



Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
Memorie di Scienze Fisiche e Naturali
132° (2015), Vol. XXXVIII, Parte II, pp. 195-205

MARCO TADDIA *

Verso il concetto di equilibrio chimico: Malaguti e l'azione reciproca fra i sali

Toward the concept of chemical equilibrium: Malaguti experiments on the mutual action between salts

Summary – Faustino Malaguti was born in Pragatto, near Bologna, in 1802. He studied Pharmacy at the University of Bologna and took his primary certificate in 1818. Briefly worked alongside his father in the family's pharmacy then served as an Assistant at the Medical Clinic and was also Health Delegate at the Customs. In 1827 he was arrested and briefly imprisoned for conspiracy against the Papal State's government. Following the Revolution of 1831 and the subsequent Restoration by the Austrian troops, he went into exile in France. He started his scientific career in the Gay Lussac's Laboratory (Paris) then he moved to the Sevres Porcelain Factory, before graduating at the Sorbonne in 1839. Three years later he became professor of agricultural chemistry at the University of Rennes where he remained until his death in 1878. Malaguti was a chemist in a broad sense, engaged in several branches of the discipline. He studied the double reaction between couples of salts and tried to interpret the partial displacement by a general treatment of chemical equilibrium

Riassunto – Faustino Malaguti nacque a Pragatto, nei pressi di Bologna, nel 1802. Studiò Farmacia a Bologna e si diplomò nel 1818. Per qualche tempo aiutò il padre nella farmacia di famiglia poi divenne assistente di Clinica Medica. Fu anche delegato di sanità alla Dogana. Nel 1827 fu tratto in arresto e trattenuto per un po' in prigione come cospiratore contro il Governo Pontificio. Partecipò alla Rivoluzione del 1831. Dopo la Restaurazione ad opera delle truppe austriache, fu esule in Francia. A Parigi frequentò il Laboratorio di Gay-Lussac. Successivamente fu assunto come chimico a Sèvres. Si laureò alla Sorbona nel 1839, poi divenne professore di Chimica Agraria a Rennes, dove rimase fino al termine dei suoi giorni (1878). Malaguti fu un chimico che spaziò in quasi tutte le branche della disciplina. Egli studiò le reazioni fra più coppie di sali e cercò di interpretarne il grado di avanzamento trattando l'equilibrio chimico in termini generali.

Parole chiave: Faustino Malaguti; Equilibrio chimico; Guldberg e Waage; Legge di azione di massa.

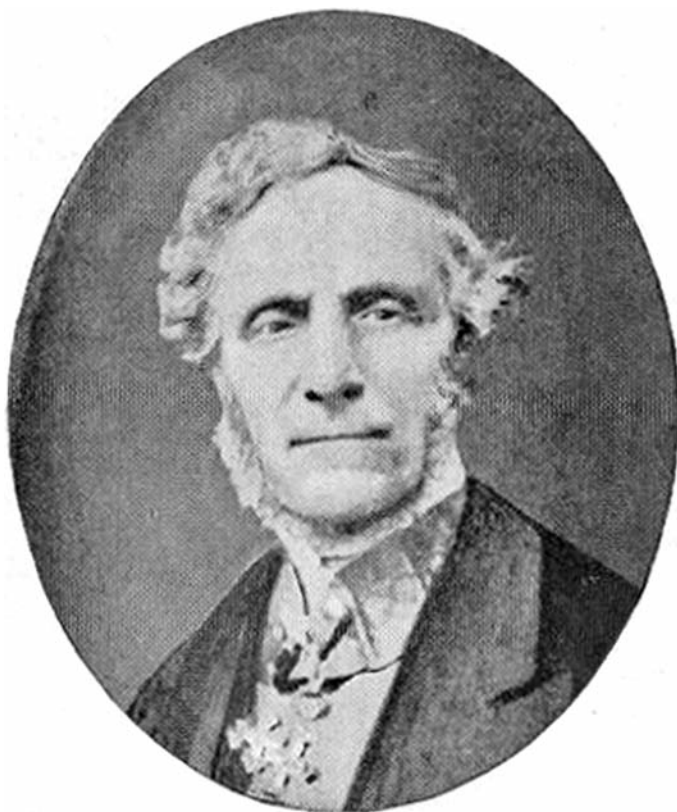
* Università di Bologna, Dipartimento di Chimica «G. Ciamician».
E-mail: marco.taddia@unibo.it

Sono trascorsi ormai centocinquant'anni da quando il chimico norvegese Peter Waage (Flekkefjord, 1833 - Oslo, 1900) lesse davanti ai componenti dell'Accademia delle Scienze di Oslo (allora Videnskabs-Selskabet i Christiania), una comunicazione di circa quattro pagine, dal titolo «Studier over Affiniteten» (Studi concernenti l'affinità) [17]. Quel contributo, firmato anche dall'amico e cognato Cato Maximilian Gulbberg (Oslo, 1836-1902), seguito da altri due che vennero pubblicati nello stesso anno [18, 7], assegna a Waage e Gulberg una posizione di primo piano per quanto riguarda l'elaborazione della moderna teoria dell'equilibrio chimico [1, 12]. Si erano dedicati allo studio di tale argomento con molto impegno, ed erano giunti empiricamente alle loro conclusioni dopo aver effettuato almeno 300 esperimenti di laboratorio. Avevano intrapreso quelle ricerche perché le teorie in voga (elettrochimica e termochimica) non apparivano del tutto adeguate a spiegare la dinamica delle reazioni chimiche e volevano cercare una vera e propria legge. In apertura del loro lavoro scrivevano infatti: «Le teorie prevalenti sul modo in cui agiscono le forze chimiche sono insoddisfacenti per i chimici» [17]. Altri avevano già introdotto criteri di valutazione quantitativa in questo campo. Tra i contributi più importanti non si può dimenticare quello di Claude Louis Berthollet (Talloires, 9 dicembre 1748 - Arcueil, 6 novembre 1822) inerente le affinità chimiche. Anche Faustino Malaguti (Pragatto 1802 - Rennes 1878) (Fig. 1), un chimico di origine italiana naturalizzato francese, aveva condotto una serie di esperimenti il cui valore non era sfuggito alla comunità scientifica. Vediamo dunque, innanzitutto, di tracciare un breve profilo di Malaguti prima di esaminarne i contributi scientifici nel campo degli equilibri. Chi scrive si è occupato ampiamente di Malaguti alcuni anni orsono così, chi fosse interessato ad approfondirne le biografie, può fare riferimento a quell'articolo e relativa bibliografia [16].

Malaguti, vita e opere

Faustino Malaguti viveva e lavorava in Francia, così la prima commemorazione ufficiale, dopo la morte avvenuta a Rennes il 26 aprile 1878, fu affidata a Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) [4]. Il suo breve discorso pronunciato a Parigi il 6 maggio 1878, presso l'Académie des Sciences, ci fornisce i tratti essenziali dell'opera di Malaguti. Altre notizie ci sono pervenute tramite la memoria che il Prof. Adolfo Casali lesse alcuni mesi dopo, a Bologna, nella sede della Società Agraria [2]. Ad essa è allegato l'elenco completo delle opere, dei titoli e delle onorificenze di colui che è tuttora considerato il chimico più importante di Rennes oltreché un modello di integrazione pienamente riuscita. Da questi documenti e da successivi approfondimenti [6, 15] è ricavato il breve profilo presentato di seguito.

Faustino Giovita (Jovita) Mariano Malaguti nacque a Pragatto, in provincia di Bologna, il 15 febbraio 1802 da Giuseppe Valerio, farmacista e Anna Medici. Quando sette anni dopo la famiglia si trasferì a Bologna, dove il padre gestiva una farmacia, Faustino fu affidato ai Padri Barnabiti. Frequentò poi l'Università, stu-



A handwritten signature in cursive script, reading "F. Malaguti". The signature is written in dark ink and is positioned below the oval portrait. It features a long, sweeping underline that extends across the width of the signature.

Fig. 1. Faustino Malaguti (1802-1878).

diando Farmacia e conseguendo a sedici anni il diploma di farmacista. Con questo poté coadiuvare il padre nell'esercizio della professione. Intanto divenne assistente farmacista nella Clinica Medica dell'Università diretta da Tommasini e, successivamente, Delegato di Sanità alla Dogana. Questo incarico governativo non gli impedì di manifestare il suo dissenso politico dal Governo dello Stato Pontificio. Il suo primo arresto avvenne il 12 ottobre 1827, con l'accusa di sovversione. L'accusa si rivelò infondata e fu presto liberato. Più tardi lo troviamo implicato nella rivoluzione che interessò Bologna e le città limitrofe nel febbraio del 1831, rapidamente soffocata dagli austriaci. Quando fu firmata la resa, Malaguti s'imbarcò per la Francia. A

seguito di un tradimento, i profughi furono fatti prigionieri da una corvetta austriaca e condotti in carcere a Venezia, dove rimasero per quattro mesi. Vennero poi trasferiti a Civitavecchia in attesa delle deliberazioni di papa Gregorio XVI. Malaguti e altri vennero definitivamente esiliati. Sbarcato a Marsiglia, Malaguti si recò a Parigi dopo fu accolto in casa dell'avvocato Antonio Zanolini, altro esiliato bolognese. Sposò Fanny Megissier, sorella della moglie del primogenito di Zanolini. Nel 1839 si laureò in Scienze alla Sorbona. Nel 1840 prese la naturalizzazione francese e due anni dopo vinse il concorso per la cattedra di chimica a Rennes. Di questa Università fu poi a lungo Rettore. Non tornò più in Italia. Dopo il 1859 furono svolte pratiche per richiamarlo su una cattedra universitaria italiana ma Malaguti rifiutò. Morì a Rennes, per vizio cardiaco, il 26 aprile 1878. Poco prima aveva espresso il desiderio di non essere pubblicamente commemorato ma, come abbiamo visto, questo desiderio non fu rispettato. La sua memoria pare sia più viva in Francia che in Italia. A Bologna gli è stata dedicata una via (con la qualifica di patriota) e un busto marmoreo che ha subito varie traversie. Nel 1904 è stata posta una bella lapide (Fig. 2), opera di Golfarelli, nella sua casa natale. A proposito di onori e riconoscimenti negati, vale la pena ricordare che nel 1840, quando Malaguti fu nominato corrispondente dell'Accademia delle Scienze di Bologna, l'arcivescovo di Bologna, che doveva approvarla, scrisse al Segretario dell'Accademia che Malaguti rimaneva escluso. I fatti del 1831, evidentemente, non erano stati dimenticati dal Governo. Soltanto sedici anni dopo, il 26 febbraio 1856, la nomina venne approvata.



Fig. 2. Lapidario commemorativa posta sulla casa natale di Malaguti (Pragatto, Bologna. Foto di Filippo Monti).

La carriera scientifica

All'arrivo in Francia, il primo che aiutò Malaguti a prendere contatto con la comunità dei chimici fu Pelouze. Tramite suo, fu ammesso nel laboratorio di Gay-Lussac. Intanto frequentava l'*Ecole Polytechnique*. Si fece apprezzare anche da Brongniart, direttore della Manifattura Nazionale delle porcellane di Sèvres e strinse amicizia con i più celebri chimici francesi. Terminato il corso all'*Ecole*, lasciò il laboratorio di Gay-Lussac per assumere la funzione di chimico addetto alla Manifattura di Sèvres. Uno dei suoi primi successi fu la scoperta della composizione del *pink-colour*, il colore rosso garofano delle maioliche. Nel nuovo incarico, si distinse a tal punto, che Brongniart lo presentava ai visitatori come «prince des Chimistes italiens». Alternava al lavoro e alle ricerche a Sèvres gli studi, cosicché poté laurearsi in Scienze alla Sorbona nel 1839. Intanto le sue pubblicazioni scientifiche lo imponevano all'attenzione dei Colleghi. Nel 1842 vinse la cattedra di chimica nella Facoltà di scienze dell'Università di Rennes. Era una Facoltà istituita da poco (1840) e i corsi erano incominciati nel 1841 [14]. Malaguti venne subito inserito nel corpo docente e si fece apprezzare al punto da essere chiamato più tardi all'incarico di Rettore.

Le ricerche

La produzione scientifica di Malaguti è piuttosto vasta. È autore di 66 note scientifiche, pubblicate in francese su importanti riviste. Alcuni lavori sono frutto di collaborazioni. Tra i coautori compaiono Baudrimont, Sarzeau, Durocher, Dumas e Leblanc. Il nome di Durocher, in particolare, ricorre nove volte. I lavori di Malaguti spaziano un po' in tutti i campi della chimica di base e si estendono alla chimica mineralogica, geologica e tossicologica, con varie applicazioni. Di notevole interesse quello pubblicato con Durocher, nel 1858, sulla distribuzione degli elementi nelle piante. Ma, forse, quelli più importanti sono i due dedicati all'azione reciproca dei sali solubili e insolubili e al problema delle affinità [10, 11]. Di essi si parlerà più avanti. Un cenno particolare merita il rapporto fra Malaguti e i chimici Laurent e Gerhardt. Le teorie innovative di Laurent e Gerhardt [9] erano osteggiate dalla maggioranza dei chimici e per questo i due si trovavano isolati. Malaguti non fece loro mancare la sua personale solidarietà. Anche lui, come Laurent, si occupò delle reazioni di sostituzione in relazione agli eteri, e perciò viene citato ancor oggi fra coloro che contribuirono a fare accettare questo importante concetto. Malaguti rimase essenzialmente un chimico sperimentale, attento all'applicazione delle conoscenze più che all'interpretazione teorica dei fenomeni. Ciononostante condusse alcune ricerche di carattere pionieristico, come quelle sull'azione chimica della luce, ricordate da Ostwald [13].

Le opere didattiche

Malaguti era stimato anche per la sua dedizione all'insegnamento. Frutto del suo impegno sono alcuni manuali didattici: *Leçons de Chimie Agricole* (1848), *Leçons élémentaires de Chimie* (1853), *Chimie appliquée à l'Agriculture* (1862), *Petit cours de Chimie Agricole* (1863). Com'è noto, Malaguti fu il primo a insegnare la chimica agraria in un'Università francese di provincia. Le sue lezioni sull'argomento e i manuali che scrisse s'imposero ben oltre i confini della Bretagna e della stessa Francia. Malaguti era un'abile divulgatore e s'impegnò per diffondere i rudimenti della cultura chimica pratica anche fra gli agricoltori. In realtà, più che di Chimica Agraria modernamente intesa, i suoi libri trattavano di agronomia, zootecnia e industrie agrarie, intervallate da numerose tabelle con dati di composizione chimica. Il successo «spettacolare» delle lezioni di chimica agraria di Malaguti venne riconosciuto anche dai giornali locali [14].

L'elenco dei libri di Malaguti riportato dal suo primo biografo non cita le *Notions préliminaires de chimie* (Parigi 1866), cui seguiranno la *Chimie Organique* e le *Notions de Chimie, les sels et les métaux* per la scuola secondaria, mentre include il citato *Petit cours* per la primaria. Forse lo stesso Malaguti non le riteneva importanti, ma, dal punto di vista storico, non si possono trascurare perché il coautore è il celebre entomologo e naturalista H.J. Fabre (1823-1915). Ironia della sorte, alcuni libri di Malaguti, scritti in francese, furono tradotti in italiano da Antonio Selmi e anche in Italia ebbero larga diffusione.

Questo profilo non sarebbe completo senza un ricordo curioso che si tramanda a Rennes. Oltre alle qualità di Malaguti non sono state dimenticate le lamentele di coloro che abitavano nei pressi del suo laboratorio: «Les voisins se plaignaient des odeurs épouvantables qui se répandaient dans les rue pendant certaines de ses expériences» [14].

Gli esperimenti sull'equilibrio chimico

I contributi di Malaguti su questo argomento sono due [10, 11] ma qui, per ragioni di spazio, ci si limiterà a discutere il primo e più citato, presentato all'Académie des Sciences nel 1852 (Fig. 3). Malaguti era socio corrispondente di quella istituzione e forse pensò di divulgarlo in fretta ricorrendo ai *Comptes Rendus*, dato che il settimanale dell'Accademia era il giornale a pubblicazione più rapida. Troviamo la nota «Sur quelques faits relatifs à l'action réciproque des sels solubles» nel volume dei *Comptes Rendus* uscito nel secondo semestre. L'anno dopo, la stessa nota la ritroviamo nelle *Annales de Chimie* [10]. Essa si apre con una citazione di una frase di Berthollet: «Quando alla soluzione di un sale neutro si aggiunge un acido, esso compete con l'acido che si trova combinato nel sale, ed entrambi agiscono sulla base alcalina, ciascuno in ragione della rispettiva massa, come se la combinazione iniziale non fosse mai esistita». Malaguti prosegue con un ragionamento articolato

EXPOSITION DE QUELQUES FAITS RELATIFS A L'ACTION RÉCIPROQUE DES SELS SOLUBLES ;

PAR M. J. MALAGUTI,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Rennes.

Fig. 3. Il primo articolo di Malaguti sugli equilibri (1853).

che lo porta a ricavare una serie di conseguenze pratiche da questo enunciato di Berthollet. I termini impiegati sono un po' diversi da quelli attuali ma la sostanza non cambia molto. In primo luogo egli afferma che tanto più l'acido è debole tanto maggiore sarà la quantità richiesta per dar luogo allo scambio, mentre nel caso che i due acidi abbiano la stessa forza, essi si divideranno la base in maniera proporzionale al numero di atomi. Se invece si pongono in soluzione due sali, la loro decomposizione (diremmo noi la reazione di doppio scambio) sarà più spinta quanto più l'acido e la base più forte sono inizialmente separati, mentre due esperienze inverse daranno lo stesso risultato perché, specifica l'Autore, «è come se le combinazioni [iniziali] non fossero mai esistite». Anche qui i termini non sono quelli moderni ma si capisce che tanto più sono dissociati i sali presenti in soluzione tanto più procede lo scambio. Se si esprime per mezzo di un coefficiente numerico la quantità di sali decomposta delle due coppie, contenenti gli stessi elementi inversamente distribuiti, i due coefficienti saranno complementari.

Malaguti si dice convinto di aver ottenuto dei risultati che confermano tali deduzioni e passa a descrivere gli esperimenti e i relativi risultati.

Aveva scelto coppie di sali solubili simultaneamente in acqua senza che subissero un'apparente alterazione ma uno dei quali doveva essere insolubile in alcool. In base alle sue considerazioni essi dovevano dar luogo a una nuova coppia e uno dei due doveva, a sua volta, essere insolubile in alcool. Versando in quest'ultimo solvente la soluzione acquosa di partenza, Malaguti otteneva un precipitato costituito da uno o più sali insolubili e poi li analizzava. I risultati dell'analisi gli indicavano il modo e l'entità della decomposizione.

Ad esempio, da una soluzione acquosa contenente acetato di bario (un equivalente) e nitrato di piombo (un equivalente) versata in alcool (precisamente metanolo o «spirito di legno»), egli otteneva un precipitato misto di nitrato di bario (0,225 equivalenti) e acetato di piombo (0,775 equivalenti). Questi risultati gli sembrano una conferma delle sue deduzioni e per rafforzarle ulteriormente egli previene le possibili obiezioni al suo metodo sperimentale elencando con precisione tutti gli accorgimenti adottati. Specifica anche che la soluzione acquosa di partenza veniva riscaldata fino all'ebollizione poi, prima di essere versata nell'alcool, raffreddata com-

pletamente. L'analisi quantitativa era effettuata con il massimo scrupolo e non era limitata alla frazione solida ma estesa anche a quella in soluzione e ad entrambi i sali. Se mescolando un equivalente di solfato di potassio ed un equivalente di acetato di sodio si ritrovava nell'alcool 0,64 di solfato di potassio voleva dire che il coefficiente di decomposizione era 0,36. Ma il suo obiettivo è giungere a prevedere, per questa via, le «energie chimiche» dei componenti il sistema perché sono queste che determinano il «senso» in cui procede scambio. La tabella in cui Malaguti raccoglie i suoi risultati è riprodotta in Fig. 4. Si può notare che è divisa in due parti, secondo il coefficiente di decomposizione delle coppie saline. Nella prima ci sono quelle in cui coefficiente di decomposizione è superiore a 50, nella seconda quella in cui è inferiore a tale valore. Si va da un massimo di 92 per la coppia acetato di potassio-nitrato di piombo a un minimo di 9 per la coppia acetato di piombo-nitrato di potassio. A parte alcune eccezioni, Malaguti giunge alla conclusione che la doppia decomposizione (incompleta) delle coppie avveniva in accordo con le previsioni dedotte dalla teoria di Berthollet. I coefficienti più elevati si riscontravano quando sia l'acido che la base ad «energia chimica» maggiore erano inizialmente separati nei

<i>Couples salins dont le coefficient de décomposition est supérieur à la moitié de l'équivalent.</i>			<i>Couples salins dont le coefficient de décomposition est inférieur à la moitié de l'équivalent.</i>		
Noms des sels.	Formules.	Coefficient	Noms des sels.	Formules.	Coeffic.
Acétate de potasse.....	KO, C' H ³ O ³	92	Acétate de plomb.....	PbO, C' H ³ O ³	9
Acétate de plomb.....	PbO, Az O ³		Azotate de potasse.....	KO, Az O ³	
Chlorure de potassium...	K Cl	84	Chlorure de zinc.....	Zn Cl	17,6
Sulfate de zinc.....	ZnO, SO ³		Sulfate de potasse.....	KO, SO ³	
Acétate de baryte.....	BaO, C' H ³ O ³	77	Acétate de plomb.....	PbO, C' H ³ O ³	22
Azotate de plomb.....	PbO, Az O ³		Azotate de baryte.....	BaO, Az O ³	
Chlorure de sodium.....	Na Cl	72	Chlorure de zinc.....	Zn Cl	29
Sulfate de zinc.....	ZnO, SO ³		Sulfate de soude.....	NaO, SO ³	
Acétate de baryte.....	BaO, C' H ³ O ³	72	Acétate de potasse.....	KO, C' H ³ O ³	27
Azotate de potasse.....	KO, Az O ³		Azotate de baryte.....	BaO, Az O ³	
Acétate de potasse.....	KO, C' H ³ O ³	67	Acétate de strontiane....	SrO, C' H ³ O ³	36
Azotate de strontiane....	SrO, Az O ³		Azotate de potasse.....	KO, Az O ³	
Acétate de strontiane....	SrO, C' H ³ O ³	65,5	Acétate de plomb.....	PbO, C' H ³ O ³	33
Azotate de plomb.....	PbO, Az O ³		Azotate de strontiane....	SrO, Az O ³	
Acétate de potasse.....	KO, C' H ³ O ³	62	Acétate de soude.....	NaO, C' H ³ O ³	36,5
Sulfate de soude.....	NaO, SO ³		Sulfate de potasse.....	KO, SO ³	
Chlorure de potassium...	K Cl	58	Chlorure de manganèse... Mn Cl		42,5
Sulfate de manganèse....	MnO, SO ³		Sulfate de potasse.....	KO, SO ³	
Chlorure de potassium...	K Cl	56	Chlorure de magnésium... Mg Cl		43
Sulfate de magnésie....	MgO, SO ³		Sulfate de potasse.....	KO, SO ³	
Chlorure de sodium.....	Na Cl	54,50	Chlorure de magnésium... Mg Cl		45,8
Sulfate de maguésie....	MgO, SO ³		Sulfate de soude.....	NaO, SO ³	

Fig. 4. Tabella dei coefficienti di decomposizione (rif. 10).

due sali, mentre quelli di valore inferiore appartenevano alle coppie in cui l'acido e la base più forti si ritrovano in uno solo dei sali. Un'eccezione era costituita dalla coppia in cui erano presenti gli acidi nitrico e acetico con le basi potassa e barite. In base ai risultati si sarebbe dovuto concludere che la barite fosse una base più forte della potassa ma lui non intendeva affatto giungere a questa conclusione, anche dopo aver effettuato altri esperimenti. Introduceva quindi l'ipotesi che in tal caso valesse una legge «particolare» e pertanto lasciava in sospeso il discorso.

I riconoscimenti al lavoro di Malaguti non tardarono ad arrivare. Uno dei più autorevoli fu quello del britannico John H. Gladstone (1827-1902) che nell'articolo «*On Circumstances modifying the Action of Chemical Affinity*», pubblicato nel 1855 sulle *Philosophical Transactions* [5], introdusse un apposito paragrafo dedicato ai risultati di Malaguti. A questa ne seguiranno altre [8] fino ai tempi più recenti. Ai tempi dell'autarchia, quando i chimici italiani vicino al regime fascista si davano particolarmente da fare per esaltare il contributo del «genio» italico allo sviluppo della chimica, il contributo di Malaguti era spesso citato.

Per quanto riguarda il secondo articolo di Malaguti (1857) è il caso di dire che pur essendo il meno citato è forse quello che più si avvicina al modo corrente d'interpretare il fenomeno dell'equilibrio chimico. Il grande Pierre Duhem (1861-1916) (Fig. 5) lo mise sinteticamente in evidenza. Scrisse infatti: «*All chemical equilibrium is a dynamic equilibrium, a state where the permanent rates of two reactions, the one the inverse of the other, exactly compensate one another. The idea has been mentioned as an aside by Malaguti*» [3].

In apertura [11], Malaguti questi si rifà ad un vecchio lavoro di Pierre Louis Dulong (1785-1838) pubblicato nel 1812 sulle *Annales* e a una comunicazione più recente (1855) di Heinrich Rose (1795-1864) all'Accademia delle Scienze di Berlino. Pur dando atto a Dulong di aver riconosciuto la causa che limita la reazione di scambio fra due sali mette in evidenza che non è riuscito ad enunciare una legge generale che la esprima. Detto questo, presenta alcune eleganti esperienze centrate sulla reazione fra solfato bario e carbonato di sodio, confrontata con quella fra carbonato di bario e lo stesso solfato di sodio, entrambe condotte all'ebollizione e seguite nel tempo. Nel lavoro vengono riportate due curve: coefficiente di decomposizione *vs.* tempo di ebollizione. Descrivendo ad esempio l'azione reciproca del solfato di bario e del carbonato di sodio con ebollizioni di durata variabile e cercando di spiegare la reazione inversa fra carbonato di bario e solfato di sodio, Malaguti scrive che essa, all'inizio, è troppo debole per farsi sentire e costituire un ostacolo serio ma poi le cose cambiano. In particolare: «*mais enfin cet obstacle se fait sentir, et alors les actions contraires luttent jusque'à ce qu'elles deviennent égales...*». Oggi si dice che le velocità delle reazioni diretta ed inversa si eguagliano all'equilibrio. Malaguti precisa, con riferimento alla reazione fra carbonato di potassio in soluzione acquosa e solfato di bario in sospensione: «*il arrive un moment où la quantité du sel insoluble qui se décompose est égale à la quantité de même sel insoluble qui se forme*». Vengo riportati anche numerosi altri dati, riferiti a diverse coppie saline, con i coef-



Fig. 5. Pierre Duhem (1861-1916).

ficienti di decomposizione sperimentali e calcolati. L'Autore afferma che la decomposizione di due coppie saline dà luogo a rapporti che sono l'uno il reciproco dell'altro quando si invertono gli elementi costituenti le coppie. Si sforza inoltre di interpretare i dati sulla base della solubilità, della coesione e dell'affinità.

In base ai risultati egli trae le conclusioni che elenca in otto diversi punti. I più importanti sono i seguenti: (i) la causa principale che arresta la decomposizione di una coppia salina è la mutua azione dei nuovi sali che si generano dalla prima decomposizione (ii) quando due sistemi molecolari agiscono l'uno sull'altro, i loro elementi tendono sempre a costituire nuovi sistemi più stabili all'equilibrio. Questo secondo lavoro di Malaguti meriterebbe lo stesso approfondimento riservato al contributo del 1852 ma anche per ragioni di spazio è meglio rimandarlo ad altra occasione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Califano S., 2012. *Pathways to Modern Chemical Physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 27.
- [2] Casali A., 1879. Fustino Malaguti e le sue opere, *Ann. Soc. Agr. Bologna*, p. 88.
- [3] Duhem P. 1900. *Le mixte et la combinaison chimique: Essai sur l'évolution d'une idée*, C. Naud, Paris, 1902 (ristampa Fayard, Paris, 1985) Da *Revue de Philosophie*, 1 (1900), 69-99, 167-97, 331-57, 430-67, 730-45. (Mixture and Chemical Combination: And Related Essays (ed. Paul Needham ed.) 2002.
- [4] Dumas P., 1878. *Comptes Rendus*, Tome 86 (18), p. 143.
- [5] Gladstone G., 1855. On Circumstances Modifying the Action of Chemical Affinity. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 145, p. 179.
- [6] Guareschi I., 1902. *Faustino Malaguti e le sue opere*, Supplemento annuale alla *Enciclopedia di Chimica – Storia della Chimica*, II. UTET, Torino, 1902.
- [7] Guldberg, C.M., 1864. *Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet i Christiania*, p. 111.
- [8] Holmes F.L., 1962. From Elective Affinities to Chemical Equilibria: Berthollet's Law of Mass Action, *Chymia*, vol. 8 (p. 105 e segg.) p. 133.
- [9] Klein U., 2003. *Experiments, Models, Paper Tools: Cultures of Organic Chemistry in the Nineteenth Century*, Stanford University Press, Palo Alto, CA, USA, 2003, p. 200.
- [10] Malaguti J., 1853. Exposition de quelques faits relatifs a l'action réciproque des sels solubles, *Ann. Chem.*, 37, p. 198.
- [11] Malaguti J., 1857. Sur l'action réciproque des sels solubles et des sels insolubles, *Ann. Chem.* 51, p. 328.
- [12] Murrell J.N., 2003. Understanding the Rates of Chemical Reactions in *Fundamental World of Quantum Chemistry*, vol II, 155-180, E.J. Brandas, and E.S. Kryachko (Eds.), Kluwer Academic Publishers. <http://www.sussex.ac.uk/chemistry/documents/rates.pdf>
- [13] Ostwald W., 1893. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, II.1, Verlag Von Wilhelm Engelmann, Leipzig, p. 1027.
- [14] Pennec J., Escofier J.P., 1994. Un centre de développement scientifique au XIX^e siècle: la faculté des sciences de Rennes in «La Bretagne des savants et des ingénieurs: 1825-1900» v. II, sous la direction de Jean Dhombres, Editions Ouest-France, Rennes, 1994, p. 278.
- [15] Provenzal G., 1938. *Profili bio-bibliografici di chimici italiani*, Sec. XV - Sec. XIX, Istituto Nazionale Medico Farmacologico «Seron», Roma, p. 77.
- [16] Taddia M., 2006. Un esule magnifico, *Sapere*, 72 (6), p. 22.
- [17] Waage P., Guldberg C.M., 1864. *Forhandlinger: Videnskabs-Selskabet i Christiania*, 35 (vers. inglese: *J. Chem. Ed.* 1986, 63 (12), p. 1044).
- [18] Waage P., 1864. *Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet i Christiania*, p. 92.