



Rendiconti

Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL  
*Memorie di Matematica e di Scienze Fisiche e Naturali*  
100° (1982), Vol. VI, fasc. 14, pagg. 135-150.

G.B. MARINI-BETTÒLO (\*) e GIOVANNI SEMERANO (\*\*)

## Due secoli di chimica attraverso le Memorie del XL

Nei cento volumi delle Memorie dei XL pubblicati dal 1782 al 1982 appaiono un certo numero di lavori dedicati alla Chimica (\*), a cominciare da quelli del Lorgna, Fontana e di Avogadro per finire, nel nostro secolo, a quelle di Miolati, Palazzo, Chain, Bover.

Può meravigliare a prima vista che persone come Cannizzaro e Paternò, che di questa Accademia furono presidenti, ed altri illustri chimici non abbiano stampato loro lavori sperimentali in queste Memorie. La cosa si può spiegare in primo luogo con il carattere stesso delle Memorie: in una memoria di chimica non dovrebbero trovare posto scoperte o descrizioni di ricerche ma soprattutto trattazioni che riassumono e discutono risultati sperimentali ed avanzano nuove ipotesi o teorie.

Un altro motivo per cui si trovano pochi lavori di chimica è quello della cronica lentezza della pubblicazione delle Memorie stesse dovuta soprattutto alla difficoltà dei finanziamenti e a quella di avere un apporto costante da parte dei Soci. Ciò vale anche per campi diversi dalla Chimica. Questa difficoltà era già emersa intono al 1850 quando il Segretario Bianchi si rivolgeva ai Soci per chiedere, se non Memorie, almeno i riassunti dei loro lavori pubblicati altrove.

Per la Chimica esiste però ancora un'altra ragione; viene fondata la Gazzetta Chimica Italiana nel 1871 da parte di S. Cannizzaro, F. Selmi, U. Schiff e

(\*) Uno dei XL; Cattedra di Chimica generale ed inorganica, Università di Roma.

(\*\*) Uno dei XL; Istituto di Chimica, Facoltà di Farmacia, Università di Bologna.

(\*) ELGA BIANCHI, *Indice alfabetico per autori dei lavori pubblicati nei Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei XL (1782-1950)*, in « *Annuario generale 1782-1951* », pp. 141-194, Roma 1952.

A. M. CENCIAMORE, *Indice alfabetico per autori delle pubblicazioni apparse nei Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei XL dal 1950 al 1974*, « *Queste Memorie* », V, 1, 329-342 (1975-1976).

da Paternò. E quindi su questo periodico che compare la maggior parte delle pubblicazioni di Chimica, che troveranno poi ancora locazione nelle nuove riviste della Società Chimica Italiana (*Annali di Chimica, la Chimica e l'Industria, etc.*).

I XL ebbero però con la Società Chimica una lunga tradizione di amicizia, anche di collaborazione; basti ricordare la presidenze di Cannizzaro, di Paternò e di Marotta. E perciò che nelle pubblicazioni dell'Accademia dei XL si possono trovare alcune significative testimonianze delle tappe delle conoscenze e dell'evoluzione della chimica in Italia.

#### I PRECURSORI

Il primo lavoro di Chimica sperimentale, che appare nelle Memorie dei XL nel 1782, è opera del Conte Morozzo, torinese, e tratta del precipitato porpora ottenuto dal gas ricavato dallo Stagno e dalla sua calce, I, I, 431 (1782) (\*).

Si tratta della porpora di Cassio ben nota in chimica analitica come reattivo di riconoscimento qualitativo dello stagno.

Il Morozzo, con conoscenze di chimica ancora improntate alla teoria del flogisto, discute sulle esperienze fatte per stabilire la natura di questo precipitato.

Una notevole evoluzione si trova invece in una delle sue ultime Memorie pubblicate nel 1804 che tratta del Gas « molto ossigenato » che si ottiene dal Carbone messo nell'acqua esposto ai raggi del Sole, I, II, 331 (1804).

In questo lavoro, che si può considerare, malgrado alcuni errori di impostazione, uno dei primi tentativi di chiarire il problema della respirazione delle piante legata alla sintesi clorofilliana, Morozzo afferma, in base ad esperienze che aveva condotto, che le piante esposte alla luce sono capaci di emettere ossigeno rendendo così salubre l'aria.

La sorgente di ossigeno non sarebbe il carbone ma alcune alghe che si sviluppano più rigogliose in presenza dei nutrienti provenienti dal carbone.

Di notevole interesse, per comprendere le conoscenze sulla chimica negli ultimi decenni del settecento, è la Memoria del Conte Angelo di Saluzzo (1734-1810), uno dei XL e grande amico del Lorgna, sulla decomposizione del sale ammoniacico a mezzo della calce terra, I, I, 526 (1782).

Egli osserva che il sale ammoniacico svolge ammoniacca quando viene trattato con la calce terra, cioè con idrossido di calcio, e dà alcuni principi generali sullo spostamento delle basi deboli o meglio volatili da parte delle basi forti o fisse, principi oggi ancora accettati. Angelo Saluzzo, fu allievo di Beccaria, a lui si

(\*) I lavori citati nel testo si riferiscono tutti alle Memorie. Il numero romano indica la serie, quello in corsivo il volume, seguono la pagina e tra parentesi l'anno. In caso si tratti di 1<sup>a</sup> o 2<sup>a</sup> parte l'indicazione apparirà in parentesi quadra.

debbono varie osservazioni di chimica applicata; fu il primo ad introdurre l'uso, negli apparecchi che svolgono gas, della bottiglia di lavaggio comunemente chiamata di Woulfe.

Il tema oggi così attuale della dissalazione dell'acqua di mare, viene affrontato dal Lorgna in una Memoria pubblicata nel 1786: « Nuove esperienze intorno alla dolciificazione dell'acqua di mare » e nella successiva appendice nel 1790, nella quale avanza, in base ad osservazioni sperimentali, una proposta per allora del tutto nuova ed originale.

Dopo avere infatti analizzato le varie possibilità che si potevano realizzare per separare i sali disciolti dall'acqua marina, in primo luogo la distillazione, propone il metodo del congelamento successivo avendo osservato che il ghiaccio era costituito da acqua pura, e che si ottenevano contemporaneamente soluzioni di sali sempre più concentrate, 3, 375 (1786), 5, 8 (1790).

Un'altra Memoria dello stesso Lorgna tratta dell'origine del natro o alcali marino nativo, che oggi si chiamerebbe carbonato di sodio, I, 3, 39 (1786).

Il problema aveva in quegli anni una notevole importanza anche pratica per potere aumentare la disponibilità di questa preziosa materia prima.

Le osservazioni sperimentali del Lorgna portano a stabilire che le infiorescenze di carbonato di soda provenivano da residui di animali fossili e che contenevano anche carbonato di magnesio e cloruro di sodio.

In analogia alla possibilità di spostare l'alcali volatili da sale ammoniaco (cloruro di ammonio) con calce terrea (idrossido di calcio), egli tentò di preparare il natro (carbonato di sodio) dal cloruro di sodio.

Il procedimento che si doveva affrontare era tuttavia ben più complesso ed era necessario quasi un secolo di progressi nel campo della chimica perché l'idea del Lorgna si potesse realizzare a livello industriale (processo Solvay).

Alessandro Volta (Como 1745-1827) compare nelle Memorie sotto un aspetto meno noto, cioè con un lavoro a carattere chimico.

Nel Volume II delle Memorie della Società Italiana pubblicato nel 1784, appaiono due lavori intitolati « I fuochi dei terreni » e « Le fontane ardenti in generale », I, 2, 662 e 800 (1784) dove si descrive una escursione ai terreni di Pietra Mala nell'Appennino Piacentino.

Davanti a Volta si presenta lo spettacolo di un gas che sgorga dal terreno e che si incendia spontaneamente.

Le sue capacità di osservazione e lo spirito di sperimentazione lo inducono a prelevare questo gas e a confrontarlo con un altro, il così detto gas delle paludi, da lui scoperto precedentemente (1776), oggi noto con il nome di metano, che si forma in condizioni particolari dalla decomposizione di sostanze organiche nelle paludi.

Nel caso di Pietra Mala non vi sono paludi né sostanze organiche palesi e Volta, identificati i due gas, cerca di dare una spiegazione alla presenza di questo gas nel terreno, attribuendolo anche alla trasformazione di sostanze organiche del

terreno, ma esclude che la terra superficiale da cui questo gas sgorga contenga petrolio.

Siamo ancora lontani dall'aver chiarito la presenza di metano nel sottosuolo: pure questa osservazione è importante per avere verificato la composizione di queste emanazioni e stabilita la presenza di idrocarburi gassosi nel sottosuolo.

Dei contributi apportati dal Volta alla chimica vanno ricordati l'eudiometro ad aria infiammabile, o idrogeno, l'invenzione della pila e la legge della dilatazione dell'aria per azione del calore, oggi generalmente attribuita al Gay Lussac (2°, pag. 461).

Nel 1873 Cavendish effettuò la determinazione assai accurata dell'ossigeno nell'aria con il metodo suggerito dal Volta facendo esplodere il gas con idrogeno.

Il maggiore contributo alla chimica, e precisamente alla chimica-fisica, nel primo volume delle Memorie, è costituito indubbiamente dai quattro lavori di Felice Fontana.

Il contributo del Fontana alle scienze biologiche e mediche sarebbe sufficiente a dargli fama tra i maggiori scienziati; basti ricordare: la microscopia del sistema nervoso, le osservazioni fondamentali sull'iride, le ricerche sui veleni vegetali ed in particolare la scoperta dell'azione muscolo-rilassante dei così detti « veleni americani » (effettuati con un campione di curaro trovato a Londra alla Royal Society e spedito dallo scienziato ecuadoriano Maldonado), le sue ricerche anatomiche e la realizzazione di cere anatomiche.

I suoi contemporanei hanno riconosciuto questi meriti; infatti, fiorentino di elezione e trentino di nascita (Pomarolo, presso Rovereto, 1730) è sepolto (1805) nel Pantheon degli italiani a Santa Croce accanto a Galilei.

Insegnò filosofia razionale nell'Università di Pisa e fu fondatore e direttore a Firenze del Museo di Scienze Naturali.

La sua opera nel campo biologico e fisiologico offusca la sua attività di chimico che è peraltro di grande importanza ed estremo interesse.

Felice Fontana, come gli altri scienziati del suo tempo, a cominciare da Scheele e dal Priestley, è stato seguace della teoria del flogisto, preparata da J. J. Becker, sviluppata in tutti i dettagli da G. E. Stahl nel 1697 ed accolta con grande entusiasmo dai suoi contemporanei perché veniva a chiarire l'interpretazione di numerosi risultati sperimentali che si andavano accumulando in seguito al fiorire delle ricerche.

Fontana deve essere riconosciuto come il fondatore della « gasometria »: ideò e costruì un *evareometro* (dopo chiamato anche eudiometro) a mercurio per effettuare una serie di esperienze sui gas, le *arie* come le chiamava. Tra queste ricerche sono specialmente importanti quella sull'aria nitrosa (NO) e sull'aria deflogisti-

(?) E. v. MEYER e M. GIUA, *Storia della Chimica dai tempi più remoti all'epoca moderna. Introduzione allo studio della chimica*, « Manuale Hoepli », Milano 1915, 721.

(2°) JURY SOLOVY, *L'evoluzione del pensiero chimico dal '600 ai nostri giorni* (con prefazione di Adolfo Quilico), Mondadori, Milano, 1926.

cata (O<sub>2</sub>); esse si trovano raccolte nell'opuscolo « *Recherches physiques sur la nature de l'air nitreuse et de l'air dephlogistigné* » (1766).

La scoperta del gas d'acqua e del carbone attivo sono altri grandi risultati conseguiti da questo scienziato nel campo della chimica.

Fontana è un eccezionale sperimentatore e riporta i coefficienti di dilatazione di numerosi gas nella Memoria intitolata: « *Esperienze sopra l'elasticità dei fluidi aeriformi permanenti sul mercurio* » nella quale riesce a mettere in relazione la pressione e la densità dei gas per dodici gas diversi estendendo la legge di Newton ed anticipando poi le esperienze di Gay Lussac. Trova infatti una « medesima legge di dilatazione e restringimento » su gas diversi.

Mette poi in evidenza che la luce solare produce effetti fotochimici, ad esempio « fa svolgere ossigeno dalle piante, anche « se privata del calore ».

Stabilisce poi, in base alle sue osservazioni nella nota « *principi generali della solidità e fluidità dei corpi* », una serie di proposizioni sul calore che precorrono la termodinamica classica con una precisione ed una intuizione che veramente meravigliano se si considera quanto era difficile ancora districare la verità dedotta da una rigorosa sperimentazione dalle teorie del tempo.

Basterà riportare la proposizione XI che afferma « *Nei fluidi si debbono considerare due forze, l'una di gravità e l'altra di espansione, e da questi due principi bisogna partire per rendere ragione della qualità o leggi che si osservano in essi* ».

In altre parole si conclude che in Fontana era già chiaro il concetto dei due principi contrapposti che regolano la materia dell'Universo, quello della minima energia e quello della massima entropia.

Fontana, nella lettera al Sig. A. Murray dell'Università di Upsala, riferisce anche esperienze che conducono alla legge della conservazione della massa nelle reazioni chimiche riportando le sue esperienze con fosforo precedentemente effettuate in recipienti chiusi. Le variazioni di peso precedentemente osservate erano erroneamente interpretate come una diminuzione di peso nelle reazioni. Egli dimostra che queste variazioni sono dovute al fatto che la pesata dei recipienti veniva fatta a diverse temperature e affermava: « *Tutte le esperienze da me fatte sono state uniformi e hanno assicurato che non vi è diminuzione alcuna di peso nei palloni come non vi è aumentazione* ».

Un'altra importante osservazione del Fontana, riportata sempre nella lettera al Murray, è che « *l'aria fissa (oggi biossido di carbonio) che esce dai polmoni viene generata dal nostro corpo* », anche se ad un certo momento, di fronte alle critiche del Landriani, intuendo la funzione degli alimenti e del metabolismo basale, affermava che l'aria fissa « *potrebbe trovarsi benissimo nei cibi e nel chilo* », I, I, 648 (1782).

In una lettera, che appare dieci anni dopo, diretta al noto chimico francese Morveau, riferisce anche le sue esperienze sui lagoni, oggi i soffioni boraciferi della provincia di Siena, I, 5, 581 (1792).

Fontana, considerato solamente come chimico, ha avuto certamente un posto preminente non solo in Italia, ma anche nello sviluppo del pensiero chimico mon-

diale come lo riconoscono il Priestley e l'Ingenhour; il suo contributo in questo campo è soprattutto affidato alle Memorie della Società Italiana.

Sulla vita e l'opera di Felice Fontana ha scritto ampiamente Iclio Guareschi (\*).

Recentemente G. Mazzolini e F. Ongaro (Trento, 1980) hanno pubblicato il primo volume dell'Epistolario di Felice Fontana e precisamente il carteggio (1758-1794) con Leopoldo Marc'Antonio Caldani, anatomo nato a Bologna (1725), morto a Padova (1813) dopo avere insegnato nelle due Università (\*\*).

Il « Leitmotiv » del volume è costituito dalla irritabilità Halleriana e dei problemi a questa connessi, uno dei temi più discussi nella seconda metà del settecento e sostenuto in Italia principalmente dai due corrispondenti.

Dopo quello di Felice Fontana il primo notevole contributo alle Memorie è costituito da quello di Amedeo Avogadro (Torino, 1776-1856) che ha pubblicato sette lavori tra il 1827 ed il 1850.

I primi due pubblicati per la candidatura alla Società dei XL, secondo gli Statuti dell'epoca, sono del 1817 e riguardano la « relazione che esiste tra i calori specifici ed i poteri refringenti delle sostanze gassose ».

Sempre sui calori specifici vertono altre due Memorie pubblicate rispettivamente nel 1823, I, 18, 153 e 174, I, 19, 83 (1833), I, 20, 451 (1834).

Si tratta di una serie di dissertazioni sulle osservazioni di Delaroché e Bérard che portarono successivamente alla regola di Dulong e Petit (1819) che mette in relazione i calori specifici dei corpi con il loro peso atomico.

Argomento direttamente collegato ai concetti di atomo e molecola (molécules élémentaires e molécules integrantes) sostenuti da Avogadro, nelle sue celebri Memorie pubblicate a Parigi nel Journal de Physique, di De la Métherie nel 1811 e nel 1814.

Le osservazioni di Dulong venivano a confermare la verità delle sue affermazioni, e si comprende quindi l'interesse di Avogadro di approfondire questo argomento.

Un lavoro strettamente fisico è quello sulla teoria matematica di distribuzione dell'elettricità sui diversi punti della superficie di due sfere isolate uguali poste in contatto, e che si trovano d'altronde abbastanza distanti da ogni parte dai corpi circostanti, presentata all'Accademia nel 1842 (I, 23, 156).

Di particolare interesse per la chimica sono invece le due ultime Memorie: *Proposizione di un nuovo sistema di Nomenclatura Chimica* — apparsa nel 1844 — e quella *Sopra un Sistema di Nomenclatura Chimica* — pubblicata nel 1850 — I, 23, 260 (1844) e I, 24, [2<sup>a</sup>], 166 (1850).

(\*) ICILIO GUARESCHI, *La chimica in Italia dal 1750 al 1800*, in « Supplemento Enciclopedia Chimica », XXV, 413 e seg. (1909).

(\*\*) RENATO MAZZOLINI e GIUSEPPE ONGARO, *Epistolario di Felice Fontana*, I, Tip. Monograf., Bologna 1980, 396 pagg.

Di queste Memorie esiste un'interessante documentazione, che consente di conoscere tutti gli aspetti, e diremo i retroscena, della questione e una serie di lettere per chiarire al tipografo come rappresentare talune formule.

L'esame di questo carteggio è stato oggetto recentemente di una pubblicazione<sup>(5)</sup>, che ha permesso di mettere in evidenza come la presente grafia della molecola d'idrogeno risalga alla proposta di Avogadro (1843).

Le difficoltà di rappresentare graficamente la distinzione tra atomi e molecole trova in questo primo lavoro una logica e semplice soluzione che, oggi evidente, non lo era ancora quando Avogadro non vedeva ancora riconosciute le sue proposte osteggiate soprattutto da Berzelius e dalla Scuola berzeliana allora dominante la chimica europea.

Va però riconosciuto come sin dal 1833 il concetto di molecola e l'ipotesi di Avogadro, ravvivati da Gerhardt e Laurent, fossero stati già chiaramente compresi da Gaudin.

Interessante a questo proposito lo studio di Valerio Broglia<sup>(6)</sup> ed i contributi di B. Segre, M. Milone, G. C. Berti e G. B. Marini-Bettòlo, in occasione della celebrazione del Bicentenario della nascita di Amedeo Avogadro<sup>(7)</sup>.

Si deve d'altronde riconoscere obiettivamente che Avogadro era uso estendere troppo arditamente le sue ipotesi. Ciò vale, ad esempio, per quella famosa sul numero delle molecole in volumi uguali, a parità di pressione e di temperatura, che l'Avogadro aveva esteso a sostanze non volatili e non adducendo nuovi fatti a sostegno di essa, oltre le leggi di Gay Lussac sulle combinazioni di sostanze allo stato gassoso (1805-1810).

Ciò si può dire anche per la relazione tra i calori specifici ed i poteri refringenti delle sostanze gassose cui si riferiscono le due note pubblicate nelle Memorie nel 1817.

Si ha pur voglia di dire che a quel tempo si parlava ancora di calorico contenuto nei corpi e di luce fissata attorno alle loro molecole e che il calorico raggiante oscuro non differisse dalla luce se non per qualche ancor non conosciuta particolare circostanza del suo moto; ma è pur certo che le deduzioni dei rapporti tra il calorico contenuto nei corpi, il loro calore specifico ed il potere refringente<sup>(8)</sup>.

$$\left( = \frac{n^2 - 1}{d} \right)$$
  
con  $n$  = indice di rifrazione e  $d$  = densità rispetto all'aria presa come unità), risultano in gran parte storicamente interessanti ma scientificamente azzardate.

Nonostante che il primo principio della termodinamica fosse ancora da enun-

<sup>(5)</sup> V. BROGLIA, *Dall'Avogadro al Cavendish. Il cammino di un'idea*, « Atti Simposio Int. Storia delle Scienze », Firenze-Vinci, 8-10 ottobre 1960, pp. 14.

<sup>(6)</sup> G. B. MARINI-BETTÒLO, *Amedeo Avogadro uno dei XL della Società Italiana delle Scienze*, queste Memorie V, 3, 249 (1977-78).

<sup>(7)</sup> ARAGO e PETIT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, Paris, I, 1-9 (1816).

ciare, non si sarebbe dovuto ammettere una proporzionalità tra il calorico contenuto in un corpo ed il quadrato del suo calore specifico in base a fattori uguali a 1.888, 1.333, 2.812 e 2.231 deducibili per le reazioni



mediati al valore intero 2, con una sola cifra significativa, più comodo alla teoria.

Considerati i tempi, però, i tentativi di affrontare proprietà termiche e proprietà ottiche non possono che apparire coraggiose e precorricistiche delle future tendenze a confrontare proprietà fisiche e proprietà chimiche (la cosiddetta chimica fisica, il cui nome figura già in un interessante manuale del Dandolo <sup>(\*)</sup>). Aspra e caduca è la strada dell'acquisizione della cosiddetta verità scientifica.

Uno studio accurato e critico del lavoro dell'Avogadro potrebbe meglio mettere in evidenza il suo pensiero e restituirgli altre priorità. Si pensi soltanto a tutte le ricerche svolte successivamente da tutta una serie di Autori, tra i quali figura anche il nostro Raffaele Nasini, per porre in evidenza le relazioni tra indice di rifrazione, densità massa molecolare (la così detta rifrazione molecolare) e tutta una serie di proprietà additive e costitutive di molti composti specialmente organici.

Altri chimici si dovrebbero ricordare di questo periodo: Giovanni Fabbroni (che per la sua ecletticità merita uno studio a parte), autore di sei Memorie di cui due di chimica applicata, e il Brugnatelli e il Piria che furono del XI, ma dei quali non c'è nessuno scritto nelle nostre Memorie.

Dopo l'Avogadro va ricordata l'opera del Socio Bartolomeo Bizio (1791-1862) quale precursore della teoria sulla struttura dell'atomo <sup>(\*)</sup>. I lavori di questo chimico-fisico si sono svolti tra il 1820 ed il 1860 e sono riferiti, oltre a quelli pubblicati presso i XI, nelle numerose Memorie dell'Istituto Veneto di Scienze Lettere ed Arti del quale fu pure Presidente e Segretario perpetuo e nei suoi « Opuscoli Fisico Chimici », multiforme espressione della sua produzione sempre altamente sperimentale.

A lui si deve riconoscere la priorità della spiegazione del comportamento

(\*) VINCENZO DANDOLO, *Fondamenti della Scienza Chimico-Fisica applicati alla formazione de' corpi ed ai fenomeni della natura*, Venezia, 1796. Tip. Papollana presso Antonio Curti e Giacomo. (Ringraziamo il prof. L. Anati di Padova per averci fatto conoscere l'esistenza delle pubblicazioni di questo Socio).

(\*) STEFANO DE' STEFANO, *Bartolomeo Bizio*, « Atti Acc. Agric. Sc. Lettere di Verona », Serie IV, 1, pp. 29 (1949-1950).



delle soluzioni (1845), basata su esperienze e che anticipava di anni quelle del van'tHoff paragonando lo stato di soluzione allo stato gassoso (vedi anche « Intorno alla ragione dinamica delle soluzioni » - Nuovi fatti e considerazioni, I, 25, [2], 128 (1852).

Ed ancora prima, nel 1827, comunicava il risultato dei suoi esperimenti sulla evaporazione della canfora operata da luce di diversa frequenza, con opportuna esclusione dell'azione del calore.

Molti dei suoi studi riguardano la chimica organica (« Sulle condizioni dell'azoto nella gomma arabica e sulla facoltà sua fermentante », I, 23, 195 (1846) e la riscoperta della porpora degli antichi.

I suoi lavori culminano nella « Dinamica chimica » pubblicata a Venezia tra il 1850 ed il 1858, costituita da sei parti di complessive 900 pagine.

Le sue considerazioni di chimica subatomica e le anticipazioni fisico-corpuscolari, in contrasto con le costruzioni ipotetiche del suo tempo, che egli attacca e deplora, gli procurarono notevoli difficoltà: « egli ha scritto un'opera superiore ai suoi contemporanei » come ebbe a dire di lui il celebre astronomo e fisico Padre Angelo Secchi.

Dopo il Bizio si vuole ora ricordare Alfonso Cossa (1833-1902), Socio del XI e autore di due note commemorative di Quintino Sella e di Raffaele Piria.

Alfonso Cossa è stato medico, botanico, chimico agrario, chimico mineralogico ed infine chimico inorganico ed elettrochimico. Professore di Chimica e direttore dell'Istituto Tecnico a Pavia e a Udine della stazione Agraria e del Museo industriale di Torino. Successe ad Ascanio Sobrero nella cattedra di Chimica docimastica presso la Scuola di applicazione degli Ingegneri di Torino di cui divenne anche direttore.

Il Cossa non ha disdegnato di tornare a scuola assieme ai suoi discepoli quando, sotto l'influenza delle nuove teorie chimico-fisiche, si accorse che la sua disciplina prediletta, la chimica minerale, aveva ormai bisogno di quelle nozioni di matematica che sono ora ai chimici assolutamente necessarie.

Se Cannizzaro, pur presidente di questa Accademia dal 1903 al 1910, non ci ha lasciato nessuno scritto, Francesconi, suo allievo e collaboratore, ha illustrato nelle Memorie una parte del lavoro in cui si stava cimentando con grande entusiasmo lo stesso Cannizzaro ed i suoi discepoli, la struttura della Santonina, III, 13, 79 (1905).

Il lavoro è la proiezione di una ricerca su una sostanza naturale di un certo interesse farmaceutico e di costituzione molto complessa.

I risultati eccellenti per quei tempi richiedevano per la loro esatta interpretazione conoscenze ancora non maturate. La scoperta della esatta formula di

(19) ARTURO MIOLATI, *Commemorazione del Prof. Comm. Alfonso Cossa*, Torino 1903.

struttura di questo diterpene è stata realizzata solo nel 1930, cioè circa mezzo secolo dopo le prime ricerche di Cannizzaro, il che aumenta il merito della Scuola romana di chimica organica.

#### I MODERNI

Venendo ora ai tempi più moderni, tra i chimici che hanno notevolmente contribuito alle pubblicazioni dell'Accademia dei XL, va ricordato certamente l'illustre prof. Arturo Miolati per tre pregevoli memorie comparse tra il 1948 ed il 1951: « Chimica organica e biochimica », III, 27, 148-188 (1948-49) memoria datata dall'Autore giugno 1945; « Di alcune funzioni della chimica organica e di atomi avalenti in molecole. Saggio su nuovi aspetti della Chimica organica », IV, 1, 31-84 (1950), « Dell'aldeide formica », IV, 2, 183-191 (1951).

Esse rispecchiano le vedute sulla Chimica organica che il Miolati era venuto elaborando negli ultimi suoi venti anni di attività scientifica e sono rimaste un fatto isolato ma notevole, che meriterebbe venisse sviluppato ed elaborato alla luce dei nuovi sviluppi della chimica fisica organica e della chimica teorica.

Arturo Miolati (1869-1936), nato a Mantova, ma di famiglia oriunda di Rovereto, si era formato a Zurigo e Tubinga ed era stato poi a Roma assistente di Cannizzaro. Aveva lavorato agli inizi (1890-1897) nel campo della chimica organica classica e assieme ad A. Werner, che fu poi insignito del premio Nobel, aveva posto le basi chimico fisiche nel 1893 della chimica inorganica moderna dei composti di coordinazione (i così detti complessi inorganici). Negli anni d'insegnamento della chimica organica presso l'Università di Padova, dove egli fu cattedratico dal 1917 al 1937, si era trovato a disagio nell'interpretazione di molti fatti sperimentali secondo i canoni della chimica organica classica ed aveva smesso d'insegnarla.

Dopo circa quaranta anni il suo nome è tornato a figurare tra quelli dei chimici che hanno tentato altre interpretazioni della struttura molecolare e del modo di reagire dei composti organici.

Ponendo a base delle sue considerazioni la profonda e vasta esperienza acquisita nel campo della chimica inorganica, egli ha tentato di scoprire concetti atti ad eliminare lo scisma che si era prodotto all'inizio del secolo tra chimici organici e chimici inorganici. Già nel 1896 egli aveva messo in evidenza la grande analogia nel comportamento di composti del Pt(II) e di composti organici insaturi.

I concetti tipici di numero di coordinazione, maggiore di solito in valore assoluto di quello di ossidazione, sono stati così trasportati nel campo dei composti organici che possono essere molte volte considerati come polimeri di molecole più semplici e meno stabili, talvolta persino come radicali liberi, stabilizzati dal processo di associazione e come composti con l'atomo di carbonio in un ben definito stato di ossidazione.

Considerazioni teoriche e delicate esperienze istituite ad hoc, assieme ad uno di noi (G. S.), hanno portato il Miolati a considerare molti composti organici come composti complessi formati da molecole semplici, con il carbonio nei suoi stadi di bassa valenza

$\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{OCO}$  e  $\text{C}_2\text{O}_2$ ;  $\text{COH}$ ,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}_2$  e  $\text{COOH}$  ecc.

In tal modo, ad esempio, l'acido succinico, gli acidi maleico e fumarico, gli acidi aconitici, gli acidi tartarici, i pinaconi, le idroacilone ecc., sarebbero da considerarsi polimeri delle molecole semplici:

$\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CH COOH}$ ,  $\text{CH(OH)}$ ,  $\text{R.CH(OH)}$   $\text{R.C(OH)R}$ , ecc.

Esperienze di desmollisi, decomposizione operata da sostanze in fine dispersione e quindi di elevata superficie, hanno confermato molti di questi punti di vista e andrebbero estese soprattutto dopo il recentissimo risveglio dell'interesse da parte dei fisici<sup>(9)</sup>.

Le tre Memorie dell'Accademia dei XL si può dire rappresentino il canto del cigno di Arturo Miolati e sarebbero degne di meditazione da parte dei chimici organici e biologi moderni.

Esse riportano i risultati delle sue meditazioni nel suo soggiorno romano dove si era ritirato dopo lasciato anzitempo l'insegnamento di Padova e dove manteneva tanti utili colloqui con gli allievi che andavano a visitarlo (tra questi uno di noi G. B. M. B.: (1944-1956). La profonda affettuosa amicizia del Prof. D. Marotta, allora Segretario dell'Accademia dei XL, servirono in quegli anni ad alleviare i disagi procuratigli dalla tarda età e dalle gravi condizioni finanziarie originatesi dopo la seconda guerra mondiale.

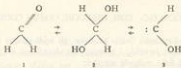
Le Memorie di Miolati vanno lette e meditate sapendo distinguere tra la molecola di un composto organico, più o meno isolata, come studiata dai fisici, e quella che reagisce chimicamente e biologicamente. Questa è una conclusione che risulta evidente solo che si mediti su quanto Arturo Miolati ha scritto a pagina 190 della sua III Memoria.

Le Memorie pubblicate dal Socio Francesco Carlo Palazzo (una con il figlio Giuseppe), tra il 1949 ed il 1962, sull'ossimetilene, costituiscono un tentativo come quello del Miolati di trovare una base teorica comune per interpretare i diversi meccanismi di formazione delle sostanze organiche nelle piante; si è cercato dare una nuova rappresentazione delle reazioni, dato che le formule e le reazioni classiche erano ormai insufficienti a spiegare completamente il comportamento di molti composti organici.

Palazzo avanza l'ipotesi che il prodotto chiave della sintesi, non solo dei glucidi e dei polisaccaridi ma anche degli acidi organici, sia una forma tautomera

(9) B. KARIM e B. J. LINDQVIST, « *Biophysics news* 13 », 5, 9-12 (1982).

attiva della formaldeide (1) che chiama ossimetilene (3). Questa idratandosi darebbe un metilenglicole (2), che costituirebbe il punto di partenza per la sintesi di tutti i composti naturali nelle piante.



È un tentativo interessante quello di paragonare prima l'ossimetilene con l'acido fulminico ( $\text{C} = \text{NOH}$ ) e quindi di confrontarne i meccanismi di polimerizzazione, III, 27, 185b (1948) e quindi di considerare sempre l'ossimetilene quale primo termine dell'assimilazione da parte della pianta del  $\text{CO}_2$  nella fotosintesi clorofilliana, IV, 2, 193 (1951), IV, 10, 149 (1959) e IV, 13-14, 143 (1962-63).

Si tratta di un tentativo interessante che dimostra l'inquietudine dei chimici, anche se da un lato la nuova formulazione delle sostanze organiche proposta dal Robinson e dall'altro le esperienze di Calvin indicano la via di nuovi meccanismi con cinetiche complesse e con processi rapidissimi durante i quali in frazioni di secondo si ottengono non solo i glucidi ma anche ammino acidi ed acidi carbossilici.

#### I CONTEMPORANEI

Sarebbe difficile ora riportare ed analizzare tutti i lavori di chimica e chimica applicata apparsi in questi ultimi trentanni; basterà qui riportare alcuni lavori in diversi campi che fanno in un certo senso il punto di alcuni indirizzi di ricerche affermatasi in Italia in questo periodo.

Il primo riguarda le relazioni tra struttura e attività farmacologica ad opera del Socio Daniele Boveri in una Memoria intitolata « Relazioni di isosteria e fenomeni competitivi nel campo dei farmaci del sistema nervoso vegetativo », IV, 4, 173 (1952), nella quale si ritrova si può dire l'essenza del pensiero dell'Autore maturato attraverso vent'anni di ricerche ed esperienze nel campo dei farmaci del sistema nervoso vegetativo. Le linee direttrici che ne emergono hanno portato ad alcune delle più straordinarie applicazioni della teoria alla sintesi di nuovi farmaci.

I rapporti tra attività biologica e struttura chimica nel caso di mediatori chimici, adrenalina, acetilcolina, istamina, spostano il punto di vista della ricerca sui meccanismi d'azione dei farmaci da quello meramente formale a quello dell'esistenza di un sistema chimico — del così detto recettore — su cui questi agiscono e forniscono inoltre i parametri per la sintesi di nuovi farmaci, simpatolitici, curari di sintesi ed antistaminici che hanno profondamente modificato il nostro arsenale terapeutico migliorando i mezzi di difesa per il malato.

Si tratta di una messa a punto molto efficace e di grande valore che illustra tra l'altro una messe di lavoro chimico svolto sotto la sua guida prima all'Istituto Pasteur e dopo all'Istituto Superiore di Sanità con la realizzazione di centinaia di nuovi composti tra i quali i curari e gli ergotamici di sintesi.

Alcuni anni dopo troviamo un altro interessante contributo che indica un nuovo indirizzo di ricerca intrapreso con grande entusiasmo, quello dei farmaci tranquillanti, IV, 10, 207 (1959), nella quale delinea le nuove possibilità offerte dalle moderne metodologie biologiche di valutazione dei psicofarmaci per lo studio e la progettazione di nuove molecole chimiche con particolari proprietà tranquillanti.

Se Boveri traccia con il suo contributo alle Memorie la linea direttrice che ha informato con inegabili successi per circa un ventennio la sintesi di gran parte dei nuovi farmaci entrati nelle moderne farmacopee, Ernst Boris Chain, Socio straniero, e attivissimo collaboratore dell'Istituto Superiore di Sanità e di Domenico Marotta a Roma durante quasi venti anni, il cui nome è legato ad una delle più grandi scoperte della scienza in senso assoluto, quella degli antibiotici e della penicillina in particolare, ha illustrato in una lucida Memoria, IV, 3, 181 (1952), gli scopi attuali e le possibilità future della microbiologia industriale.

La microbiologia industriale diventa — nella collaborazione tra chimico e microbiologo ed ingegnere — un nuovo prezioso sistema per la produzione di una serie di composti chimici.

Alle fermentazioni classiche, che portano alla formazione di etanolo, si aggiungono — con le loro nuove tecnologie — i processi microbiologici per la produzione di acidi, di lieviti utili per l'alimentazione, di metano, di vitamine ed infine della più svariata gamma di antibiotici.

Ma questi processi possono servire, anche meglio di reattivi chimici, nelle ossidazioni biologiche selettive, che trovano largo impiego nel caso delle trasformazioni da realizzare sugli steroidi.

Chain intravede anche il futuro — per sviluppi pratici che richiedono tuttavia un maggior impegno della ricerca fondamentale — con l'utilizzazione di alghe microscopiche per la produzione di polidestran, di zolfo per via biologica e anche di sintesi organiche o di semisintesi, futuro oggi in gran parte concretatosi in realtà.

Al contributo di pensiero nelle Memorie si aggiunge un lavoro che rappresenta una realizzazione di un lavoro sperimentale di Chain e dei suoi collaboratori Ballo, Bertholdt, Carilli, di Vittorio Tonolo e Vero Barcellona sull'isolamento e la caratterizzazione di un non usuale pigmento verde da una cultura di *Streptomyces*: la ferroverdina.

Lo studio delle condizioni di formazione di questo pigmento rivela la formazione da parte del microorganismo di complesso con ferro di un p-vinilestere dell'acido 3-nitroso-4 idrossi-benzoico che costituisce un nuovo tipo di pigmento naturale senza precedenti, IV, 13-14, 171 (1962-63).

In questo periodo appare una importante memoria del Socio Adolfo Quilico

e dei colleghi Piozzi, Fuganti, T. Ajello e Sprio sulla struttura dell'atratriloside. È uno dei primi modelli di determinazione di struttura dove il metodo classico si fonde già con quello spettroscopico chimico-fisico oggi predominante.

L'atratriloside è un glicoside solfonato, contenente anche un radicale iso-valerianico, isolato da una pianta mediterranea tipica della Sicilia, l'*Atractylis gummifera* (Compositae) nota per le sue proprietà fin dall'antichità.

L'aglicone è l'atratrilgenina, un derivato kauranico legato attraverso un ossidrilico in 2 a una molecola di glucosio con acido solforico e acido iso-valerianico, IV, 18-19, 59 (1967-68).

Di particolare interesse è anche la Memoria di Quilico, Morocchi, Ricca e Selva sulla reazione tra para-chinoni e benzonitril-ossido. Essa rappresenta un aspetto di quel lungo e complesso lavoro realizzato da Quilico e dai suoi discepoli nel campo della chimica dell'isossazolo che ha portato a chiarire uno dei capitoli più complessi e difficili della chimica organica di sintesi, IV, 20-21, 5 (1969-70).

Negli ultimi volumi delle Memorie si fanno più frequenti anche nuovi indirizzi della ricerca chimica.

La chimica industriale è rappresentata tra l'altro dalla Memoria di Francesconi e Castellari — entrambi allievi del Socio G.B. Bonino — sulla termodiffusione di miscele binarie con metodo statico e non stazionario in celle a diaframma poroso, IV, 22-23, 235 (1973).

Le miscele binarie (ottano-n, tetracloroetano) sono state analizzate dal Castellari, in collaborazione con Lanzi, in celle a diaframma verticale, IV, 24-25, 287 (1974-75).

Nel campo della chimica fisica ricordiamo i lavori di Nanni e Pontoglio sulle indagini sullo spettro IR dei bifenili alogenati puri, IV, 20-21, 45 (1969-70), quelli di Mirone sulle righe Raman, IV, 16-17, 133 (1965-66), di Lorenzelli, Gesmundo e Randi sugli spettri nel lontano ultravioletto di ossalati semplici, IV, 16-17, 63 (1965-66).

Nel campo della chimica generale i lavori di Bertoluzza, dal 1950 al 1970, anche allievo del Socio Bonino, trattano di vari interessanti argomenti che aprono nuovi campi al moderno concetto di coordinazione dagli spettri elettronici dei complessi, allo studio teorico della catalisi eterogenea, in particolare della Friedel e Crafts, ed infine le formule per il calcolo degli integrali coulombiani in particolari condizioni. Quelli di Gambaro e Giordani sui catalizzatori silice-allumina, IV, 24-25, 25 (1973-74).

Nel campo delle sostanze naturali si ricordano anche i lavori di Casinovi, Giovannozzi, Sermanni e G.B. Marini-Bettòlo sulla biosintesi degli alcaloidi dello *Skytanthus acutus*, IV, 16-17, 89 (1965-66), quelli di Bianchi, Diaz, Charlin e Garbarino sull'isolamento di un nuovo glucoalcaloide da un *Solanum* del Sud America e la memoria, IV, 11, 465 (1960) di G.B. Marini-Bettòlo sugli alcaloidi di *Strychnos* che riassumono circa trent'anni di lavoro in questo campo e che

hanno contribuito ad una migliore conoscenza dei veleni delle frecce usati in Amazonia (curarì), V, 1-2, 61 (1976-1977).

Un esame più dettagliato diventerebbe eccessivo e pedante. Gli interessati potranno trovare ora nel nuovo indice dei 100 volumi delle Memorie che si pubblica contemporaneamente a questo lavoro numerosi altri nomi ed altri titoli di pubblicazioni che hanno contribuito nei due ultimi secoli al progresso della Chimica. Esso emerge completo nei suoi indirizzi di ieri e nelle prospettive di domani.