



Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
*Memorie e Rendiconti di Chimica, Fisica,
Matematica e Scienze Naturali*
141° (2023), Vol. IV, fasc. 1, pp. 283-293
ISSN 0392-4130 • ISBN 978-88-98075-55-3

L'evoluzione del concetto di acidità (e basicità)

ANTONELLA MARIA MAGGIO¹ – ROBERTO ZINGALES^{2*}

¹ Dipartimento STEBICEF, Università degli Studi di Palermo
Viale delle Scienze, edificio 17 “Stanislao Cannizzaro”
E.mail: antonella.maggio@unipa.it • ORCID: 0000-0002-0861-626X

² Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica
E.mail: robertozingales@outlook.it

Abstract – The different definitions of the acidity concept are here considered in their chronological development, and their close dependence from the predominant chemical theories stressed. A hundred years ago, this development underwent a bifurcation, splitting into two different approaches. The first, more traditional, was based on a proton exchange, the second, more path-breaking and of wider applicability, was based on the sharing of pairs of electrons.

Keywords: Acidity concept, Brønsted-Lowry, Lewis

L'elaborazione della definizione di un concetto o di un oggetto costituisce un passaggio fondamentale nello sviluppo di ogni disciplina, perché richiede che prima si individuino tutti i caratteri necessari a darne un'idea corretta, chiara ed esauriente, e ben distinta da quelle di altri oggetti o concetti. Ovviamente, per ogni singolo oggetto o concetto, la scelta delle caratteristiche che lo identificano può variare nel tempo, e questo è tanto più vero nel caso delle discipline scientifiche, che presuppongono un continuo accrescimento e affinamento delle conoscenze. Inoltre, la definizione di un concetto scientifico, come quello di acidità, consente di individuare un raggruppamento (o classe), quello degli acidi, al quale assegnare, o dal quale escludere, utilizzando criteri di somiglianza o differenza, ogni singola sostanza, realizzando un processo di organizzazione e classificazione.

Per una corretta classificazione, la scelta di quali e quante caratteristiche prendere in considerazione è delicata e cruciale: troppi parametri porterebbero a un'eccessiva specializzazione, a molti gruppi, ciascuno con pochi componenti, mentre pochi parametri, al limite uno solo, porterebbero a gruppi molto affollati, con perdita di specificità. D'altro canto, la scelta di quali caratteristiche utilizzare è funzione degli aspetti ai quali si vuole dare risalto e dipende strettamente da quanto approfondita e dettagliata sia la conoscenza della natura degli oggetti, e delle teorie elaborate intorno ad essa. Nel caso delle sostanze

chimiche, queste sono mutate ed evolute nel tempo, causando un continuo cambiamento nella definizione delle loro caratteristiche salienti e nella loro classificazione [13].

Ripercorrere la successione cronologica delle definizioni che sono state formulate per il concetto di acidità evidenzierà come esse siano state sempre dipendenti dalle teorie chimiche dominanti, ed ogni volta una nuova proposta abbia incluso o sostituito la precedente. In ogni caso, ciascuna di queste definizioni ha costituito l'analogia organizzativa più potente, coerente con i fatti sperimentali e le teorie accettate in ogni epoca.

In questo contributo, si cercherà di evidenziare questa stretta connessione, senza nessuna pretesa di dare un racconto esaustivo della Storia degli acidi e delle basi.

Le origini: la definizione sensoriale e qualitativa di acidità

Inizialmente, il termine *acido* era usato per caratterizzare sostanze specifiche, e solo in seguito fu esteso a indicare una classe di sostanze, ma si può affermare che il concetto di acidità ha fatto parte del patrimonio delle conoscenze dell'uomo, già in epoca pre-alchimistica.

Dal punto di vista etimologico, il termine ha la stessa radice di aceto, ed entrambi possono essere fatti risalire al latino *acer*, che significava aspro, pungente. Questo si collega direttamente alle prime forme d'indagine della realtà circostante e alla prima analisi delle caratteristiche delle sostanze, che è stata quella sensoriale. Era il senso del gusto a caratterizzare le sostanze acide, così come il sapore amaro (e la scivolosità al tatto) a caratterizzare quelle alcaline, così chiamate dall'arabo *al-qaly*, che indicava le ceneri, dalle quali si estraevano le prime sostanze basiche di uso comune.

La percezione sensoriale era ritenuta, in linea con la filosofia aristotelica, la rilevazione di certe entità intimamente associate alla materia, le *forme sostanziali* o *qualità reali*. Solo quando una forma sostanziale era presente in un corpo, la proprietà si manifestava. Sebbene potessero essere percepite solo quando erano associate alla materia, le qualità conducevano una sorta di esistenza propria e indipendente, poiché potevano essere introdotte o rimosse dai corpi, in condizioni adeguate. L'acidità era una di queste qualità.

Anche gli altri sensi, soprattutto, vista e olfatto, sono stati utilizzati nei primitivi approcci alla caratterizzazione delle sostanze. Queste indagini *sensoriali*, basate sull'individuazione di proprietà organolettiche, come colore, odore, sapore, consistenza, lucentezza o opacità, hanno consentito di attribuire a ciascuna sostanza dei carat-

teri *familiari*, riconoscibili da tutti, sulla base dei quali è stato possibile formulare dei *concetti comuni*, come quello sull'acidità. Proprio perché familiari, i concetti comuni si sono diffusi, nello spazio e nel tempo, influenzando, in qualche modo, l'elaborazione dei corrispondenti concetti scientifici. È proprio grazie al suo significato familiare, che ha costituito una forza unificante, che è si mantenuta l'identità fondamentale del concetto di acidità, malgrado la moltitudine di concetti scientifici che sono stati elaborati successivamente [10].

Grazie al loro uso nelle attività quotidiane, e in quelle arti e mestieri che comportavano la manipolazione e la trasformazione dei materiali, alcune sostanze sono entrate a far parte delle conoscenze comuni. Sebbene di aspetto differente, esse presentavano delle caratteristiche simili, che consentivano di raggrupparle in classi, delle quali si è cercato di spiegare l'origine, attraverso la formulazione di ipotesi e teorie. È evidente, comunque, che, per il suo carattere *soggettivo*, la percezione sensoriale non poteva continuare a costituire a lungo un criterio generalmente accettabile per la caratterizzazione delle sostanze. Dopo secoli di osservazione e sperimentazione, la conoscenza del loro comportamento sotto diverse condizioni, ha consentito di aggiungere altre caratteristiche *oggettive*, come quelle *fisiche* (stato di aggregazione, malleabilità, solubilità in acqua, peso specifico), e, più tardi, *chimiche* (variazioni nell'aspetto e nelle proprietà a seguito di riscaldamento o per interazione con altre sostanze).

La rivoluzione scientifica: le definizioni operative e meccanicistiche dell'acidità

Nel XVII secolo ebbe inizio quella rivoluzione scientifica che avrebbe portato al superamento delle concezioni aristoteliche, soprattutto nel campo dell'astronomia, della meccanica, e anche della chimica. In quest'ultimo campo, il contributo principale fu dato da Robert Boyle (1627-1691), il cui approccio era così lontano dalla principale corrente scientifica galileo-newtoniana da rendere a volte incomprensibile l'enorme prestigio del quale godette presso i suoi contemporanei [4]. Nel solco della filosofia baconiana, la sua attività d'indagine si caratterizzò per la particolare attenzione alla sperimentazione, finalizzata alla dimostrazione dell'inconsistenza e dell'inesattezza di numerose teorie del passato e del presente. Pur non disdegnando un approccio meccanicistico, egli rimase, comunque, un filosofo naturale e, nel caso specifico degli acidi, preferì formulare una definizione fenomenologica e operativa [23]: gli acidi causano

effervescenza quando sono mescolati con il calcare, sciolgono i metalli in varia misura e precipitano lo zolfo e le altre sostanze sciolte negli alcali; gli alcali danno un precipitato giallo (ossido mercurico) con il sublimato corrosivo¹.

A queste proprietà, per altro ben note, aggiunse un saggio qualitativo per il rapido riconoscimento degli acidi, basato sulla loro proprietà di colorare in rosso gli estratti acquosi di certi vegetali, quali violette, fiordalisi, rose, bucaneeve, primule, cocciniglia e tornasole [5]:

«Prendi un buon sciroppo di viole, impregnato con la tintura dei fiori, e gettane un po' su un foglio di carta bianca (perché così il cambiamento di colore sarà più vistoso, e l'esperimento potrà essere praticato in quantità minori) e su questo liquore lascia cadere due o tre gocce di spirito, sia di sale che di aceto o quasi qualsiasi altro liquore eminentemente acido, e sulla miscela di queste troverete lo sciroppo subito diventato rosso»².

Invece, le sostanze alcaline, coloravano questi estratti in verde o blu. Non si può non apprezzare il fatto che queste definizioni operazionali si basavano su un criterio *oggettivo*, affrancando il filosofo naturale dalla dipendenza dalla *soggettività* dell'analisi organolettica.

Nello stesso secolo, l'affermarsi delle teorie meccaniciste portò ad attribuire l'origine delle proprietà delle sostanze alla forma delle loro particelle microscopiche, che erano immaginate nelle maniere più fantasiose. Nicolas Lémery (1645-1715) enfatizzò le proprietà aggressive degli acidi nei confronti di alcali e metalli, attribuendole alla forma delle loro particelle, dotate di aculei più o meno acuminati, che ne modulavano la reattività [16]:

«... l'acidità di un liquido è costituita dalle particelle appuntite dei sali, che sono in agitazione».

A questo, Wilhelm Homberg (1652-1715), aggiunse la possibilità che gli aculei penetrassero nei pori delle particelle degli alcali e dei metalli senza rompersi, come una spada nel fodero, in modo che ne potessero, poi, essere estratte, per formare, di nuovo, le sostanze di partenza.

A conferma di come la formulazione dei concetti scientifici sia stata sempre legata alle teorie dominanti,

¹ Cloruro mercurico, HgCl₂.

² Take good syrup of violets, impregnated with the tincture of the flowers, drop a little of it upon a white paper (for by that means the change of colour will be more conspicuous, and the experiment may be practised in smaller quantities) and on this liquor let fall two or three drops of spirit, either of salt or vinegar or almost any other eminently acid liquor, and upon the mixture of these you shall find the syrup immediately turned red.

Isaac Newton (1642-1727) rovesciò la prospettiva, descrivendo gli acidi come sostanze «dotate di una grande forza attrattiva, nella quale consiste la loro attività». Per i chimici newtoniani la proprietà più sorprendente degli acidi rimase la loro affinità o, come diremmo noi, la loro reattività.

Il grande prestigio scientifico internazionale di Newton fece correre alla Chimica il rischio di essere fagocitata dalla Meccanica; per evitare questo pericolo, i chimici più accorti risposero dando enfasi alla *specificità* dell'azione chimica, in opposizione alla generalità e *uniformità* dei fenomeni fisici. Così, nel suo Dizionario [20] Pierre-Joseph Macquer (1718-1784) definì gli acidi come «sostanze saline semplici» che a volte possono essere ottenute solide, ma di solito si trovano allo stato liquido, e attribuì la minore reattività degli acidi vegetali e animali rispetto a quelli minerali al fatto che contengono «una certa quantità di olio». Pur descrivendo in dettaglio ogni acido, non offriva, però, alcuna spiegazione dell'acidità, mentre affermava: «La causticità dei corpi dipende interamente dallo stato della soluzione salina, e principalmente delle materie acide che essi contengono.» La sua ultima spiegazione della causticità fu data in termini newtoniani: «la causticità [del sublimato corrosivo] non è altro che il suo potere dissolvente, o la sua disposizione a combinarsi con altri corpi; e questa disposizione non è altro che attrazione, che è tutt'uno che peso o gravitazione».

Di approccio pre meccanicista appare la definizione riportata nella prima edizione dell'*Encyclopédie* [1]: l'*Acide* è quella sostanza «che punge la lingua e causa allo stesso tempo una sensazione di asprezza»³. Ma, soprattutto, l'*Encyclopédie* introduceva una distinzione tra acidi *manifestes*, che provocavano fenomeni evidenti, e acidi *cachés* [nascosti], che non erano percepiti al gusto, ma manifestavano altre proprietà, la più importante delle quali era l'effervescenza che si produceva solo quando erano mescolati con un altro tipo di corpi chiamati alcali. Tra i primi, l'aceto e lo spirito dell'aceto, i succhi di mele selvatiche, limoni, arance, limoni crespini, tamarindi e frutti non maturi, lo spirito di allume, lo spirito di vetrolo, lo spirito di zolfo, attirato dalla campana, lo spirito di sale. Infine, gli acidi nascosti potevano essere riconosciuti anche da alcuni cambiamenti di colore:

«... per provare un acido nascosto, mettetelo con una tintura blu di qualche vegetale, come un'infusione, o

³ *ce qui pique la langue & lui cause en même temps un sentiment d'aigreur.*

dello sciroppo di violette diluito con dell'acqua; se la tintura blu diventa rossa per questo mescolamento, è un segno di acidità; & la tintura blu diventerà più o meno rossa secondo che il corpo che si analizzerà con questo mezzo sarà più o meno acido. Se, al contrario, la tintura blu diventa verde, è una prova di alcalinità»⁴.

Gli alcali erano definiti in opposizione agli acidi «poiché è dell'essenza salina degli alcali a contenere l'acido»⁵.

L'introduzione del termine *base* nel vocabolario chimico è solitamente attribuita al chimico francese Guillaume François Rouelle (1703-1770), che l'usò in una memoria sui sali scritta nel 1754, come estensione di una precedente versione del 1744. Rouelle sottolineava come il numero di sali conosciuti fosse aumentato notevolmente tra il XVII e l'inizio del XVIII secolo, sia perché ne erano stati preparati di nuovi, sia per la crescente capacità di distinguere tra composti di sodio e potassio, ma soprattutto perché il concetto era stato generalizzato, includendo sostanze come gli allumi e i vetrioli (cioè i solfati), prima esclusi. Per includere tutti questi sali, Rouelle definì esplicitamente un sale neutro come il prodotto formato dall'unione di un acido con qualsiasi sostanza, sia essa un alcali idrosolubile, un alcali volatile, una terra assorbente, un metallo o un olio, capace di servire da *base* al sale «dandogli una forma concreta o solida» [15]. Poiché la maggior parte degli acidi conosciuti nel XVIII secolo erano liquidi volatili o «spiriti», mentre i sali, in genere, erano solidi cristallini, base era la sostanza che distruggeva la volatilità o lo spirito dell'acido, dando solidità al sale risultante.

Fino al XVIII secolo, quindi, il dibattito scientifico si animò attorno a due questioni fondamentali: 1) quali fossero le proprietà sensoriali elementari di tutti i corpi materiali, che potessero spiegare la varietà apparentemente infinita di fenomeni osservati, 2) come le proprietà di un corpo materiale fossero correlate con quelle dei suoi componenti immediati. La prima questione era risolta da alcuni con l'additività delle qualità, mentre la seconda si trasformò nel problema più complesso del rap-

porto tra proprietà e struttura. La prima, attraverso i quattro elementi aristotelici e i tre principi di Paracelso, culminò infine nella chimica dei principi dei secoli XVII e XVIII, con la ricerca di un componente portatore di proprietà comuni. Il secondo problema trovò espressione prima nella chimica meccanica di Boyle, poi nella chimica dinamica di Newton e infine nella moderna teoria elettronica della materia, ma nessuna delle due posizioni risultava convincente, dal momento che mancavano in entrambi i casi ulteriori informazioni.

Lavoisier e la definizione analitica

In sintonia con la tradizione chimica settecentesca, che aveva rinunciato alle visioni meccanicistiche, per ritornare a un approccio più strettamente sperimentale, Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) si propose di chiarire la composizione delle sostanze, piuttosto che studiarne la reattività. L'attenzione agli aspetti quantitativi degli esperimenti, che, nella seconda metà '700, era sempre più diffusa nella pratica chimica, gli consentì di operare una chiara distinzione tra corpi semplici e corpi composti, e di mettere a punto un sistema razionale di nomenclatura, basato sul binomio genere/specie, che, implicitamente, presupponeva la caratterizzazione e classificazione delle sostanze.

Dall'identificazione dei corpi semplici che compongono quelli composti, si convinse che le sostanze acide contenessero tutte lo stesso corpo semplice, e che fosse questo a fungere da *principio acidificante*, in grado, cioè, di conferire, con la sua sola presenza, le proprietà acide alle sostanze che lo contenevano: «l'aria più pura, eminentemente respirabile, è il principio che costituisce l'acidità; che questo principio è comune a tutti gli acidi» [14]. Il termine principio era qui usato in un'accezione diversa da quella comune alla scienza settecentesca, perché indicava una *parte costituente*, sperimentalmente isolabile e accessibile.

A questo principio impose un nome nuovo, che ne rimarcasse la funzione, ossigeno, cioè generatore di acidità, allo scopo di svincolare questo corpo semplice dall'idea che esso potesse esistere solo allo stato gassoso (*aria vitale*). Inoltre, il fatto che esso fosse legato alle proprietà acidificanti piuttosto che a quelle comburenti (che pure lo stesso Lavoisier aveva brillantemente evidenziato) mostra quanto fosse importante per lui questo aspetto e quanto fosse sicuro in quel momento della correttezza delle proprie opinioni.

Questa definizione di acido aveva in sé un carattere unificante e costituì un primo tentativo di classificazione

⁴ ... pour éprouver un acide caché, mettez-le avec une teinture bleue de quelque végétal, comme sera une infusion, ou du sirop de violettes délayé dans de l'eau; si la teinture bleue devient rouge par ce mélange, c'est une marque d'acidité; & la teinture bleue deviendra plus ou moins rouge, selon que le corps qu'on éprouvera par son moyen sera plus ou moins acide. Si au contraire la teinture bleue devenoit verte, c'est une preuve d'alcalinité.

⁵ ... puisqu'il est de l'essence saline des alkalis de contenir de l'acide.

delle sostanze in funzione degli elementi che le componevano. Essa fu generalmente accettata perché molti acidi contengono effettivamente ossigeno e sono tanto più acidi quanto più ossigeno contengono. Va ricordato che, alla fine del '700, non si attribuiva alcun significato all'intervento dell'acqua nella formazione di acidi e basi, né alla sua eliminazione nelle reazioni di neutralizzazione. Sebbene contenesse ossigeno, l'acqua non era acida, ma questo fu attribuito al fatto che, evidentemente l'idrogeno non era una base acidificabile.

Il XIX secolo: l'idrogeno come elemento acidificante

Tuttavia, la scelta dell'ossigeno come principio acidificante non era corretta: due chimici francesi, che erano stati collaboratori di Lavoisier, Claude Louis Berthollet (1748-1822) e Louis Jacques Thenard (1777-1857), scoprirono che sostanze dalle deboli proprietà acide come l'acido prussico (HCN) e l'acido solfidrico (H_2S) non contengono ossigeno. Tuttavia, la teoria di Lavoisier pareva così convincente e la sua autorevolezza di chimico così incontestabile, che fu facile concludere che essi non fossero acidi.

Nel 1810 il chimico inglese Humphry Davy (1778-1829) dimostrò che l'acido muriatico (HCl) contiene soltanto idrogeno e un altro elemento, che egli stesso aveva isolato sotto forma di un gas verde giallastro, in greco cloro. Come conseguenza della successiva scoperta che anche gli acidi bromidrico e iodidrico non contengono ossigeno ma idrogeno, divenne chiaro che tutte le sostanze generalmente ritenute acidi contenevano effettivamente idrogeno, e quindi esso sostituì l'ossigeno come elemento acidificante. Sebbene non corretta, la teoria dell'acidità di Lavoisier costituì una tappa fondamentale verso la piena comprensione di questo concetto, perché, partendo dal riconoscimento di caratteri comuni nella composizione e nella reattività degli acidi, stimolò, proprio nei punti in cui era sbagliata, una profonda riflessione e una verifica sperimentale che avrebbero consentito di formulare teorie migliori [11].

Restava, però, da chiarire come mai gli idrocarburi, composti di idrogeno e carbonio, non mostrassero caratteristiche acide e, soprattutto, capire dove aveva sbagliato Lavoisier nel formulare una teoria che ancora convinceva parecchi illustri chimici. Tra questi, Jöns Jakob Berzelius (1779-1848), il quale, nel formulare la teoria del dualismo elettrochimico, aveva attribuito cariche opposte agli ossidi metallici e a quelli non metallici, e classificato acidi e basi in funzione della loro carica elettrica, in modo che la loro reazione di neutralizzazione fosse innescata dall'attrazione tra cariche opposte.

Nessuna ipotesi era stata formulata sull'origine chimica delle basi, classificate banalmente come sostanze che reagivano con gli acidi, secondo rapporti costanti, determinati, nel 1783, da Jeremias Benjamin Richter (1762-1807). Proseguendo le indagini sui rapporti di combinazione, nel 1833, Thomas Graham (1805-1869) dimostrò l'esistenza di tre acidi fosforici che differivano non solo per il contenuto in molecole d'acqua, ma anche perché ciascuno neutralizzava una quantità di base differente. Graham giustificò questa evidenza formulando l'ipotesi che la reazione di neutralizzazione, con formazione di un sale, consistesse nella sostituzione, da parte di una molecola di base, di una molecola d'acqua che prima era legata all'acido come parte essenziale della sua molecola.

Il chimico tedesco Justus von Liebig (1803-1873), che aveva studiato le reazioni di sostituzione che coinvolgevano il radicale benzilico, si accorse della stretta analogia tra i due fenomeni e, nel 1838, formulò l'ipotesi che, nella formazione dei sali non venissero sostituite molecole d'acqua, ma singoli atomi di idrogeno, come quello dell'idruro di benzoile, la cui sostituzione dava origine ai composti della serie benzilica:

«... gli acidi sono composti particolari di idrogeno nei quali l'idrogeno può essere sostituito da metalli. I sali neutri sono quei composti della stessa classe nei quali l'idrogeno è sostituito dall'equivalente di un metallo»⁶ [22].

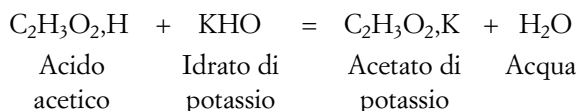
Questo era in accordo con quanto stava emergendo dalle indagini in chimica organica, e cioè che il comportamento chimico di uno stesso elemento potesse variare in funzione degli elementi cui era *prossimo*. Liebig utilizzò questo criterio per differenziare gli atomi di idrogeno, attribuendo la causa dell'acidità non a tutti, ma solo a quelli che potevano essere sostituiti da atomi metallici, conciliando la definizione analitica con quella funzionale, che definisce *generi funzionali* quelli i cui componenti condividono una funzione comune, per esempio un modello di reattività chimica [24].

La definizione di Liebig fu accettata e utilizzata per oltre 50 anni ed è ancora consistente con le moderne definizioni; tuttavia, non riuscì a dare una spiegazione teorica delle proprietà delle basi, limitandosi alla definizione empirica di sostanze che neutralizzano gli acidi, formando i sali. Alle stesse conclusioni arrivò, seguendo un percorso differente, il chimico francese Charles Gerhardt (1816-1856), come riportato da Wurtz [25]:

⁶ acids are particular compounds of hydrogen, in which the hydrogen can be replaced by metals. Neutral salts are those compounds of the same class in which the hydrogen is replaced by the equivalent of a metal.

«Le cose rimasero lì fino a Gerhardt. Questo chimico, essendo stato indotto da considerazioni tratte dalla chimica organica a raddoppiare il peso atomico dell'ossigeno e a rapportare tutti i corpi a 2 volumi di vapore, riconobbe che gli acidi monoatomici non contengono gli elementi di una molecola d'acqua. Da allora in poi fu necessario considerarli come un insieme contenente idrogeno che potesse essere sostituito da metalli. Questa è la definizione che regna ancora oggi.

Per noi gli acidi sono composti idrogenati in cui l'idrogeno è unito a un radicale elettronegativo. Si riconoscono principalmente per l'azione che esercitano sugli idrati basici, azione che consiste in una doppia decomposizione che porta alla produzione di acqua e alla sostituzione dell'idrogeno con un metallo:



Tuttavia, questa reazione da sola non sarebbe sufficiente a caratterizzare gli acidi. Anche altri corpi ce l'hanno, ad esempio i fenoli. Aggiungeremo questa caratteristica di poter fornire un cloruro che ne deriva per sostituzione di Cl con OH il quale è capace, se trattato con acqua, di riprodurre l'acido primitivo contemporaneamente all'acido cloridrico».

La teoria elettrolitica e il culto del protone

Perché la definizione analitico-funzionale arrivasse a piena maturità fu necessario attendere che gli studi sulle proprietà colligative e sulla conducibilità elettrica migliorassero la comprensione della composizione delle soluzioni. All'inizio del XIX secolo, dopo la scoperta della pila da parte di Alessandro Volta (1745-1827), i chimici iniziarono a sottoporre svariati tipi di sostanze all'azione di questo nuovo strumento, così potente da decomporre molte di quelle che avevano resistito a ogni attacco chimico. Nel maggio del 1800, William Nicholson (1775-1815) e Anthony Carlisle (1768-1840) decomposero l'acqua nei suoi elementi costitutivi, e, qualche mese dopo, William Cruickshanks (1745-1800) scoprì che il passaggio della corrente elettrica rendeva acido il liquido attorno al terminale positivo della pila, alcalino quello intorno al terminale negativo. Entro la fine dell'anno, Johann Wilhelm Ritter (1776-1810) raccolse, in contenitori separati, i due gas che si erano sviluppati agli elettrodi, confermandone l'identità e determinandone il rapporto in volume, molto prossimo a quello con il quale si combinavano per dare l'acqua.

Questi e altri risultati, non solo avevano ispirato a Berzelius la teoria del dualismo elettrochimico, ma associavano idrogeno e ossigeno alla composizione di acidi e basi. Nel 1803, Berzelius e William Hisinger (1766-1852) trovarono che le sostanze combustibili, gli alcali, e le terre (ossidi) migravano verso il polo positivo della pila, l'ossigeno, gli acidi e le sostanze ossidate verso quello negativo.

Negli anni successivi, gli studi sull'elettrolisi mostrano che le soluzioni acquose di acidi e basi erano buone conduttrici dell'elettricità, ma l'acqua pura mostrava una conducibilità estremamente bassa. Inoltre, le soluzioni che obbedivano alla legge formulata da François-Marie Raoult (1830-1901) sull'innalzamento ebullioscopico e l'abbassamento crioscopico delle soluzioni erano cattivi conduttori dell'elettricità, mentre quelle che deviavano da questa legge erano buoni conduttori. Per spiegare queste osservazioni sperimentali, il 6 Giugno 1883, Svante August Arrhenius (1859-1927), sottopose all'Accademia Svedese delle Scienze una teoria secondo la quale, in queste ultime soluzioni, i soluti avevano subito una dissociazione (tanto maggiore quanto maggiore era la diluizione) in atomi o gruppi di atomi dotati di carica elettrica, i quali, muovendosi entro il campo elettrico generato nella soluzione dagli elettrodi della pila, conducevano la corrente elettrica. Proprio a causa di questo loro supposto movimento, Michael Faraday (1791-1867) aveva già chiamato queste particelle ioni (dal greco, vaganti).

Mentre però Faraday era convinto che si formassero in soluzione solo a seguito del passaggio della corrente elettrica, Arrhenius riteneva che gli ioni esistessero già nel composto solido, chiamato elettrolita, in un rapporto tale da garantire la neutralità di carica osservata sperimentalmente, e che l'acqua li separasse gli uni dagli altri. Poiché le loro soluzioni acquose conducevano la corrente, anche gli acidi dovevano essere considerati elettroliti e il loro componente comune, piuttosto che l'atomo di idrogeno era lo ione H^+ . Allo stesso modo, la conducibilità delle soluzioni acquose degli idrossidi basici poteva essere fatta risalire alla loro natura di elettroliti, e alla presenza, in tutti, dello ione OH^- . Così, gli acidi furono definiti come elettroliti contenenti lo ione H^+ e le basi elettroliti contenenti lo ione OH^- , entrambi liberati in soluzione acquosa. Di conseguenza, le reazioni di neutralizzazione procedevano con formazione di acqua:



Questa definizione, che predominò fino agli anni '20 del novecento, confermava quella di Liebig di acido, ma

aggiungeva una spiegazione dell'origine delle proprietà delle basi. Tuttavia, per quanto semplice e chiara, essa aveva il limite di essere ristretta alle soluzioni acquose, proprio mentre si intensificavano le indagini sui solventi non acquosi. Inoltre, non spiegava il comportamento acido di quelle sostanze che non contenevano atomi di idrogeno, come CO_2 e SO_3 , o nelle quali essi erano legati in maniera covalente, come negli alogenuri di idrogeno gassosi, né quello basico di sostanze che, come l'ammoniaca e le ammine organiche, non contenevano ioni ossidrilici.

Per includere anche altri solventi, furono proposte nuove definizioni, che, nel tentativo di essere generali, individuavano, caso per caso, un catione e un anione, generati dalla dissociazione del solvente, come responsabili delle proprietà acide e basiche [8]. In questo modo si aveva una perdita di uniformità, che invece era un'esigenza concettuale sempre più avvertita, per orientarsi nella varietà e nella complessità dei fenomeni chimici.

Questi tentativi evidenziano una contrapposizione, che si è ampliata negli anni successivi, che permane tuttora, tra l'esigenza di un'uniformità concettuale, che richiede una definizione quanto più possibile generale, e quella di un approccio pratico, semplice e chiaro, avvertita soprattutto dai chimici analitici, sia nell'ambito sperimentale, che in quello didattico.

La biforcazione

Nel 1923, nell'evoluzione della definizione del concetto di acidità si verificò una *biforcazione*, in quanto furono formulate due teorie, ispirate a criteri diversi. Una cercava di completare il lungo cammino intrapreso per conciliare la teoria con la percezione comune di queste sostanze, l'altra aveva lo scopo di collegare e razionalizzare, con una spiegazione semplice e unificante, secondo un approccio riduzionista, quanti più fatti chimici fosse possibile.

Inoltre, i tempi erano maturi perché si stabilisse definitivamente che il comportamento chimico di una sostanza (reattività) non dipende soltanto dalle qualità intrinseche del singolo soggetto (molecola, atomo, ione), ma anche, e soprattutto, dalle relazioni con altre entità (reattivi). Come avevano mostrato le tabelle di affinità del XVIII secolo, la reattività di ogni singola sostanza varia, e in maniera considerevole, al variare dell'altro reagente.

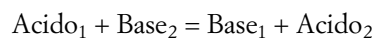
Le due differenti visioni dei sistemi acido-base, elaborate nel 1923, tenevano conto sia della composizione microscopica delle sostanze (e, quindi, erano *microstruttu-*

rali), che della maniera con la quale queste caratteristiche erano utilizzate per interagire con le sostanze antagoniste (e quindi erano *funzionali*). Il trasferimento di uno ione idrogeno da un acido a una base, o la condivisione di un doppietto elettronico tra una base e un acido, furono posti al centro della reazione di neutralizzazione, condizione *indispensabile* per esercitare le funzioni di acido e di base.

La definizione funzionale di Brønsted e Lowry

Per giustificare anche le proprietà acide o basiche delle soluzioni non acquose, fu necessario un salto concettuale, rinunciando ad attribuire l'etichetta di acido o di base in senso assoluto, ma vincolandola alla reazione presa in considerazione. Il chimico inglese Thomas Martin Lowry (1874-1936) e quello danese Johannes Nicholas Brønsted (1879-1947) modificarono, in maniera indipendente, la definizione secondo Arrhenius, dando enfasi al comportamento chimico delle sostanze, piuttosto che alla loro composizione. In questo nuovo approccio, quello che variava sostanzialmente era la funzione della base, che non doveva più *possedere* uno ione ossidrilico, ma *accettare* uno ione idrogeno, con evidente transizione da una concezione analitica a una funzionale:

«Lo scopo di questo breve trattato è dimostrare i vantaggi associati a una concezione di base modificata. I vantaggi formali nel definire le basi come sostanze capaci di legare ioni idrogeno sono immediatamente evidenti:



In questo schema, secondo il quale viene stabilito il concetto di acido (A), quello di base (B) sarebbe allora contemporaneamente definito, e quindi la reciproca connessione tra le proprietà dell'acido e della base è data nel modo più semplice e chiaro»⁷ [7].

L'acido, quindi, piuttosto che *possedere* uno ione H^+ , doveva essere in grado di *trasferirlo* alla base. L'idea della reazione acido – base come il trasferimento di uno ione H^+ rimuoveva molti vincoli preesistenti, non ultimo quello delle cariche; l'aver spostato l'attenzione dalla composizione alla funzione, includeva tra acidi e basi

⁷ Die formalen Vorteile einer Definition der Basen als Stoffe, die Wasserstoffionen anzulagern vermögen, sind unmittelbar einleuchtend. In dem Schema (I), nach welchem der Begriff der Saure (S) festgestellt worden ist, wäre dann nämlich gleichzeitig der Begriff der Base (B) definiert und somit der gegenseitige Zusammenhang der Saure- und Baseneigenschaften in einfachster und übersichtlichster Weise gegeben.

anche molecole prive di legami ionici, come l'etanolo tra gli acidi e l'ammoniaca tra le basi.

Questa nuova definizione, che includeva quella secondo Arrhenius, era indipendente dal solvente usato, anche se limitata a quelli protogeni, e valida addirittura in assenza di solventi, essendo estendibile alle reazioni in fase gassosa o solida. Infine, anche il comportamento delle sostanze anfotere veniva riformulato in funzione delle specie con cui esse interagivano (e quindi della loro *funzione*). Secondo questo nuovo modello, l'acqua non è più anfotera perché «si dissocia in ioni idrogeno che caratterizza gli acidi e ione ossidrilico che caratterizza le basi»⁸ [2], ma è considerata una base per il fatto che accetta uno ione H⁺ da HCl e contemporaneamente un acido perché cede uno ione H⁺ a NH₃.

Una conseguenza immediata di questa nuova maniera di concepire le reazioni di neutralizzazione era il fatto che ciascun acido, dopo aver ceduto un protone, si trasformava in una sostanza dalle caratteristiche basiche perché, almeno potenzialmente, poteva riprendere il protone per ricostituire l'acido di partenza. Perciò, non si parlava più di un singolo acido o di una singola base, ma piuttosto di coppie acido-base coniugate (o corrispondenti). Inoltre, un acido non poteva definirsi tale fintantoché non avesse ceduto un protone a una base. Le due azioni erano inscindibili, e la reazione di dissociazione acida postulata da Arrhenius:



era soltanto un'astrazione mentale, una mezza reazione ipotetica, senza realtà fisica, se non si completava con un'altra semi-reazione, nella quale una base acquistasse lo ione H⁺. Questo, infatti, non poteva esistere nelle soluzioni in quantità apprezzabili, ma era legato alle molecole di solvente, che, in assenza di altri soluti, si comportava da base. In accordo con questa definizione, l'ammoniaca, pur non contenendo ioni OH⁻, si comportava da base, perché era in grado di accettare ioni H⁺.

La definizione secondo Arrhenius era smentita nei suoi presupposti strutturali, ma, poiché, in ogni caso, alla fine si generavano in soluzione ioni ossidrilici, essa era confermata nella sua interpretazione fenomenologica dell'origine dell'alcalinità.

Il solvente acqua, come tutti i solventi protici, giocava il doppio ruolo di specie potenzialmente anfotera, sia acida che basica. Nei solventi come gli idrocarburi, che non erano in grado di accettare o liberare protoni, gli

acidi e le basi non si dissociavano, ma le tipiche reazioni acido base potevano ancora avvenire, purché fossero presenti almeno due coppie acido base, per esempio un acido e un indicatore nella forma basica.

Il culto dell'elettrone: la teoria elettronica di Lewis

Nella prima metà del XX secolo, le procedure conoscitive dei chimici subirono un mutamento, che imponeva una ridefinizione della chimica e dei suoi concetti [9]. Uno spartiacque importante, in questo senso, fu la Discussione su "The Electronic Theory of Valence" organizzata da Lowry nel 1923 a Cambridge, presso il Dipartimento di Chimica Fisica di cui era direttore, e dalla Faraday Society. Poiché forniva una base logica di supporto agli schemi organizzativi della chimica, senza imporre un cambiamento, l'elettrone non era percepito come rivoluzionario dai chimici, come lo era per i fisici [21]. Anche la chimica organica lo assimilò, riconoscendone l'importanza come particella materiale che mediava il legame di valenza. Tuttavia, in seguito al successo dell'equazione di Schrödinger nei sistemi monoelettronici, e all'avvento dell'elettrone relativistico e rotante, mentre la fisica fu reintegrata come scienza paradigmatica e rivendicò l'elettrone per proprio conto, i chimici, rendendosi conto che per i sistemi a molti elettroni la trattazione era poco efficace per gli scopi pratici, adottarono una metodologia semi-empirica deliberatamente divergente.

Avendo scoperto l'elettrone, nel 1897, il contributo di Joseph John Thomson (1856-1940) a questa rivoluzione era indiscusso, ma qui è rilevante notare l'analisi approfondita che egli compì sul contributo degli elettroni alla formazione del legame chimico e alle proprietà molecolari, insistendo particolarmente sulla necessaria presenza negli atomi di doppietti (dipoli) e sul comportamento delle sostanze come dielettrici. Questo avrebbe trovato una precisa eco nel modello atomico di Lewis e nel linguaggio usato da Lowry.

Nello stesso 1923, Gilbert Newton Lewis (1875-1946) pubblicò *Valence and Structure of Atoms and Molecules* [17], il cui obiettivo dichiarato era quello di riconciliare i due punti di vista sulla sistemazione degli elettroni negli atomi, quello statico dei chimici e quello dinamico dei fisici, e, partendo dal legame chimico, definire la struttura delle molecole. Anche se rimaneva misteriosa dal punto di vista fisico, considerava l'idea di valenza della chimica organica uno strumento potente e non ambiguo per la previsione delle strutture [17, p. 67].

Con l'intento di spiegare la natura del legame chimico, riprese le idee di Berzelius, Davy e Arrhenius sulla

⁸ [...] dissociates into the hydrogen ion characteristic for acids and the hydroxyl ion characteristic for bases.

natura elettrica di atomi e molecole, chiedendosi se fosse possibile classificare tutte le reazioni in termini di movimento di elettroni. La sua risposta fu affermativa, a condizione di usare quella che chiamava la moderna teoria dualistica, ossia assegnando a ciascun atomo in un composto un numero intero di cariche positive o negative, che chiamò *numero polare*, in accordo con Branch [6]. Questo nuovo approccio risolveva il problema per quei composti nei quali era accertata la presenza di una separazione di cariche, che, invece, rimaneva irrisolto per i composti organici, generalmente non polari, le cui proprietà (costante dielettrica) indicavano una separazione di cariche minima o nulla.

Nel capitolo VI formulò la sua idea di struttura atomica e di legame chimico [17, pp. 81-82]:

«In quasi tutte le molecole, comunque, dobbiamo considerare l'elettrone come certamente raggruppato in coppie. Nella mia prima teoria degli atomi, ho rappresentato il gruppo normale di otto elettroni con un cubo con un elettrone a ogni vertice, ma l'idea che gli elettroni siano accoppiati porta piuttosto all'immagine dell'ottetto stabile come un tetraedro con un doppietto di elettroni su ciascun vertice. [...] Ho ritenuto che due elettroni così accoppiati, quando si trovano tra i centri di due atomi, e sono tenuti insieme nei gusci dei due atomi, costituiscano un legame chimico. Abbiamo così un'immagine concreta di quella entità fisica, quel *gancio e occhiello*, che è parte del credo del chimico organico»⁹.

Nel Capitolo XII, dopo aver esaminato l'evoluzione storica del concetto e della definizione di acido e base, ne riportava una propria, formulata allo scopo di ampliarne, sia dal punto di vista teorico che sperimentale, il campo di applicabilità. Questa definizione, basata sull'accettazione/acquisto di una coppia elettronica, era, secondo Lewis, la più generale possibile, perché svincolata completamente da qualunque tipo di solvente o mezzo in cui il sistema agiva [17, p. 142]:

⁹ In nearly all molecules, however, we must consider the electron as definitely grouped in pairs. In my first theory of the atoms I represented the normal group of eight electrons by a cube with an electron at each corner, but the idea that electrons are coupled leads rather to the view that the stable octet is to be represented rather as a tetrahedron with a pair of electron in each corner. [...] Two electrons thus coupled together, when lying between two atomic centres, and held jointly in the shells of the two atoms, I have considered to be the chemical bond. We thus have a concrete picture of that physical entity, that "hook an eye", which is part of the creed of the organic chemist.

«Siamo inclini a pensare a sostanze dalle proprietà acide o basiche, senza aver in mente alcun particolare solvente. Mi sembra che, con generalità assoluta, possiamo dire che una sostanza basica è quella che ha una coppia di elettroni che può essere utilizzata per completare il gruppo stabile di un altro atomo, e che una sostanza acida è quella che può impiegare un doppietto isolato da un'altra molecola per completare il gruppo stabile di uno dei suoi atomi. In altre parole, la sostanza basica fornisce una coppia di elettroni per formare un legame chimico, la sostanza acida accetta tale coppia»¹⁰.

Dal punto di vista sperimentale, definì acidi e basi tutte le sostanze che mostravano le proprietà tipiche degli acidi e delle basi, come la neutralizzazione, l'effetto sugli indicatori e la catalisi, a prescindere dalla loro natura e dal loro esatto modo di azione. Dal punto di vista teorico, mise in relazione queste proprietà con uno scambio di coppie di elettroni e considerò la reazione di neutralizzazione come la formazione di un legame di coordinazione covalente, nel quale l'acido era l'accettore di una coppia di elettroni e la base il donatore, a prescindere che si avesse o no un effettivo scambio di protoni. Si poteva anche avere ionizzazione, ma lo stadio principale della reazione era la formazione del legame di coordinazione covalente.

Questa definizione, pur comprendendo le reazioni acido-base in acqua, nelle quali il protone è l'accettore e l'ossidrile il donatore, estendeva il concetto di reazione acido-base a tutti i tipi di reazione, anche se non coinvolgevano né solvente, né trasferimento di protoni; ne risultò una teoria unificante e consistente con il principio fondamentale che nelle interazioni chimiche si formassero molecole che avessero una configurazione elettronica più stabile di quella dei prodotti di partenza.

Questa teoria fondamentale, paragonata per importanza a quella della relatività in Fisica [19], risultò tanto differente dalle altre, da ricevere un'attenzione iniziale molto scarsa e rimanere ignorata per circa quindici anni, anche perché quella di Brønsted e Lowry (giudicata da lui non completamente sufficiente) aveva suscitato gran-

¹⁰ We are inclined to think of substances as possessing acid or basic properties, without having a particular solvent in mind. It seems to me that with complete generality we may say that a basic substance is one which has a lone pair of electrons which may be used to complete the stable group of another atom, and that an acid substance is one which can employ a lone pair from another molecule in completing the stable group of one of its own atoms. In other words, the basic substance furnishes a pair of electrons for a chemical bond, the acid substance accepts such a pair.

de entusiasmo fra i chimici. Nel 1938, Lewis sarebbe tornato sull'argomento [18], criticando quello che chiamò: «...il culto moderno del protone», riportando numerosi esempi di reazioni essenzialmente acido-base in cui protoni non avrebbero potuto essere coinvolti.

In conclusione, si può affermare che il modello di Lewis di acidi e basi rappresenta il punto finale e unificante di molta parte di questo percorso storico. Nelle definizioni di Lewis è infatti raccolta una tale quantità di concetti chimici che solo un approccio storico può efficacemente evidenziare. E nonostante la termodinamica e la meccanica quantistica siano in grado di risolvere il problema della previsione della reattività acido-base in maniera rigorosa, l'approccio qualitativo di Lewis a questo problema risulta spesso ancora valido.

Conclusioni

Le due differenti visioni dei sistemi acido-base, elaborate nel 1923, tenevano conto sia della composizione microscopica delle sostanze (e, quindi, erano *microstrutturali*), che della maniera con la quale queste caratteristiche erano utilizzate per interagire con le sostanze antagoniste (e quindi erano *funzionali*). Il trasferimento di uno ione idrogeno da un acido a una base, o la condivisione di un doppietto elettronico tra una base e un acido, furono posti al centro della reazione di neutralizzazione, condizione *indispensabile* per esercitare le funzioni di acido e di base.

L'approccio di Brønsted e Lowry, basato sullo scambio protonico, limitato ai solventi protogeni, era più *tradizionale*, più vicino alla percezione familiare di acido e di base, consolidata nell'arco dei millenni, e anche più vicino al chimico analitico, al quale offriva lo strumento per interpretare, in maniera corretta e soddisfacente, tutte le reazioni che utilizzava nel proprio ambito specifico. Pur mantenendosi nel solco della tradizione, dava una spiegazione razionale e corretta dei fenomeni di neutralizzazione, catalisi, cambio di colore degli indicatori, abbracciando tutte le sostanze dal potenziale comportamento acido, basico o anfotero nei solventi protogeni, consentendo la messa a punto di scale di forza acida o basica di validità generale.

L'approccio di Lewis, tanto *innovativo* da rischiare di non essere compreso né accettato, inquadrava le reazioni acido-base nel panorama più ampio delle interazioni fra le sostanze e della formazione dei differenti tipi di legame chimico. Per questo, non poteva basarsi su uno scambio di atomi o ioni, ma sulla formazione di nuovi legami chimici, attraverso la condivisione di coppie di

elettroni. Dato l'enorme numero di specie, molecolari o ioniche, formate attraverso legami covalenti (puri, polari, di coordinazione), le classi di acidi e basi così definite si trovarono a comprendere un enorme numero di casi, costituendo una definizione generale di ampia portata. Questo non poteva che soddisfare le esigenze di coloro che cercavano di ridurre i fenomeni al minor numero di tipi possibili.

Questa biforcazione delle teorie degli acidi e delle basi ha scatenato il dibattito sull'opportunità di adottare l'uno o l'altro sistema e sulla possibilità di individuare tra di esse una relazione *insieme/sottoinsieme*, o, piuttosto, classificarle come assolutamente *incommensurabili*. A distanza di 100 anni dalla loro formulazione, ci sembra ancora irrisolta la questione se nella letteratura scientifica e nella didattica si debba adottare la definizione di Brønsted e Lowry, o se i termini acido e base debbano essere usati nel senso suggerito da Lewis, più ampio, ma distante dal concetto familiare. Inoltre, l'ampliamento della generalità porta come conseguenza, per esempio, l'impossibilità di stabilire una scala universale di forza acida e forza basica, che, perfettamente compatibile con il sistema di Brønsted e Lowry, richiama alla mente di studenti e ricercatori quelle dei potenziali redox, implicando un'ulteriore analogia tra queste due classi di reazioni (consistenti nello scambio di una particella), verosimilmente più efficace di quella che si può individuare tra uno scambio di protoni e una condivisione di elettroni.

Tra coloro che suggeriscono di adottare in ambiti separati le due definizioni, Bell ha proposto [3] di restringere l'uso del termine di acido (e base) alle sostanze che rispondono alla definizione di Brønsted e Lowry, e usare termini differenti per gli acidi e le basi di Lewis, per esempio *elettron-accettore* e *elettron-donatore*, che danno un'idea immediata del comportamento chimico delle specie alle quali ci si riferisce. Secondo Bell, questa proposta rappresenta l'alternativa più soddisfacente, dato che non interferisce con l'uso consolidato, e mantiene la distinzione tra le due classi di molecole. Non implica automaticamente le somiglianze qualitative messe in evidenza da Lewis, ma è abbastanza naturale che donatori di protoni e accettori di elettroni producano spesso gli stessi effetti. In definitiva, le questioni relative all'uso dei termini acido e base riguardano essenzialmente la convenienza e la consistenza, e nessuna fondamentale differenza nell'interpretazione dei fatti sperimentali. Appare allora fuorviante elevare a una questione di principio le controversie su queste definizioni, o parlare di una teoria elettronica degli acidi e delle basi. Per Kauffman, il concetto di acido e base formulato da Brønsted e Lowry

costituisce un compromesso pratico e utile tra il classico, ma troppo restrittivo, concetto di Arrhenius, e quello di Lewis, in qualche modo troppo generale, almeno per gli studenti [12].

In conclusione, anche se non migliora la percezione che il chimico sperimentale ha degli equilibri acido-base, l'approccio di Lewis permette una descrizione generale della reattività.

BIBLIOGRAFIA

- [1] AA. VV., https://fr.wikisource.org/wiki/L%E2%80%99Encyclop%C3%A9die/1re_%C3%A9dition/ACIDE ultimo accesso 19.11.2023.
- [2] ARRHENIUS, Svante August, *Theories of Solutions*, (1913) Sulliman Memorial Lectures, Yale University Press, p. 158.
- [3] BELL, Ronald Percy, *Quarterly Reviews of the Chemical Society*, (1947) 1, 113-125.
- [4] BOAS, Marie, *Boyle as a theoretical scientist*, (1950) The University of Chicago Press, Vol. 41, n° ¾, pp. 261-268: <https://www.jstor.org/stable/227048> ultimo accesso 19.11.2023.
- [5] BOYLE, Robert, *Experiments and considerations touching colours*, (1670) Printed for Henry Herringman, London.
- [6] BRAY, William C., Gerald E. K. BRANCH, (1913) *Journal of the American Chemical Society*, 35, 1440-1447.
- [7] BRØNSTED, Johannes Nicolaus, Einige Bemerkungen über den Begriff der Säuren und Basen [Some observations about the concept of acids and bases], (1923) *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. 42 n° 8, 718-728. DOI: 10.1002/RECL.19230420815.
- [8] CADY, Hamilton Perkins, Howard M. ELSEY, *Journal of Chemical Education*, (1928) 4, 1425-1428.
- [9] CERRUTI, Luigi, *Free Electrons, Lo sviluppo della chimica organica fisica, 1900-1940*, in ABBRI, Ferdinando e Marco CIARDI Eds., Atti dell'VIII Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica, Arezzo, 28-30 Ottobre 1999, Accademia Nazionale delle Scienze, detta dei XL (1999) 207-263: <https://gnfsc.it/wp-content/uploads/2022/03/ATTI-1999.pdf> ultimo accesso 19.11.2023.
- [10] CHANG, Hasok, *Philosophy of Science*, (2012) 79 n° 5, 690-700.
- [11] CROSLAND, Maurice, *Isis*, (1973) 64, 306-325.
- [12] KAUFFMAN, George B., *Journal of Chemical Education*, (1988) 65, 28-31.
- [13] KNIGHT, David, *Ordering the World*, Burnett Books (1981) Londra, UK.
- [14] LAVOISIER, Antoine-Laurent, *Trattato di Chimica Elementare*, nella traduzione di V. Dandolo, Tipografia di Antonio Zappa, 2ª edizione (1792) Venezia.
- [15] LEICESTER, Henry M., *Source Book in Chemistry, 1400-1900*, Harvard University Press (1952) Cambridge, MA, pp 75-79.
- [16] LÉMERY, Nicolas, *Cours de chymie*, (1697) Parigi, pp. 23-24.
- [17] LEWIS, Gilbert Newton, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, American Chemical Society. Monograph series (1923) New York, NY, U.S.A.: Chemical Catalog Company. ISBN 9780598985408.
- [18] LEWIS, Gilbert Newton, Acids and Bases, (1938) *Journal of The Franklin Institute*, 226, 293-313.
- [19] LUDER, W. F., Saverio ZUFFANTI, *The Electronic Theory of Acids and Bases*, (1946) Wiley, New York.
- [20] MACQUER, Pierre-Joseph, *Dictionnaire de Chymie*, (1766) Parigi.
- [21] NYE, Mary Joe, *Remodeling a classic, the electron in organic chemistry*, in *Histories of the electron*, J. Z. Buchwald and A. Warwick eds., MIT Press (2001) Cambridge, MASS, pp. 339-361.
- [22] PARTINGTON, James Riddick, *A short History of Chemistry*, (1989) Dover, N.Y., p. 247.
- [23] SZABADVÁRY Ferenk, A. ROBINSON, *The History of Analytical Chemistry*, in G. SVEHLA Editor, *Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, NL (1980) vol. X, 61-282.
- [24] THYSSEN, Pieter, *Are Acids Natural Kinds?*, Centenary Workshop on the Bifurcation of Acidity-Protonism vs. Electronism, Coburg 7 march 2023.
- [25] WURTZ, Adolphe, *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* (1869) Parigi, Librairie Hachette et Cie.