer and Jacobson's *Lehrbuch der Organischen Chemie*. Veit and Co., Leipzig.

Meyer, O. E. *The Kinetic Theory of Gases*. Tradotto da R. E. Baynes. Longmans, 1899.

Muir, M. M. Pattison. *History of Chemical Theories and Laws*. John Wiley and Sons, New York, 1907.

Nernst, Walter. *Theoretical Chemistry*. Tradotto da C. S. Palmer. Macmillan, 1895.

Ostwald's *Klassiker der Exakten Wissenschaften*.

Pictet, Amé. *Vegetable Alkaloids*. Tradotto da H. C. Biddle. John Wiley e Sons, New York, 1904.

Richter's *Lexikon der Kohlenstoff Verbindungen*. Leopold Voss, Hamburg and Leipzig.

Roscoe and Schorlemmer, *Treatise on Chemistry*. Macmillan.

Schorlemmer, Carl. *Rise and Development of Organic Chemistry*. Edito da Arthur Smithells. Macmillan.

Schryver, S. B. *Chemistry of the Albumens*. Murray, 1906.

Soddy, F. *Radio-Activity*. The electrician Printing and Publishing Co., London, 1904.

Stas. *Recherches sur les Rapports réciproques des Poids Atomiques, 1860-1865*.

Stewart, A. W. *Recent Advances in Organic Chemistry*. Longmans, 1908.

Stewart, A. W. *Stereo Chemistry*. Longmans, 1907.

Thorpe, T. E. *Dictionary of applied Chemistry*. 3 vol. Longmans.

Thorpe, T. E. *Essays in Historical Chemistry*. Macmillan, 1902.

Travers, Morris W. *Study of Gases*. Macmillan, 1901.

Van't Hoff, J. H. *Arrangement of Atoms in Space*. Tradotto da A. Eiloart. Longmans, 1898.

Walker, J. *Introduction to Physical Chemistry*. Macmillan.

Wurtz, Ad. *The Atomic Theory*. Tradotto da E. Cleminshaw. Kegan Paul.

Le opere o i passi e le citazioni indicate nelle note, sono state lette o verificate direttamente, salvo quanto è detto a pag. 91 e 99, che viene dato sulla fede di altri autori (R. P.).



## INDICE ALFABETICO

*Accademia secretorum naturae.*

Accademia del Cimento.

Acciaio.

Acetati.

Acetato di etile.

Acetone.

Acidi minerali.

Acido acetico.

Acido acetico glaciale.

Acido allantoico.

Acido arsenico.

Acido benzoico.

Acido canforico.

Acido chinico.

Acido cianico.

Acido cianidrico.

Acido citrico.

Acido cloridrico.

Acido fluoridrico.

Acido formico.

Acido fosforico.

Acido fulminico.

Acido fumarico.

Acido gallico.  
Acido ippurico.  
Acido lattico.  
Acido malico.  
Acido maleico.  
Acido meconico.  
Acido mellico.  
Acido molibdico.  
Acido mucico.  
Acido nitrico.  
Acido nitroso-solfonico.  
Acido ossalico.  
Acido picrico.  
Acido pirogallico.  
Acido piromucico.  
Acido prussico.  
Acido racemico.  
Acido solforico.  
Acido stearico.  
Acido suberico.  
Acido succinico.  
Acido tannico.  
Acido tartarico.  
Acido tiosolfonico.  
Acido tungstico.  
Acido urico.  
Acqua.  
Acqua di seltz.  
Acqua ossigenata.

Aes.  
Agricola.  
Agurina.  
Alberto Magno.  
Alcarsina.  
Alcole.  
Alcole allilico.  
Alcole metilico.  
Aldeide.  
Aldeide formica.  
Alfonso X († 1284).  
Alkaest.  
Alizarina.  
Allotropia.  
Allume.  
Alluminio.  
Amido.  
Ammine.  
Ammoniaca.  
Analisi.  
Analisi organica.  
Anassagora.  
Anassimene.  
Anidride carbonica.  
Anidride solforosa.  
Anidride solforica.  
Anilina.  
Antimonio.  
Antipirina.

Arabi.  
*Argentarium.*  
Argento.  
Argento fulminante.  
Aria.  
Aristotile.  
Arnaldo da Villanova.  
Arrhenius Sw.  
Artephius.  
Asfalto.  
Assiri.  
Atomi.  
Atropina.  
*Auricalchum.*  
Avicenna.  
Avogadro A.  
Azoto.  
Acqua regia.  
Adrenalina.  
Azzurro di Berlino.

Bacone, Lord.  
Bacone, R.  
Baldwin.  
Barbieri, L. M.  
Bartoletti, F.  
Bartoli, A.  
Basilio Valentino.  
Beccaria, G. B.

Beccari, J. B.  
Becher, Giov.  
Bellani, A.  
Benzile.  
Bergman, T.  
Bernardo di Treviso.  
Bertagnini, C.  
Berthollet, L.  
Berzelius, G. J.  
Biot.  
Biringucci, V.  
Birra.  
Bitume.  
Bizio, B.  
Black, G.  
Boerhaave, E.  
Bonaventura da Iseo.  
Bonvicino, C.  
Borri, G.  
Botrytis.  
Boullay.  
Boyle, R.  
Bragadino.  
Brand.  
Bronzo.  
Brucina.  
Brugnatelli, L.  
Brühl.  
Bunsen, R.

Cacodile.  
Cadaverina.  
Cadmio.  
Caffeina.  
Calcare.  
Calce.  
Canfora.  
Cantoni, Giov.  
Carbonio (sottossido).  
Carburi, M.  
Cardano, Gir.  
Carlisle, A.  
Cascariolo, V.  
Cavendish, E.  
Cavezzali.  
Cera.  
Ceramica.  
Cerio.  
Cerioli, G.  
Cerotto.  
Cerussa.  
Cesalpino, A.  
Chevreul.  
Chimica.  
Chinina.  
Chiozza L.  
Ciamician.  
Cianogeno.  
Cinabro.

Cinconina.  
Cinesi.  
*Cis* (forme).  
Cloralio.  
Clorato potassico.  
Cloro.  
Cloroformio.  
Clorofosfamide.  
Cloruro di azoto.  
Cloruro di etile.  
Cloruro di fosforo.  
Cloruro stannico.  
Cobalto.  
Cocaina.  
Collegio invisibile.  
Colori.  
Combustione.  
*Compositiones ad tingenda.*  
Conina.  
Costeo Giov.  
Crisocolla.  
Cromo.  
Cumarina.

Dalton (legge delle pressioni di).  
Dalton, G.  
Dandolo, V.  
Davy, H.  
De Beauregard.

Dee, Giov.  
Democrito.  
De Rossi Ger.  
Descartes.  
Dickinson.  
Digitalina.  
Dissociazione elettrolitica.  
Distillazione.  
Döbereiner.  
Doratura galvanica.  
Duhamel, E. L.  
Dulong, P. L.  
Dumas, G. B. A.

Ebrei.  
Edoardo IV († 1483).  
Egiziani.  
Ehrlich, P.  
*Electrum*.  
Elementi.  
Elemento.  
Elisabetta d'Inghilterra.  
Emoglobina.  
Empedocle.  
Enea di Gaza.  
*Enol* (forma).  
Enzimi.  
Eraclito.  
Etere.



Etere nitroso.

Eteri alifatici.

Eteri composti.

Eterificazione.

Etilene.

Fabbroni, G. B.

Faraday.

Fenacetina.

Ferdinando III (1608-1657).

Ferecide.

Ferro.

*Firmicus Maternus.*

Fischer, G. E.

Fittg, R.

Flogisto.

*Flos aeris.*

Fluore.

Fluoruro di boro.

Fontana, F.

Formiato d'etile.

Fosforescenza.

Fosforo.

Fotochimica.

Fourcroy, A. F.

Frankland.

Fucsina.

Galilei, G.

Gas.  
Gas d'acqua.  
Gay-Lussac.  
Gazzeri, G.  
Géber.  
Gerhardt.  
Geuther.  
Gibbs Willard.  
Gioannetti.  
Giobert.  
Giordano Bruno.  
Giovannini, G. B.  
Giovanni XXII († 1334).  
Giovanni da Rupescissa.  
Glicerina.  
Glucinio.  
Glutine.  
Glauber, G.  
Gocce di Hoffmann.  
Grafite.  
Graham, T.  
Greci.  
Grignard.  
Grimaux.  
Guareschi.  
Guerrazzi.  
Guldberg e Waage.  
  
Hales, S.

Haüy.  
Helvetius Adriano.  
Henry (legge di).  
Herschell.  
Hofmann, A. G.  
Hoefler.  
Homberg, G.

Iatrochimici.  
Idrogeno tellurato.  
Indaco.  
Indiani.  
Inquartazione.  
Inversione geometrica.  
Ioduro d'etile.  
Iosciamina.  
Ipoazotide.  
Iridio.  
Isomerismo.  
Isomerismo geometrico.  
Isomorfismo.

Kalid.  
Kalkos.  
Kekulé.  
*Keto* (forma).  
Kestner di Thann.  
Kirchhoff.  
Klaproth, M. E.

Kolbe.

Kopp, E.

Kunkel, Giov.

*Lac Virginis.*

Lancilotti, C.

Landolt e Audemans.

Laplace.

Larderel, F.

Lattosio.

Lauraquais.

Laurent.

Lavoisier, A. L.

Le Bel.

Legge del Faraday.

Legge del Matteucci.

Legge di Dulong e Petit.

Legge di Gay-Lussac.

Lemery, Nic.

Leonardi, C.

Leucippo.

Libavius, A.

*Liber ignium.*

*Liber Sacerdotum.*

Lieber Tomaso.

Liebig, G. (von).

Liquefazione dei gas.

Liquido di Cadet.

Löwitz.

Lorgna, A. M.  
Lucrezio.  
Lully, Raimondo.  
  
Macquer, P. G.  
Maestro Salerno.  
Magnesia alba.  
Maiocchi.  
Malaguti, F.  
Manganese.  
Mansfield.  
Marco Greco.  
Marggraf.  
Mascagni, P.  
Matteucci, C.  
Mayow, Giov.  
Melloni, M.  
Menghini, V.  
Mercurio.  
Mercurio fulminante.  
Metalli.  
Metalloidi.  
Metano.  
Meyer, V.  
Minio.  
Mitscherlich, E.  
Molybdena.  
Moretti, G.  
Morfina.

Morichini, L.

Morozzo, C.

Mosso, A.

Nafta.

Narcotina.

Nasini, R.

Natro.

Neri, A.

Newton.

Nichelio.

Nicholson, G.

Nicotina.

Nitrato di etile.

Nitroglicerina.

Nobili, L.

Omologia.

Oro.

Oro fulminante.

Orpimento.

Osmio.

Ossalati.

Ossalato di potassa.

Ossammide.

Ossido nitrico.

Ossido nitroso.

Ossigeno.

Ottone.

Palissy, B.  
Palladio.  
Paracelso.  
Paratoluidina.  
Pasteur.  
Paternò, E.  
Perkin.  
Persecuzioni degli imperatori romani.  
Persecuzioni della Chiesa.  
Pesci, L.  
Petit, A. T.  
Pfeffer.  
Pietra filosofale.  
Pietro d'Abano.  
Piombo.  
Piria, R.  
Pitagora.  
Platone.  
Platino.  
Polvere pirica.  
Porpora.  
Porta, G. B.  
Potassa.  
Potassio.  
Pott.  
Price, J.  
Priestley, G.  
Protamine.  
Proteine.

Proust, G. L.

Ptomaine.

Quadromanno, F.

Quintaessenza.

Radicali.

Rame.

Ramsay.

Raoult, F.

Reazioni riversibili.

Renaldini, C.

Rhazès.

Richter, G. B.

Rinaldo da Cremona.

Ripley, Giorgio.

Rodolfo II.

Rodio.

Romani.

Rosanilina.

Rosenkreuz, C.

Rosetti, Giov.

Rucellai.

Sala, A.

Sale.

Sali.

Salnitro.

Saluzzo, A.

Sapone.



Scheele, C. G.  
Schröder.  
*Scoria aeris*.  
Seignette, P.  
Selenio.  
Selmi, F.  
Shuckburg.  
Silicio.  
Simboli.  
Similoro.  
Sintesi organica.  
Sobrero, A.  
Società Reale di Londra.  
Soda.  
Sodio.  
Solfato d'ammonio.  
Solfato di potassio.  
Solfato di sodio.  
Soluzioni.  
Spallanzani, L.  
Stagno.  
Stahl, G. E.  
Stechiometria.  
Stibium.  
Stricnina.  
Sulfonal.  
Sylvius, F.  
  
Tantalio.

Tartaro.  
Tartaro emetico.  
Tautomerismo.  
Taylor, B.  
Telesio, B.  
Tellurio.  
Teobromina.  
Teoria dualistica.  
*Terra pinguis.*  
*Tertiarium.*  
Tetronal.  
Thénard, L. G.  
Thomson, T.  
Thurneysser, L.  
Tintoria.  
Tireoglobulina.  
Titanio.  
Tomaso d'Aquino.  
Torio.  
Tossine.  
*Trans* (forme).  
Traube.  
Trementina.  
Trional.  
Tupputi, R.  
  
Uranio.  
Urea.

Vanadio.  
Van Helmont.  
Van't Hoff (1852-1° feb. 1911).  
Varchi Benedetto.  
Vasi murrini.  
Vassalli-Eandi.  
Vauquelin, L. N.  
Veratrina.  
Verderame.  
Veronal.  
Vetriolo azzurro.  
Vetriolo verde.  
Vetro.  
Vigani, F. (sec. XVI).  
Vincent de Beauvais.  
Vitalismo.  
Volta, A.  
Volumi molecolari.

Williamson, A.  
Willis, T.  
Wislicenus.  
Wöhler.  
Wollaston, G.  
Woulfe (apparecchio).  
Wurtz.

Ziglerin, Maria.  
Zinco-etile.

Zirconio.

Zolfo.

Zuccheri.

Zucchero d'uva.