

L'atomismo chimico, da Dalton a Cannizzaro

Roberto Zingales

Dipartimento di Chimica Inorganica e Analitica Stanislao Cannizzaro

zinko@unipa.it

Il passaggio dalle ipotesi filosofiche sulla costituzione della materia alla formulazione di una teoria scientifica si realizzò alla fine del XVIII secolo, solo dopo che le semplici osservazioni qualitative dei fenomeni chimici furono integrate da accurate determinazioni quantitative di natura strumentale. Negli stessi anni, come confermato sia da **Pierre Joseph Macquer** (1718-1784), nel *Dizionario di Chimica* (2^a ed, 1777), che da **Antoine-Francois Fourcroy** (1755-1809) nella *Filosofia chimica* (1806), i chimici sentivano sempre più pressante l'esigenza di affiancare al concetto di divisibilità ideale, geometrica o fisico - meccanica, quello di divisibilità chimica¹, intesa non più come frammentazione, ma come analisi, cioè separazione di componenti diversi, per raccogliere insieme quelli identici.

Ogni corpo materiale era considerato un insieme complesso di *particelle costituenti* e *particelle integranti*: *la particella integrante è la più piccola molecola [sic] nella quale un corpo può essere ridotto, senza essere decomposto*². Ha le stesse caratteristiche dell'intero, ma è sempre più piccola man mano che procede la divisione fisico-meccanica, fino al limite inferiore, non osservabile, detto *molecola primitiva integrante*. Questo limite può essere superato solo con l'analisi chimica, che separa i corpi nelle loro diverse *particelle costituenti*; nel corso di questo processo, i corpi perdono la propria identità, perché le particelle costituenti ne hanno ciascuna una propria e individuale. Sono il limite della divisibilità chimica³ e possono riunirsi in modi diversi, per formare i corpi composti: ad esempio, la particella integrante di ciascun sale è composta da particelle costituenti dell'acido e particelle costituenti della base.

D'altro canto, pur essendo stato il protagonista della rivoluzione chimica che trasformò le antiche pratiche degli alchimisti in una scienza moderna, **Antoine Laurent Lavoisier** (1743-1794), per l'enfasi che diede sempre alla sperimentazione, preferì non partecipare al dibattito sulla struttura microscopica della materia e tenere ben separato il piano microscopico, non accessibile sperimentalmente, da quello macroscopico, nel

¹ A. Di Meo, *Atomi e molecole nella chimica del XIX secolo*, in G. Villani - Molecole, CUEN, Napoli (2001) 62

² M. Boas Hall, *The Background of Dalton's Atomic Theory*, Chem. in Brit. (1966) 341-5

³ A. J. Rocke, *Chemical Atomism in the Nineteenth Century*, Ohio State University Press (1984) 5

quale operano le reazioni chimiche, rinunciando al primo, a favore del secondo. Non potendo essere osservate, le particelle ultime (eventualmente indivisibili), andavano considerate metafisiche (una finzione mentale); era, invece, possibile utilizzare l'analisi chimica per separare le sostanze in altre più semplici, fino a ridursi a quelle che era impossibile decomporre ulteriormente con le usuali pratiche di laboratorio, e alle quali andava attribuito lo status di sostanze chimiche elementari.

Dimostrò sperimentalmente che tutti i corpi naturali risultano dalla combinazione di due o più corpi semplici, chiamati *elementi* o *principi*, non ulteriormente scomponibili, che in laboratorio possono essere isolati e poi ricomposti in nuove differenti aggregazioni, fino ai diversi corpi naturali. Nel *Trattato di Chimica elementare* (1789) dà una definizione pragmatica di individuo chimico: *quella porzione di materia, qualitativamente differenziata dalle altre, non suscettibile di ulteriore divisione chimica, ma solo compatibilmente con gli strumenti e le forze a disposizione del ricercatore, in un dato momento dello sviluppo della disciplina*. In questo modo si superano le difficoltà concettuali nelle quali si era impantanata la filosofia delle particelle elementari: l'elemento è l'individuo chimico, portatore delle qualità primarie, che lo distinguono dagli altri elementi, e lo mettono in relazione con le sostanze composte che lo contengono.

Per quanto riguarda l'indagine sperimentale, per tutto il settecento, era andata crescendo la pratica di integrare gli esperimenti con misure strumentali di grandezze fisiche, soprattutto della massa, che Newton aveva stabilito essere il parametro che definisce e determina la quantità di materia. Una volta consolidata e diffusa, la pratica di determinare le masse di reagenti e prodotti di reazione ebbe effetti dirompenti sulla chimica settecentesca, fornendole, non solo quella base numerica che le precedenti ricerche sulla reattività non avevano saputo darle, ma anche una chiave di lettura semplice e universale dei fenomeni indagati.

Il principio di conservazione.

Ne risultò la scoperta di alcune regolarità nel comportamento chimico delle sostanze, esprimibili con semplici formule matematiche, e una sempre maggiore consapevolezza del fatto che, in sistemi rigidamente controllati, la massa totale delle sostanze non varia apprezzabilmente nel corso delle trasformazioni. Questo risultato era in sintonia con il principio di indistruttibilità della materia, già presente nel pensiero filosofico.

Anassagora scriveva “*Niente si crea e niente scompare, ma ogni cosa è soltanto l'unione o la separazione di cose che esistevano prima*”. Democrito e Aristotele condividevano questa opinione, che, abbandonata durante il Medio Evo, fu ripresa nel Rinascimento. **Bernardino Telesio** (1508-1598) sosteneva che *la sostanza non può né aumentare né diminuire* e **Francesco Bacone** (1561-1626) che *niente è prodotto dal nulla e niente è ridotto al nulla*. La convinzione di Cartesio che è eterno anche il moto dei corpuscoli materiali che compongono l'universo, è sintetizzata nella legge della conservazione della quantità di moto, una delle prime leggi naturali espresse matematicamente.

Nel 1748 Lomonosov scriveva a Eulero: “*In natura, ogni cambiamento avviene in maniera tale che, se qualcosa è aggiunto a un sistema, deve essere perduto da un altro sistema allo stesso grado. Di conseguenza, quanta materia si aggiunge ad un corpo, tanta ne deve cedere un altro corpo*”.

Fu Lavoisier a trasformare la bilancia nello strumento fondamentale, sia per le indagini sperimentali che per la formulazione delle teorie; grazie alle accurate determinazioni di massa, nel corso di esperimenti condotti in **sistemi chiusi**, in modo da impedire gli scambi di materia con l'esterno, arrivò ad enunciare il principio universale di **conservazione della massa**. Esso consente di interpretare tutti i fenomeni della Chimica come aggiunte o sottrazioni di massa alle sostanze che vi partecipano, quindi come semplici spostamenti di materia, senza che essa sia creata o distrutta. Se non si realizza un bilancio di massa tra reattivi e prodotti, il chimico deve chiarirne i motivi, per esempio, individuando la presenza di errori sperimentali: ... *in effetti, posso considerare i materiali introdotti e i risultati ottenuti come un'equazione algebrica: e, supponendo, successivamente, che ciascuno degli elementi di questa equazione sia un'incognita, ne posso ricavare un valore e correggere così l'esperimento con il calcolo e il calcolo con l'esperimento. Ho spesso profittato di questo metodo per correggere i dati primari dei miei esperimenti e per decidere le precauzioni da prendere prima di ripeterli.*⁴ ... *Un elemento è eterno e indistruttibile, e può cambiare di posto, ma non di peso, e la mia bilancia lo insegue e lo ritrova sempre lo stesso.*⁵ (Lavoisier)

Invece, in assenza di errori, il mancato ottenimento del bilancio materiale, può essere dovuto alla presenza di qualche reattivo o prodotto sfuggito alla semplice indagi-

⁴ J. B. Dumas, *Leçons de Philosophie Chimique*, Gauthier - Villars Editeur (1937) Paris., pag 96

⁵ J. B. Dumas, *Leçons de Philosophie Chimique*, Gauthier - Villars Editeur (1937) Paris., pag 116

ne sensoriale⁶ e alle tecniche strumentali disponibili: per esempio, dalla calcinazione di 120 grani di calcare, **Joseph Black** (1728-1799) ottenne solo 68 grani di calce, dimostrando che i 52 grani mancanti, a parte una quantità trascurabile di acqua, corrispondevano al peso di un componente allontanatosi durante il processo, sotto forma di gas⁷.

Così, il concetto di elemento si arricchì, per la prima volta di una connotazione quantitativa. La sua condizione di corpo semplice era dimostrabile su base ponderale, essendo il suo peso inferiore a quello delle sostanze dalle quali si è generato, e aumentando sempre nel corso delle reazioni. Di conseguenza, il vigoroso riscaldamento perse lo *status* di metodo analitico di riferimento, perché, contrariamente a quanto creduto dai flogististi, non dissocia il metallo (composto) nei suoi elementi (calce e flogisto), ma dà luogo a una reazione di sintesi, nella quale il metallo si unisce all'ossigeno, per dare un prodotto più pesante⁸.

L'aver integrato la definizione di elemento con il criterio gravimetrico di analisi consentì di far piazza pulita di elementi e principi di origine filosofica, come gli *stoechia* di Empedocle o i *principia* di Paracelso, portando a un consenso generalizzato su una lista provvisoria, stilata da Lavoisier nel 1786, di 33 corpi semplici, molti dei quali sono tuttora considerati tali: idrogeno, ossigeno, azoto, zolfo, fosforo, e carbonio, 17 metalli (gli undici conosciuti prima del 1600, platino, nichel, manganese, molibdeno, tellurio e tungsteno), i radicali muriatico, fluorico e boracico, e alcuni ossidi come la calce, la magnesia, la barite, la silice e l'allumina. Sorprendentemente, vista l'enfasi che aveva dato alla pesata analitica, aggiunse anche la luce e il calorico, la materia del fuoco senza peso. In realtà, Lavoisier aveva eseguito con Laplace le prime determinazioni calorimetriche: fissati i pesi dei reagenti, in ogni reazione si liberava o era assorbita una quantità di calorico determinata e costante, per cui anche esso sembrava obbedire alle leggi di combinazione. Sarà poi Davy a cancellare il calorico dalla lista, ritenendolo non un materiale, ma una forma di movimento.

Lavoisier aveva, tuttavia, una concezione, in qualche modo, ancora tradizionale degli elementi, che mantenevano evidenti le loro proprietà intrinseche nei composti. I suoi stessi contemporanei non accettavano l'idea che l'acqua, che spegne il fuoco, po-

⁶ J. B. Dumas, *Leçons de Philosophie Chimique*, Gauthier - Villars Editeur (1937) Paris, pag 80-81

⁷ J. I. Solov'ev, *L'evoluzione del pensiero chimico*, EST Mondadori (1976) Milano, 64

⁸ A. J. Rocke, *Chemical Atomism in the Nineteenth Century*, Ohio State University Press (1984) 5

tesse essere composta da idrogeno altamente infiammabile⁹. Proprio per questo, nelle sue ultime memorie, aggiunte alle caratteristiche degli elementi quella di essere ampiamente distribuiti in natura e di entrare nella composizione di un gran numero di corpi¹⁰. In ogni caso, insisteva sull'assoluta **provvisorietà** della lista di elementi, che erano considerati tali solo fino a quando non fossero stati scomposti in corpi più semplici. Per esempio, quando Davy isolò i metalli alcalini e alcalino terrosi dai loro ossidi, questi furono cancellati dalla lista degli elementi e sostituiti con sostanze più semplici (i metalli).

Sebbene, dalla definizione di elemento di Lavoisier non si potesse dedurre nulla sulla composizione ultima della materia (né questo era tra i suoi interessi, più orientati a chiarire e comprendere le reazioni chimiche), si poteva, però, stabilire una relazione tra il sensibile e l'insensibile: a livello sensibile, l'individuo chimico era il corpo semplice o *elemento*, cui corrispondeva, a livello insensibile, una particella integrante, che coincideva con la particella costituente, essendo la sostanza elementare chimicamente non decomponibile¹¹. In questa affermazione è insito un equivoco di fondo che porterà, più tardi, e per molti anni, a considerare monoatomiche le molecole degli elementi puri.

Ad ogni livello, l'individuo chimico non solo è indivisibile, ma, nel corso delle reazioni, si mantiene sempre eguale a se stesso, sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo. Anche la riforma della nomenclatura diventò strumento per ribadire il carattere fondamentale: a ciascun elemento fu assegnato un nome differente e individuale, mentre il nome dei composti doveva dar conto degli elementi che lo costituivano.

I rapporti di combinazione

Con il suo uso sistematico, i chimici apprezzarono, sia sotto l'aspetto pratico che teorico, le enormi potenzialità dell'analisi ponderale, tanto che, alla fine del XVIII secolo, nei lavori scientifici, era obbligatorio indicare il peso delle sostanze messe a reagire e quello dei prodotti ottenuti. Questa prassi consentì di evidenziare le regolarità che si manifestano nel corso delle reazioni chimiche e di formulare le prime leggi quantitative. Le reazioni chimiche più studiate erano quelle tra acidi e alcali, sia perché coinvolgevano sostanze di uso comune, sia per i loro effetti (effervescenza, sviluppo di calore), sia

⁹ P. Ball, *The Ingredients*, Oxford University Press, Oxford (2002) 40

¹⁰ D. R. Oldroyd, *J. Chem. Educ.*, 50 (1973) 450-4

¹¹ A. F. Fourcroy, *A general system of chemical knowledge*, tradotto da W. Nicholson, Cadell e Davies, London (1804) vol I, 92

perché producevano sostanze ben definite, chiamate sali. Mescolando masse opportune di acidi e di alcali, si realizzava una condizione, chiamata da **Hermann Boerhaave** (1668 - 1738) *punto di saturazione*, nella quale le loro rispettive proprietà erano completamente annullate e si otteneva una soluzione neutra.

Il primo a determinare in maniera sistematica i pesi di combinazione di acidi e basi, per formare circa 200 differenti sali neutri¹² fu **Carl Friedrich Wenzel** (1740-1793), che stabilì che essi hanno una composizione definita e invariabile, senza però trarne alcuna conclusione generale. Sebbene accurati, i suoi risultati, pubblicati nel *Lehre von der Verwandtschaft* (1777), furono completamente ignorati, specie quando non coincidevano con quelli del più autorevole Bergman, ma furono ripresi da **Jeremias Benjamin Richter** (1762-1807), che aveva frequentato a Königsberg le lezioni di Kant, del quale condivideva l'idea che, solo dandole un fondamento matematico, la Chimica avrebbe potuto essere trasformata in una vera disciplina scientifica¹³.

Richter partì dall'osservazione che, mescolando due soluzioni neutre, una di solfato di sodio e una di nitrato di bario, si ottiene una miscela perfettamente neutra (al tornasole), dalla quale si separa un abbondante precipitato (solfato di bario). Ne dedusse che, in questa reazione, gli acidi si sono semplicemente scambiati le basi tra di loro, secondo precise relazioni ponderali: la quantità di soda che neutralizzava perfettamente la quantità di acido solforico che si è legato alla barite per dare il solido, satura perfettamente anche la quantità di acido nitrico che si è separato da questa base. In altre parole, le quantità di soda e di barite che neutralizzano la stessa quantità di acido nitrico richiedono pure, per essere neutralizzate, la stessa quantità di acido solforico.

Generalizzò questi risultati come *legge di neutralità* (1791)¹⁴, nel trattato *Rudimenti di Stechiometria*, pubblicato negli anni tra il '92 e il '94, dove il termine *stechiometria*, da lui coniato, indica l'arte di misurare i rapporti di combinazione in peso tra gli elementi chimici (stocheia)¹⁵. In tabella sono riportate le quantità in peso di differenti basi che Richter dimostrò neutralizzano esattamente 1000 grammi di ciascun acido; ne

¹² J. I. Solov'ev, *L'evoluzione del pensiero chimico*, EST Mondadori (1976) Milano, 119

¹³ F. Szabadváry, A. Robinson, *The History of Analytical Chemistry*, in Wilson and Wilson, *Treatise of Analytical Chemistry*, 120

¹⁴ J. B. Dumas, *Leçons de Philosophie Chimique*, Gauthier - Villars Editeur (1937) Paris, 124

¹⁵ J. R. Partington, *A short History of Chemistry*, Dover Publications Inc., New York, 1969, 162

dedusse che, tra la quantità di ossigeno della base e il peso dell'acido esiste un rapporto costante per tutti gli acidi del medesimo genere e dello stesso gradi di saturazione¹⁶.

	Acido solforico		Acido muriatico		Acido nitrico	
Potassa	1606		2239		1143	
		1,32		1,32		1,32
Soda	1218		1699		867	
		1,91		1,91		1,91
Alcali volatile	638		889		453	
		0,29		0,29		0,29
Barite	2224		3099		1581	
		2,79		2,80		2,80
Calce	796		1107		565	
		1,29		1,29		1,29
Magnesia	616		858		438	
		1,17		1,17		1,17
Allumina	526		734		374	

La costanza dei rapporti di combinazione tra ogni singolo acido e ogni singola base risultava utilissima per le applicazioni pratiche, ma Richter notò che era costante pure il rapporto tra i pesi di due basi che si combinano con la stessa quantità di qualunque acido (riportata nelle righe intermedie della tabella). Questa regolarità oggettiva nel comportamento di acidi e basi avrebbe potuto suggerire l'ipotesi che le diverse sostanze fossero costituite da unità fondamentali ripetitive, che si mantengono inalterate nel corso delle diverse reazioni, caratterizzandone, non la reattività - come credeva Richter - ma le modalità di combinazione. Sorprendentemente, Richter non associò queste regolarità ad alcuna teoria corpuscolare della materia, perchè il suo intento, nella tradizione newtoniana, era quello di quantificare le forze a corto raggio tra le particelle, tanto è vero che i suoi risultati furono interpretati da Berthollet come misura della affinità relative¹⁷. Richter aveva presentato i propri risultati con un linguaggio involuto e matematicamente astruso, che li avrebbe resi incomprensibili agli altri chimici, se, nella sua traduzione tedesca delle *Recherches sur les lois de l'affinité*, di Berthollet (1802), **Ernst Gottfried Fischer** (1754-1831) non li avesse rielaborati e generalizzati: anziché confrontare separatamente le basi con ogni singolo acido, attribuì arbitrariamente un peso convenzionale all'acido solforico (1000 g) e riferì ad esso i pesi di combinazione delle basi, e a questi i pesi di combinazioni degli altri acidi.

¹⁶ J. B. Dumas, *Leçons de Philosophie Chimique*, Gauthier - Villars Editeur (1937) Paris, 128

¹⁷ A. J. Roche, *Chemical Atomism in the Nineteenth Century*, Ohio State University Press (1984) 9

Un ulteriore contributo alla comprensione delle leggi che governano le reazioni chimiche venne da **Joseph Louis Proust** (1754-1826), negli anni tra il 1797 e il 1809; analizzati differenti ossidi metallici¹⁸, stabilì che la composizione di ogni sostanza è la stessa, sia che si tratti di un prodotto naturale, sia che sia stata preparata in laboratorio. Riconsiderata la legge della proporzionalità di Richter alla luce di queste scoperte, concluse che le quantità dei diversi metalli combinati con la stessa quantità di zolfo si combinano anche con la stessa quantità di ossigeno: indipendentemente dalla costanza dei rapporti, esiste anche una proporzionalità dei pesi che entrano in combinazione.

Questi risultati lo portarono a concludere che Natura è soggetta a una precisa legge ponderale, e a formulare la legge della costanza della composizione delle sostanze chimiche, che non dipende da fattori esterni, come la quantità dei prodotti di partenza, la temperatura, la pressione : *i rapporti tra le masse secondo cui due o più elementi si combinano sono fissi e non sono suscettibili di variare con continuità*. Non essendo interessato a formulare ipotesi¹⁹, non fornì alcuna spiegazione di questa discontinuità, né si rese conto del fatto che alcuni metalli, come ferro, stagno, mercurio e piombo, mostrano una molteplicità nei rapporti di combinazione con l'ossigeno. Sarebbe bastato, per esempio, piuttosto che riportare il contenuto percentuale in stagno dei suoi ossidi (87% nell'ossido e 78% nel deuterossido), accorgersi che, con 100 parti di stagno se ne combinano 14 di ossigeno nel primo caso e 28 nel secondo²⁰.

Tutto ciò aveva reso sempre più evidente e urgente la necessità, non solo epistemologica, ma anche didattica, di una teoria che disciplinasse e razionalizzasse le nuove conoscenze, agevolasse l'apprendimento, e consentisse di classificare i nuovi materiali, che la Chimica sperimentale accumulava rapidamente.

I fisici, eredi della tradizione di Newton, Eulero e Boscovich, erano interessati a caratterizzare, non solo le particelle ultime, ma anche le forze che le tengono assieme in una struttura gerarchica sempre più complessa. Dal canto loro, i chimici, non riuscendo a chiarire le leggi che governano la reattività, cercavano di individuare relazioni numeriche riproducibili tra le sostanze che partecipano alle reazioni. Alla sterilità di una teoria che non riusciva a spiegare correttamente tutti i dati sperimentali, preferivano la semplice evidenza di una regolarità che, anche se non perfettamente compresa, consen-

¹⁸ J. I. Solov'ev, *L'evoluzione del pensiero chimico*, EST Mondadori (1976) Milano, 122

¹⁹ J. I. Solov'ev, *L'evoluzione del pensiero chimico*, EST Mondadori (1976) Milano, 123

²⁰ J. B. Dumas, *Leçons de Philosophie Chimique*, Gauthier - Villars Editeur (1937) Paris, 135

tiva di formulare previsioni sul comportamento chimico delle sostanze, indicando le quantità dei reattivi che occorre mescolare per ottenere una data quantità dei prodotti finali, senza sprechi e senza sottoprodotti indesiderati, e cercavano di ottenere dati sufficienti per generalizzare queste regolarità.

Questa differenza di atteggiamento deve essere ben chiara se si vogliono comprendere gli avvenimenti che seguirono, in particolare certe freddezze o rifiuti nei confronti della teoria atomica, ai nostri occhi ingiustificabili. I chimici erano disposti ad accettare l'esistenza di atomi dotati di pesi individuali, utilizzandoli, con grande vantaggio concettuale, per esprimere la composizione delle sostanze attraverso il linguaggio delle formule, sintetico e facile da ricordare, ma ritenevano non indispensabili le spiegazioni teoriche, pronti ad accantonarle se non si accordavano con i risultati sperimentali.

Dalton

Fu un insegnante di Manchester, **John Dalton** (1766-1844) a realizzare quel salto concettuale che avrebbe consentito di accedere alla realtà invisibile che si cela dietro i fenomeni visibili. La sua passione per la meteorologia, che coltivò per tutta la vita, stimolò il suo interesse per le miscele gassose (e l'atmosfera in particolare) e la solubilità dei gas in acqua. Pur avendo affrontato queste problematiche con i criteri propri della Fisica, senza le scoperte fatte dai *chimici delle arie* non avrebbe potuto chiarire il comportamento fisico dei gas e delle loro miscele²¹. La possibilità di isolarli e differenziarli aveva consentito di caratterizzare la reattività chimica e le proprietà fisiche di ciascuno di essi. Alcune di queste, come la dilatazione termica (Amontons) o la risposta alla compressione o alla rarefazione (Boyle), erano quantitativamente eguali per tutti, altre, come la densità o la solubilità in acqua, variavano da un gas all'altro. Infine, i differenti gas risultavano miscibili in tutte le proporzioni, dando luogo sempre a miscele omogenee a composizione costante, invece di stratificarsi in funzione della loro densità, come fanno i liquidi non miscibili. Le prime analisi dell'aria avevano rivelato l'uniformità della sua composizione, sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo, in tutti i luoghi e a tutte le altitudini; per Berthollet questo implicava che si trattasse di un vero e proprio composto chimico, come l'acqua, mentre Dalton era più favorevole all'ipotesi

²¹ M. Boas Hall, *The Background of Dalton's Atomic Theory*, Chem. in Brit. (1966) 341-5

che i trattasse di una miscela meccanica, anche se non capiva perché i gas non si stratificassero in funzione della loro densità.

Per verificare questa ipotesi, Dalton mescolò quattro volumi di azoto e uno di ossigeno, in un recipiente della capacità di cinque volumi: la miscela risultante aveva la stessa composizione dell'aria, esercitava la stessa pressione dei due gas, presi separatamente, era omogenea in tutte le sue parti e occupava un volume eguale alla somma dei volumi dei costituenti. Questo comportamento era consistente con l'ipotesi che il mescolamento di gas differenti portasse alla formazione non di composti chimici, ma di miscele meccaniche, nelle quali ciascun gas restava indifferente alla presenza degli altri o, come disse William Henry (1744-1836), *ogni gas è vuoto per gli altri gas*. Con altri ingegnosi esperimenti, stabilì che l'espansione termica dell'aria è esattamente eguale a quella dei due gas che la compongono, singolarmente presi.

Per spiegare questi risultati, Dalton riprese un modello particellare proposto da Lavoisier, formulando l'ipotesi che le particelle dei vari fluidi aeriformi, soggette non a forze attrattive, ma solo a forze repulsive²², fossero costituite da una parte centrale, dotata di una massa caratteristica e circondata da un'atmosfera di calorico (la cui estensione variava a seconda del tipo di atomo), responsabile della repulsione tra atomi dello stesso elemento, che si origina quando si comprime il gas (*Meteorological Observations and Essays*, 1793). Per dar meglio conto dell'omogeneità dell'atmosfera, nel 1801 rielaborò questa ipotesi, assumendo che gli atomi dello stesso gas (vapor d'acqua, azoto, ossigeno) si respingessero tra di loro, in modo da occupare tutto lo spazio disponibile, ma non interagissero con gli atomi di tipo diverso, essendo indifferenti alla loro presenza. Questa *prima teoria delle miscele gassose*²³ spiegava perché un gas poteva diffondere attraverso qualunque altro gas, a prescindere dalle loro densità, e fornì la base della *legge delle pressioni parziali*. Nonostante le critiche di Thomson, Henry e Berthollet, la spiegazione parve convincente e fu ampiamente accettata; solo con la definitiva formulazione della teoria cinetica, il rapido movimento delle particelle avrebbe fornito una spiegazione più corretta del fenomeno²⁴.

²² S. Cannizzaro, *Gazz. Chim. It.*, 1 (1871) 181-3

²³ A. J. Roche, *Chemical Atomism in the Nineteenth Century*, Ohio State University Press (1984) 22-23

²⁴ D. Knight, General Introduction, in *Classical Science Papers Chemistry*, Elsevier Publishing Company (1968), XVIII

Per acquisire nuovi dati a sostegno delle proprie ipotesi, tra il 1801 e il 1802, Dalton determinò la solubilità di diversi gas in acqua, dimostrando che l'acido carbonico si scioglie in quantità proporzionale alla sua pressione sull'acqua: generalizzando questi risultati, concluse che *il peso di ogni gas sciolto in acqua è proporzionale alla sua pressione sovrastante* o, nel caso di miscele, alla sua pressione parziale, ma non a quella totale, confermando l'ipotesi che particelle di gas differenti non si respingano reciprocamente. Questi risultati, presentati alla Philosophical Society di Manchester il 21 ottobre 1803, confermavano che la solubilizzazione dei gas è un fenomeno fisico e non chimico, come si era sempre creduto. Le differenti solubilità dei diversi gas non potevano essere spiegate da un semplice modello meccanicistico che postulasse un loro comportamento uniforme; invece, Dalton le attribuì alle differenze tra le particelle ultime associate a ciascun corpo semplice, che chiamò **atomo**. In particolare erano la forma e, soprattutto, il peso delle particelle a determinare le proprietà macroscopiche di un gas: più piccole sono, meno facilmente sono assimilabili dal solvente, per cui la solubilità cresce all'aumentare delle loro dimensioni e complessità²⁵.

L'enfasi che Dalton diede al peso delle particelle, ritenuto invece poco rilevante dai filosofi di tutti i tempi, erano una conseguenza della crescente attenzione che era stata rivolta agli aspetti quantitativi delle reazioni. Riprendendo l'ipotesi di Eulero, postulò che ciascun corpo semplice fosse caratterizzato da particelle microscopiche, tutte eguali tra di loro e dello stesso peso, e differenti da quelle degli altri elementi, ma a differenza di Eulero, si pose il problema di determinare, su basi sperimentali, i pesi relativi di queste particelle invisibili e inaccessibili.

Per risolvere il problema occorreva individuare una unità di riferimento, per esempio la massa dell'atomo più piccolo, e paragonare ad essa le masse di tutti gli altri atomi. Essendo inaccessibile la dimensione atomica, occorre riportare la procedura su scala macroscopica, paragonando quantità misurabili dei diversi elementi che contenesero lo stesso numero di atomi. La Fisica non forniva ancora uno strumento teorico che consentisse di individuare queste quantità, ma le relazioni costanti tra le quantità delle diverse sostanze che si combinano, messe in evidenza dai chimici, ben si accordavano con l'ipotesi che le particelle integranti si formassero dall'unione di atomi indivisibili

²⁵ A. J. Roche, *Chemical Atomism in the Nineteenth Century*, Ohio State University Press (1984) 25

dei diversi elementi. Pertanto, i rapporti ponderali di composizione tra gli elementi potevano essere fatti coincidere con i rapporti tra i loro pesi atomici relativi.

Nella nota del 1803, Dalton si rammaricava che questo lavoro non fosse già stato fatto dai chimici che avevano determinato i rapporti di combinazione dei corpi semplici e decise di impegnarsi a mostrare l'importanza e l'utilità di apprezzare *i pesi relativi delle particelle ultime, sia dei corpi semplici che composti, e il numero delle particelle semplici che costituiscono ciascuna particella composta...*²⁶.

Quest'ultimo rapporto era, però, sconosciuto, né si sapeva come determinarlo, per cui Dalton fu costretto a postularlo *a priori*, sulla base di due criteri: il primo era quello di semplicità che, fin dai tempi di Occam, aveva costituito una guida sicura per il filosofo naturale, il secondo, per lui non meno importante, derivava dal presupposto che atomi dello stesso tipo dovessero respingersi e portava necessariamente a negare - o, almeno, a limitare - la possibilità che due o più atomi dello stesso elemento si unissero in un composto. Stabilì, perciò, che le particelle integranti dei composti binari fossero costituite da una particella costituente di ciascun elemento; solo nel caso in cui era noto che due stessi elementi potessero formare due o più sostanze a differente composizione, occorreva ammettere che le loro particelle integranti si differenziassero per il differente contenuto di atomi dello stesso elemento. Mentre la più semplice era costituita da un atomo di ciascuno, le più complesse potevano contenere due o più atomi dello stesso elemento, posizionati da parti opposte rispetto a quello dell'altro elemento, per poter risultare separate il più possibile. In questo modo, il criterio della *massima semplicità di combinazione* univa al suo valore intrinseco una giustificazione basata su una particolare concezione della struttura della materia.

Come termine di riferimento cui assegnare un valore unitario, Dalton scelse l'elemento che dava sempre il contributo minore alla massa dei composti, l'idrogeno, e, con i dati analitici a sua disposizione, costruì una prima tabella di pesi atomici, che in qualche modo giustificava e dava corpo alla teoria. Il concetto macroscopico di elemento, formulato da Lavoisier, si arricchì di una connotazione microscopica, risultando costituito da atomi identici per natura e proprietà, e differenti da quelli di tutti gli altri elementi. I singoli elementi, piuttosto che sulla base di qualità sensoriali, vennero caratterizzati da parametri numerici definiti e costanti, i loro pesi atomici relativi, che, mante-

²⁶ J. Dalton, A New System of Chemical Philosophy, [excerpts], (Manchester, 1808) [from facsimile edition (London: Dawson)] <http://webserver.lemoyne.edu/faculty/giunta/paper.html>

nendosi inalterati nel corso delle reazioni, garantivano la loro identità chimica. Il peso era infatti, al momento, la sola grandezza determinabile associata ai singoli atomi.

Per il modo in cui erano stati determinati i loro pesi, gli atomi di Dalton differivano da quelli dei precedenti modelli speculativi perché, piuttosto che l'unità minima di costituzione dei corpi, rappresentavano l'unità di misura della combinazione degli elementi nei composti. La concezione delle reazioni chimiche come separazione e riaggregazione di atomi e l'invarianza del peso degli atomi elementari nel corso delle reazioni, originando un *atomo composto* il cui peso era esattamente la somma di quelli dei suoi componenti, spiegavano il principio di conservazione di massa, mentre il contributo individuale e specifico di ogni atomo alla massa totale chiariva l'origine della costanza dei rapporti di combinazione.

L'ipotesi atomica, non solo razionalizzava la legge di Proust, ma dava un senso anche alle osservazioni sui rapporti di combinazione tra i gas. Di recente, Davy aveva evidenziato che nell'*ossido nitroso* (N_2O), nel *gas nitroso* (NO) e nell'*acido nitrico* (NO_2), le quantità di ossigeno combinate con una data quantità di azoto (sia in peso, che in volume) stavano nel rapporto 1 : 2 : 4. Dalton trovò una relazione simile nei rapporti carbonio/idrogeno del *gas di palude* (metano, CH_4) e nel *gas olefacente* (etilene, C_2H_4) e la generalizzò nell'enunciato della *legge delle proporzioni multiple*: fissata la quantità in peso di un elemento, l'altro è presente in ciascuno dei diversi composti con quantità diverse, che sono tutte multipli interi e piccoli di quella più piccola. Questa legge, che confermava quel combinarsi *per salti* che poteva essere originato solo da una struttura particellare della materia, ha due importanti conseguenze:

1. la composizione delle sostanze ha carattere discontinuo (e questo dimostra la correttezza della teoria atomica, che invece non poteva essere dimostrata dalla sola legge della composizione costante);
2. i rapporti tra le diverse quantità di un elemento che forma diversi composti con un altro elemento sono dati da rapporti tra numeri interi.

Il 26 Agosto 1804, Dalton espose la teoria che andava elaborando a **Thomas Thomson** (1773-1852), che ne fu tanto entusiasta da chiedergli il permesso di divulgarla, nella terza edizione (1807) del suo *System of Chemistry*. In realtà, Thomson vedeva in essa non tanto la chiave per interpretare le reazioni come combinazione di atomi a peso differente, quanto un metodo per determinare le formule dei composti, aspetto cru-

ziale nello sviluppo del linguaggio chimico e nella comprensione delle differenze tra le sostanze, specialmente organiche. Lui stesso individuò numerosi esempi di proporzioni multiple nelle combinazioni degli acidi con le basi, spiegando con la teoria atomica anche la formazione dei sali acidi con la combinazione di un atomo di base con due di acido e dei sali basici, come unione di due atomi di base con uno di acido²⁷.

I numerosi esempi di proporzioni multiple, presentati da Thomson e Wollaston alla Royal Society, convinsero i colleghi della validità delle idee di Dalton. Thomson non rigettò la possibilità che le particelle ultime di ossigeno consistessero di due o più atomi legati tra di loro, ma la considerò poco probabile, alla luce del modello di Dalton; in ogni caso, era indifferente attribuire il peso ottenuto a un singolo atomo o a un atomo composto, che non poteva essere risolto con le normali operazioni chimiche. La traduzione del *System of Chemistry* introdusse, nel 1809, la teoria atomica in Francia; nella prefazione, Berthollet dichiarava che il principio di semplicità di Dalton era arbitrario e metteva in guardia il lettore contro le sue seduzioni. In generale, però, sul continente essa fu accettata, almeno limitatamente al suo aspetto chimico: sorvolando sulla sua reale esistenza, l'atomo fu accettato come modello ipotetico, in sostituzione della *molecola costituente*, corrispondente microscopica dell'elemento di Lavoisier, e utile base concettuale per definire e determinare i pesi relativi degli elementi e razionalizzare la composizione elementare delle sostanze, mediante formule sintetiche.

Al contrario, la concezione newtoniana della materia, non essendo sostenuta da prove sperimentali, sembrava a molti piuttosto dubbia, e la sua accettazione rimase a lungo controversa. Poiché Dalton attribuì lo stesso peso ai due approcci, che riteneva inscindibili, che l'attacco all'atomismo fisico fu esteso anche a quello chimico²⁸.

La legge dei volumi.

Alle indagini fisiche di Dalton, sulla composizione dell'atmosfera e il comportamento dei gas, si aggiunsero quelle chimiche di **Louis Joseph Gay-Lussac** (1778-1850), un giovane allievo di Berthollet: con l'aiuto di Alexander von Humboldt, determinò eudiometricamente (1805) il corretto rapporto di combinazione in volume tra idrogeno e ossigeno, per dare vapor d'acqua. Dallo studio di altre reazioni in fase gassosa, integrando i propri dati con quelli di altri chimici, giunse a una conclusione del tutto

²⁷ S. Cannizzaro, *Gazz. Chim. It.*, 1 (1871) 14

²⁸ A. J. Roche, *Chemical Atomism in the Nineteenth Century*, Ohio State University Press (1984) 10

generale, espresso nella *legge dei volumi* (1808), secondo la quale le sostanze gassose si combinano sempre nei rapporti più semplici, espressi da numeri interi²⁹. Per esempio, 100 volumi di acido cloridrico si combinano con 100 di ammoniaca, per dare cloruro di ammonio, 100 di azoto con 50 di ossigeno per dare ossido di azoto e, da 200 volumi di ammoniaca, se ne producono 100 di azoto e 300 di idrogeno.

La legge di Gay-Lussac rinforzava la teoria di Dalton, perché la costanza dei volumi di combinazioni portava alla costanza dei loro pesi di combinazione, essendo determinata la densità di ciascun gas. Di conseguenza, doveva esistere una relazione semplice tra i pesi specifici dei gas elementari e i loro pesi atomici. Berzelius accettò questa ipotesi, ma la legge di Gay-Lussac non fu accettata né da Berthollet (perché sembrava indicare una nuova regolarità nei rapporti di combinazione, che lui riteneva soltanto un caso tra molti) né da Dalton, sia perché riteneva che le particelle dei diversi fluidi elastici avessero dimensioni differenti, sia perché questi risultati sembravano indicare che, nel corso delle reazioni, alcune particelle semplici si dividono, ipotesi inconciliabile con la teoria atomica. Poiché partivano da presupposti diversi, il primo dall'analisi chimica, il secondo dalla determinazione di grandezze fisiche, Dalton e Gay-Lussac non tennero in grande considerazione l'uno il lavoro dell'altro, forse condizionati dal clima di bell'cosità permanente che, in quegli anni, divideva la Francia dall'Inghilterra, e persero l'occasione di accorgersi che i due metodi potevano essere integrati. L'origine remota del disaccordo era, però, concettuale e nasceva dal fatto che non era ancora stata chiarita la differenza tra atomi e molecole e la loro relazione parte/tutto: le leggi dei rapporti di combinazione erano giustificabili in termini di atomi, quella dei volumi era corretta solo in termini molecolari.

Molto attento ai risultati analitici, Berzelius vide, invece, una stretta analogia tra la legge degli atomi di Proust e quella dei volumi di Gay-Lussac, con la sola differenza che la prima si riferiva ai corpi solidi, la seconda a quelli gassosi: ciò che la prima chiamava atomo, la seconda chiamava volume. La teoria dei volumi era fondata su fatti sperimentali ben costituiti, quella degli atomi solo su supposizioni; la prima, addirittura, presentava il vantaggio di poter prendere in considerazione un mezzo volume (un mezzo

²⁹ M. Ciardi, Introduzione a Amedeo Avogadro, *Saggi e memorie sulla Teoria Atomica*, Giunti, Firenze (1995) 28

atomo sarebbe inconcepibile), con la grossa limitazione di non potersi applicare alle numerose sostanze che non si possono ottenere allo stato gassoso³⁰.

Thomson notò che la legge dei volumi era in pieno accordo con la teoria atomica, ma rigettò l'ipotesi che volumi eguali contenessero lo stesso numero di particelle, anzi, partendo dall'ipotesi che idrogeno e ossigeno reagiscano nel rapporto atomico 1:1, dal fatto che 100 volumi di ossigeno reagiscono sempre con 200 volumi di idrogeno per dare acqua, concluse che in un dato volume di ossigeno ci fosse un numero di atomi doppio di quelli contenuti nello stesso volume di idrogeno.

Il principio di Avogadro.

I primi tentativi di integrare l'approccio chimico e quello fisico alla determinazione dei pesi atomici furono condotti dal piemontese **Amedeo Avogadro** (1778-1856) e dal francese **André Marie Ampère** (1775-1836). Partendo dalla eguaglianza dei coefficienti di dilatazione termica dei gas, e convinto di poter conciliare l'evidenza macroscopica sperimentale (legge di Gay-Lussac) con la visione microscopica del fenomeno (teoria atomica), e uniformare la spiegazione delle regolarità nelle proporzioni ponderali e in quelle volumetriche, nel 1811, Avogadro formulò l'ipotesi che esistesse un rapporto diretto tra il volume di qualunque gas e il numero di particelle in esso contenute: *nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, volumi eguali di gas differenti contengono lo stesso numero di particelle*. Come lui stesso mise in evidenza, il termine particella non indicava solo l'atomo, ma anche aggregati di atomi, o molecole. Vista la confusione che ancora regnava intorno alla natura delle particelle elementari e alla loro nomenclatura, con lo stesso termine di *molecola* (in latino = piccola massa) si indicavano sia gli atomi che le molecole. Avogadro accettava il modello fisico di atomo concepito da Lavoisier, ma, a differenza di Dalton, riteneva che l'involucro di calorico che circonda le particelle dei gas, tenendole separate l'una dall'altra, dovesse avere le stesse dimensioni per tutti i tipi di particelle.

Nel 1814 Ampère arrivò indipendentemente alle stesse conclusioni: in fase gassosa, a distanze maggiori di quelle a cui agiscono le loro affinità, il calorico esercita sulle particelle una forza repulsiva, che le allontana fino a distanze che dipendono soltanto dalla temperatura e dalla pressione del gas. Se i centri delle molecole integranti di un

³⁰ J. J. Berzelius, *On the Cause of Chemical Proportions*, *Annals of Philosophy*, 3 (1814) 51-58

gas si trovano alla stessa distanza, un dato volume ne può contenere soltanto un numero definito, che è lo stesso per qualunque gas. Il fatto che le distanze tra le particelle dipendessero solo da temperatura e pressione spiegava il fatto che tutti i gas mostravano la stessa dilatazione termica³¹.

Se accettato, il principio di Avogadro-Ampere avrebbe fornito un nuovo criterio per la determinazione dei pesi atomici e molecolari. Il rapporto tra le densità di due gas è eguale a quello tra le masse di due volumi eguali: se si ammette che essi contengano lo stesso numero di particelle, il rapporto tra le densità risulta eguale a quello delle masse di un egual numero di particelle e quindi al rapporto tra le masse delle due particelle elementari. Ovviamente, il metodo si poteva applicare solo alle sostanze gassose, che costituivano una piccola frazione del totale, mentre per le altre occorrevano strumenti teorici e sperimentali differenti. Applicando questo criterio, Avogadro poté attribuire a etilene e metano le corrette formule molecolari (C_2H_4) e (CH_4), al posto di quelle proposte da Dalton (CH e CH_2).

La possibilità di una proporzionalità diretta tra il volume di un gas e il numero di atomi in esso contenuti, cruciale per lo sviluppo della teoria atomica, era controversa. Dalton rifiutò sempre di utilizzare le misure di densità gassosa per determinare i pesi atomici, preferendo i metodi chimici di analisi e il criterio di semplicità³². Poiché la densità dell'ossigeno - per lui formato da un atomo singolo - è maggiore di quella del vapore d'acqua (formata da due atomi), aggiunse, al suo modello atomico, l'ipotesi che gli atomi dei diversi elementi differissero non solo nel peso, ma anche nelle dimensioni, in modo che volumi eguali di gas differenti ne contenessero un numero diverso.

Invece, il principio di Avogadro avrebbe consentito di risolvere un problema che rischiava di mettere in crisi la teoria atomica o, alternativamente, la legge di Gay-Lussac. Era noto che i gas idrogeno e cloro (da poco identificato da Davy) reagiscono nel rapporto volumetrico di 1 : 1, per dare due volumi di acido cloridrico gassoso, anziché uno., come previsto dall'ipotesi di Dalton sulla monoatomicità degli elementi puri. Avogadro interpretò il risultato come la conferma del fatto che le molecole integranti di idrogeno, cloro, e molti altri gas elementari, fossero *molecole costituenti*, risultanti dall'unione di due (o altro numero pari) particelle eguali: distingueva, perciò, tra molecole elementari (corrispondenti agli atomi) e molecole integranti, costituite da più atomi, eguali o diver-

³¹ A. Wurtz, *La Teoria Atomica*, Fratelli Dumolard, Milano (1879) 36

³² A. J. Roche, *Chemical Atomism in the Nineteenth Century*, Ohio State University Press (1984) 33

si³³. Esse, prima di reagire con un altro elemento per dare un composto, devono separarsi l'una dall'altra, causando così un aumento di volume. Perciò, se da una molecola di idrogeno e una di cloro se ne ottengono due di acido cloridrico, le loro molecole devono essere biatomiche. Per lo stesso motivo, la formula dell'acqua risulta H₂O e non HO.

La dimostrazione che la teoria atomica e la legge dei volumi non erano inconciliabili, ma si integravano a vicenda, fu rifiutata dalla maggior parte dei chimici, fino a quando non fu recuperata da Cannizzaro. Tra coloro che l'accettarono subito, i francesi Marc-Antoine Gaudin e Alexandre-Edmond Baudrimont, che distinsero tra atomi e molecole³⁴. Per altri era invece scandaloso concepire molecole formate da due atomi eguali, ipotesi vietata dalle teorie correnti sull'affinità, che si esercitava solo su atomi differenti, mentre, su quelli simili, si poteva esercitare, al più, una forma di attrazione che portava alla loro aggregazione. L'elettrochimica sembrava costituire lo strumento concettuale per rivelare le cause della reattività e le modalità con le quali gli elementi si combinano. Rielaborando alcune idee di Avogadro, **Jöns Jakob Berzelius** (1779-1848) formulò la *teoria del dualismo elettrochimico*: le combinazioni chimiche si originano dall'attrazione tra particelle di carica opposta, per cui quelle identiche non possono unirsi in un composto. Ma, a parte le resistenze teoriche, la differenza tra atomi e molecole era poco utile ai chimici impegnati nella sintesi e caratterizzazione di nuove sostanze, anzi introduceva qualche complicazione concettuale.

In conclusione, la teoria atomica di Dalton era messa in crisi dal fatto che, senza una chiara comprensione della valenza, differenti metodi analitici portavano a pesi atomici diversi, mentre le recenti esperienze di Davy sulla decomposizione elettrochimica di soda e potassa rendevano incerta persino l'individuazione degli elementi, e i pesi atomici caddero in disuso finché non si risolse il problema delle formule molecolari.

Le alternative al peso atomico.

I più sollecitati ad accettare la teoria atomica furono quei chimici che da anni si occupavano della determinazione qualitativa e quantitativa delle sostanze, sia inorganiche che organiche, perché permetteva loro di individuare correlazioni prima non evidenziate, conferendo significato e sistematicità ai loro risultati. Tra questi, Berzelius,

³³ A. Wurtz, *La Teoria Atomica*, Fratelli Dumolard, Milano (1879) 35

³⁴ F. Abbri, *L'atomismo chimico*, in *Storia della Scienza moderna e contemporanea*, ed. Paolo Rossi, TEA, Milano, (2000), vol. II, 269-300;

che, nel 1813, propose che, per la determinazione dei pesi atomici, si utilizzasse, oltre ai rapporti in peso tra i reagenti, anche la legge dei volumi di Gay-Lussac. Purtroppo, la determinazione delle densità gassose era piuttosto laboriosa, e la maggior parte delle sostanze non era gassosa a temperatura ambiente.

Nel tentativo di risolvere le difficoltà concettuali nelle quali si stava impantanando la teoria atomica, **William Wollaston** (1776-1828) propose un approccio, che privilegiava i dati sperimentali rispetto alle ipotesi. In un articolo, dal titolo *On a Synoptic Scale of Chemical Equivalents*, pubblicato nel 1814 sulle *Philosophical Transactions*, propose di adottare pesi atomici relativi, che chiamò *equivalenti*, derivati senza ricorrere a ipotesi metafisiche. Assumendo che tutti gli elementi si combinino nel rapporto atomico 1:1, costruì una sorta di regolo chimico per calcolare rapidamente i rapporti di combinazione in peso, che non riteneva assoluti, evitando, almeno in un primo momento, di farli corrispondere ai pesi atomici³⁵. I pesi equivalenti ebbero larga diffusione in tutta Europa perchè Wollaston separava la parte sperimentale della dottrina da quella atomica o ipotetica, mettendo fuori gioco Dalton agli occhi di tutti coloro che ritenevano che le sue ipotesi non fossero sufficientemente provate. A dispetto della sua pretesa di rifiutare ogni ipotesi teorica, questi pesi di combinazione, implicitamente basati su un rapporto di equivalenza 1:1, coincidevano quasi sempre con quelli di Dalton, con le eccezioni di azoto, ferro, rame e fosforo.

Nel maggio 1816, Thomson, per correlare le densità di vapore con i pesi atomici e molecolari, senza accettare il principio di Avogadro, propose una confusa nomenclatura di pesi atomici e formule *due volumi* o *quattro volumi*.

Nel 1819 Berzelius pubblicò l'*Essai sur la théorie des proportions* con la sua prima tabella di pesi atomici, che calcolò scegliendo come unità di riferimento il peso dell'atomo di ossigeno, posto eguale a 100, perchè esso è *il centro intorno al quale ruota la Chimica*, l'elemento con il quale si combinano tutti gli altri, dando composti binari, cosa che non succede con l'idrogeno. Sebbene, sulla base della legge dei volumi, avesse preferito per l'acqua la formula H₂O ad HO, in altri casi l'ipotesi arbitraria che in un composto uno dei due elementi dovesse essere presente con un singolo atomo lo portò a sovrastimare del doppio alcuni pesi atomici, come quelli di argento e di potassio.

³⁵ Alan J. Rocke, *Chemical Atomism in the Nineteenth Century*, Ohio State University Press (1984) 66;

Il dibattito sull'atomismo.

Sebbene la teoria atomica si accordasse con un gran numero di fatti sperimentali, interpretandoli e chiarendoli, il dibattito sull'esistenza, reale o fittizia, degli atomi e sulla loro natura e proprietà animò tutto l'ottocento scientifico. In attesa che i fisici rimuovessero gli ostacoli che impedivano loro di accettare un'entità così poco caratterizzata (nulla si sapeva degli atomi, se non, e in maniera contraddittoria, il loro peso), l'atomismo chimico dava pienamente conto delle regolarità di composizione e di combinazione riscontrate in laboratorio, e costituiva la base concettuale per assegnare i pesi relativi agli atomi dei diversi elementi e le formule molecolari ai composti.

Gli atomi concepiti da Dalton non avevano la funzione di spiegare le proprietà delle sostanze, né giustificarne la reattività, ma quella di sostituire le sterili percentuali in peso, difficili da ricordare, con una formula numerica che esprimesse la composizione delle sostanze mediante il numero di atomi che le costituiscono. Visti i dati sperimentali disponibili, si poteva dare una veste matematica alla Chimica, solo sotto l'aspetto della composizione e non sotto quello della reattività. La teoria atomica costituì anche un passaggio cruciale nello sviluppo del linguaggio e della comprensione dell'origine delle differenze tra le sostanze, semplici o composte, che così era più facile caratterizzare con un nome specifico e classificare.

Tuttavia, l'accettazione della teoria incontrò numerose resistenze, sia teoriche, che sperimentali. Molti chimici rimanevano scettici sulla possibilità di esistenza degli atomi, che, tra l'altro, non somigliavano agli enti immutabili postulati dai filosofi e accettati dai fisici; infatti, atomi dello stesso elemento mostravano comportamenti differenti, in funzione degli elementi con i quali si combinavano, influenzando le proprietà chimiche e fisiche del prodotto.

Dal canto loro, i fisici ritenevano la teoria troppo primitiva e semplicistica, perché mal si conciliava con la concezione newtoniana, di atomi sferici, duri, dotati di massa, indivisibili, impenetrabili, circondati da un'atmosfera di calorico, che esercitavano gli uni sugli altre forze di diversa natura. Inoltre, non risolveva alcune questioni, per loro fondamentali, come la struttura interna degli atomi, la natura del loro legame e le cause delle reazioni. Persino negli anni tra il 1840 e il 1860, mentre illustri fisici come Herepath, Joule, Clausius, Waterston e Maxwell determinavano le dimensioni e la velocità delle particelle di gas, ancora non si accettava la realtà degli atomi e si riteneva che

l'atomo concepito dai chimici (unità di composizione) fosse differente da quello dei fisici (unità di costituzione). Solo all'inizio del '900, grazie alle evidenze a favore della loro compatibilità, accumulate per tutto il XIX secolo, si arrivò alla definitiva unificazione dei due concetti. Anche molti chimici prestigiosi, quali Kekulé, Frankland, Gerhardt e Kolbe, non credevano nell'esistenza materiale dell'atomo chimico. Ancora nel 1890 l'illustre chimico organico August Hoffmann e Wilhelm Ostwald, padre della chimica - fisica, lo ritenevano niente di più che un'utile fantasia; ma, che piacesse o no, questo concetto era indispensabile allo sperimentatore.

Dal punto di vista sperimentale, i problemi nascevano dalla discordanza dei risultati: i numerosi ricercatori che si erano impegnati nelle determinazioni dei pesi atomici avevano affrontato il problema con differenti approcci al modo di determinare (o, piuttosto, di tirare a indovinare) le formule corrette delle molecole più semplici, come acqua, metano, ammoniaca, acido nitrico e carbonico. Come conseguenza, si ebbe un fiorire di tabelle dei pesi atomici, spesso con valori notevolmente differenti, in competizione tra di loro, e dalle quali si ricavano formule differenti per ciascuna nuova sostanza che la chimica organica isolava o sintetizzava di continuo. Non fu possibile evitare questa frattura speculativa, perché, per ciascun elemento, dai pesi empirici di combinazione si può ricavare soltanto un gruppo di pesi correlati da multipli interi e piccoli: l'assunzione di una formula molecolare è necessaria per fornire una base sulla quale selezionare uno dei diversi multipli per ogni elemento, come il suo unico peso atomico o equivalente³⁶. Per questo, si tendeva a far riferimento soltanto a leggi sperimentali e si cercavano spiegazioni più generali, che non costringessero a fare ipotesi non verificabili sulla struttura della materia.

Le maggiori incongruenze nascevano da un equivoco di fondo: il voler far coincidere l'unità indivisibile delle sostanze elementari non solo con la *molecola integrante*, termine ultimo della divisione meccanica ideale dei corpi, ma anche con la *molecola costituente*, termine ultimo della scomposizione chimica. In altre parole, si riteneva che i corpi semplici, come idrogeno, ossigeno, azoto, fossero costituiti da atomi singoli, essendo inconcepibile che il processo ideale di frammentazione si arrestasse sulla soglia della molecola biatomica, senza che fosse possibile separare gli ultimi due atomi. L'aver rifiutato, pur in presenza di indizi molto forti, l'idea di molecole biatomiche per gli ele-

³⁶ A. J. Roche, *Nationalizing Science, Adolphe Wurtz and the Battle for French Chemistry*, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts (2001) 301

menti compromise, tra l'altro, la possibilità di arrivare a una tabella condivisa dei pesi atomici, asse portante dell'ipotesi atomica. Chiarire la differenza tra atomo e molecola e accettare che molti elementi potessero consistere di molecole poliatomiche, richiese un lungo processo sperimentale e speculativo, durato almeno mezzo secolo.

Molti non accettavano la teoria atomica perché ritenevano impossibile che Dio avesse creato 50 o 60 tipi di atomi, e cercavano nelle relazioni numeriche tra i pesi atomici, la chiave per semplificare il numero di particelle elementari. Così, l'ipotesi riduzionista di **William Prout** (1785-1850), che identificava la componente universale di tutti gli atomi nell'atomo di idrogeno, ebbe un'enorme attrattiva sui chimici perché dava unità e coerenza alla varietà degli oggetti che ricavavano sperimentalmente. Quando Darwin elaborò la teoria dell'evoluzione (1859), sembrò che anche gli elementi più pesanti potessero essersi evoluti a partire dall'idrogeno³⁷.

Postulando l'esistenza di un gran numero di particelle elementari, diverse e non intercambiabili, la teoria atomica non solo negava ogni possibilità di trasmutazione, ma contrastava l'ipotesi filosofica, greca e recente, di una sostanza primaria e uniforme, base comune di tutta la materia, fatta di particelle eguali, organizzate in aggregati più o meno complessi. Ad ogni modo, integrandosi perfettamente con la concezione degli elementi chimici di Lavoisier, la teoria atomica servì come punto di partenza per ogni ulteriore sviluppo della Chimica e della Fisica, perché contribuì a rafforzare il concetto che gli elementi sono sostanze immutabili e indipendenti, che non possono in alcun modo essere convertite le une nelle altre.

La restaurazione.

Negli anni '30 l'autorità scientifica di Berzelius era enormemente cresciuta, il suo sistema di pesi atomici e formule molecolari aveva acquistato grande autorità, ed era largamente utilizzato in Germania, soprattutto grazie a Liebig, Wöhler e, più tardi, Bunsen. Pur accettando il principio di Avogadro, Berzelius riteneva che volumi eguali di elementi gassosi contenessero lo stesso numero di atomi elementari e non di particelle composte. Aveva ricavato i pesi atomici da dati fisici (densità di vapore, calore specifico, forme cristalline), oltre che chimici; per conciliarli con il sistema degli equivalenti, cercò di introdurre, per gas come idrogeno, azoto, cloro, bromo, iodio, i cui pesi atomici

³⁷ Giovanni Villani, *La chiave del mondo*, CUEN, Napoli (2001)

erano la metà di quelli accettati da altri chimici, la nozione di atomo doppio. Gli atomi doppi entravano in combinazione due alla volta, e ciascuna coppia rappresentava quello che gli altri chiamavano equivalente. Era un passo indietro, che portò Berzelius a raddoppiare alcune formule, come H_2Cl_2 , H_2Br_2 o $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ³⁸. Il suo maggiore oppositore in Germania era Leopold Gmelin, che nel suo *Handbuch der theoretischen Chemie* (1817-19) ripropose con forza il concetto di equivalente, che riteneva un'entità puramente empirica, basata esclusivamente sul rapporto ponderale di combinazione, escludendo qualunque proporzione volumetrica. Così, mentre Berzelius aveva adottato per l'acqua la formula H_2O , Gmelin stabilì il principio che, nel dubbio, era meglio scegliere quella più semplice e più elegante, cioè HO.

In Inghilterra, si continuò a preferire il sistema degli equivalenti, e in Francia **Jean Baptiste Dumas** (1800-1884) si mostrò entusiasta della possibilità di determinare i pesi molecolari dalle densità gassose, tanto che, nel 1826, mise a punto un metodo per la misura delle densità dei vapori ad elevata temperatura, e determinare così il peso molecolare delle sostanze non volatili a temperatura ambiente. Ottenne, però, qualche risultato inatteso: partendo dal presupposto che tutte le sostanze elementari fossero costituite da molecole biatomiche, determinò per fosforo, zolfo e mercurio pesi atomici che erano, rispettivamente, il doppio, il triplo, e la metà di quelli comunemente accettati.

Dumas era a un bivio: o accettare il principio di Avogadro e assumere che, in alcuni composti, questi elementi fossero presenti con frazioni di atomi, o accettare i pesi atomici ricavati con gli altri metodi (per esempio, dai calori specifici) e assumere che i vapori di mercurio contenessero la metà degli atomi contenuti nello stesso volume di idrogeno, quelli di fosforo il doppio, quelli di zolfo il triplo. Nell'ipotesi che la proporzionalità tra peso atomico e densità dei gas venisse meno nel caso dei corpi semplici, decise di considerare valida la legge dell'isomorfismo, che sembrava più attendibile, e rigettare il principio di Avogadro, che così finì nel dimenticatoio, trascinando con sé anche quella dei volumi e la teoria atomica. In una delle sue *Leçons de philosophie chimique* al Collegio di Francia (1836), cantò il *De profundis* della teoria atomica: *Cosa è rimasto dell'ambiziosa esplorazione che abbiamo iniziato nel regno degli atomi? Niente di concreto, sembra. Ciò che rimane è la convinzione che la Chimica vaghi, come sempre quando abbandona gli esperimenti e decide di inoltrarsi nell'ignoto. Guidati dagli*

³⁸ Adolf Wurtz, *La Teoria Atomica*, Fratelli Dumolard, Milano (1879) 61;

esperimenti, troverete gli equivalenti di Wenzel, quelli di Mitscherlich, ma cerchereste inutilmente quegli atomi che la vostra immaginazione ha sognato quando essa ha concesso a questo termine, sfortunatamente consacrata nel linguaggio dei chimici, una credibilità immeritata. Se tanto io potessi, cancellerei dalla scienza questa parola (atomo), persuaso che nelle sue attribuzioni vada oltre i limite dell'esperienza, la quale noi ci dobbiamo studiare di non mai oltrepassare.

Negli anni dal 1830 al 1845, ognuna delle tre principali scuole chimiche europee utilizzava, dunque, differenti sistemi di pesi atomici e quindi tre gruppi di formule chimiche diverse, per un numero sempre crescente di composti³⁹. Intorno al 1845, l'orientamento di un gran numero di chimici di diverse nazioni iniziò a convergere verso il sistema degli equivalenti, nella convinzione che, in questo modo, non solo si sarebbero rigettate le vuote speculazioni teoriche, ma si sarebbe creato un sistema unitario, che non avrebbe più subito modifiche⁴⁰.

Proprio mentre sembrava che si stesse raggiungendo un accordo generale, i chimici più giovani, soprattutto in Francia, cominciarono a rivalutare l'ipotesi di Avogadro, la quale, purché si fossero attribuite formule corrette alle diverse molecole, consentiva di rimuovere le ambiguità sui pesi atomici e molecolari ricavati con metodi diversi.

Il 5 settembre 1842, davanti all'Accademia delle Scienze di Parigi, **Charles Gerhardt** (1816-1856) lesse una nota nella quale riferiva che, rappresentando le sostanze organiche con le formule allora in uso, aveva trovato che, tra i loro prodotti di combustione, non si svolgeva mai una quantità minore di due molecole di acqua e due di anidride carbonica. Essendo poco probabile che non esistessero reazioni nelle quali se ne formasse una sola di ciascuna, avanzò l'ipotesi che il contenuto atomico stabilito per le molecole organiche fosse il doppio di quello corretto. I loro pesi molecolari erano ricavati dall'analisi chimica dei sali inorganici di argento o dei metalli alcalini, di acidi ad essi collegati. Gerhardt avanzò l'ipotesi che i pesi atomici di questi metalli, ricavati da Berzelius sulla base dell'assunzione che i loro ossidi avessero formula MO e non M₂O, fossero, in realtà, il doppio di quelli corretti⁴¹. Trovato un riscontro sperimentale nella legge di Dulong e Petit, e in altre analogie nelle proprietà chimiche e fisiche, Gerhardt dimezzò i pesi atomici dei metalli alcalini e dell'argento, ottenendo formule dimezzate

³⁹ Alan J. Rocke, *Nationalizing Science*, The MIT Press, Cambridge, Mass. (2001), 303;

⁴⁰ Alan J. Rocke, *Nationalizing Science*, The MIT Press, Cambridge, Mass. (2001), 97;

⁴¹ Adolf Wurtz, *La Teoria Atomica*, Fratelli Dumolard, Milano (1879) 77;

per i composti organici, che così avevano pesi molecolari più prossimi a quelli oggi accettati.

Le sue idee, espresse in maniera piuttosto confusa, non trovarono seguito; uno dei pochi che le prese in considerazione fu il giovane collega **Auguste Laurent** (1808-1853), che le chiarì in un articolo pubblicato nel 1846. Partendo da dati chimici, evidenziò il fatto che i termini equivalente, atomo e volume non sono sinonimi, ma esprimono concetti nettamente differenti: l'atomo è la più piccola unità di un elemento presente in un composto, il cui peso corrisponde al peso atomico, la molecola è la più piccola unità di un composto capace di esistenza indipendente, il cui peso molecolare è la somma dei pesi atomici di tutti gli elementi che costituiscono il composto.

Traendo spunto dai lavori di Graham sui diversi fosfati di sodio, aveva concluso che, se una molecola di acido bibasico può reagire con due molecole di base, allora il suo peso equivalente è la metà di quello molecolare. Quindi, il peso equivalente è la quantità in peso di un composto che prende parte a particolare reazione, e perciò varia caso per caso, ma può essere determinato con analisi chimiche, mentre il peso molecolare non può essere determinato senza l'aiuto di parametri fisici, come la densità di vapore. Dimostrò così che i gas elementari, come ossigeno e azoto, sono costituiti da molecole biatomiche: se a una di queste se ne toglie una metà, è obbligatorio sostituirla con una mezza molecola di un altro elemento avente le stesse caratteristiche; tuttavia, estese indebitamente queste proprietà ai vapori di tutte le sostanze elementari, metalli compresi.

Nel 1848, nel manuale *Introduction à l'étude de la chimie par le système unitaire*, Gerhardt ribadì la necessità di differenziare tra atomo e molecola: l'atomo è indivisibile, ma non esiste come specie isolata, la molecola è un insieme di almeno due atomi, tenuti insieme da forze attrattive, e divisibile, ma solo fino a un certo limite, con mezzi chimici o meccanici. Nelle reazioni chimiche le molecole si scambiano gli atomi.

Marc-Antoine Gaudin (1804-1880) condivideva l'ipotesi che, nel caso delle sostanze gassose, le molecole potevano essere monoatomiche, biatomiche, o poliatomiche. Questo gli permise di rivalutare la teoria atomica e le leggi di Avogadro e Gay-Lussac, e ottenere formule più corrette per le molecole integranti in fase gassosa.

Il principio di Avogadro ricevette una conferma teorica alla fine degli anni '50, quando Clausius lo dedusse dalla teoria cinetica dei gas: se si trovano alla stessa tempe-

ratura, essi possono esercitare la stessa pressione solo se, in un dato volume, il numero delle loro molecole è lo stesso.

Il congresso di Karlsruhe.

All'inizio degli anni '60, la situazione era ancora caotica: i tentativi di chiarimento da parte di Gerhardt e Laurent erano risultati infruttuosi e ogni chimico usava un criterio personale per scrivere le formule e determinare una scala dei pesi atomici. I chimici inorganici ritenevano che l'acqua e altri gas fossero formati da molecole singole, i chimici organici che si formassero molecole doppie, per cui, per la stessa sostanza, questi ultimi riportavano pesi molecolari doppi. In questa situazione, ogni teoria chimica risultava, non solo astrusa e complicata, ma anche di scarsa utilità, e i concetti di peso atomico e formula chimica, nati per facilitare al chimico sperimentale la comprensione e la previsione delle reazioni chimiche, non erano usati da nessuno.

La Chimica era a un punto di svolta: una generazione di grandi personalità, come Berzelius, Liebig, Dumas, Gmelin e Mitscherlich, stava cedendo il passo a una nuova generazione, nella quale, oltre ai ribelli Laurent e Gerhardt, cominciava a mettersi in evidenza **Friedrich August Kekulé** (1829-1896), professore all'Università di Ghent, il quale diede corpo a questa esigenza di chiarezza. Ottenuto l'appoggio di **Adolf Wurtz** (1817-1884), propose a **Carl Weltzien** (1813-1870) di organizzare un incontro internazionale di chimici, per discutere e razionalizzare i concetti fondamentali della disciplina, eliminare le differenze di termini e simboli che avevano ostacolato la comunicazione e la discussione, passaggi chiave del progresso scientifico, e arrivare a una formulazione condivisa dei concetti di atomo, molecola, equivalente, radicale, atomicità, basicità.

Al Congresso, che si svolse dal 3 al 5 Settembre 1860 nella stazione termale di Karlsruhe, presero parte 140 chimici, provenienti da tutta Europa. Le sessioni, dedicate all'esame delle diverse accezioni con le quali venivano usati i termini atomo, molecola, radicale, equivalente, evidenziarono una netta divisione tra una ventina di ricercatori che facevano riferimento al principio di Avogadro e alla rilettura che ne aveva dato Gerhardt, e oltre un centinaio di chimici più conservatori, che osteggiavano le nuove teorie o le accettavano con cautela. Nell'ultima giornata, dedicata alla ricerca di una nota da adottare concordemente, sembrava dover prevalere la tendenza ad abbandonare le ipotesi di Avogadro e Gay-Lussac e basare la determinazione dei pesi atomici e mo-

lecolari soltanto su considerazioni chimiche, senza dare la priorità a proprietà fisiche, come volume e densità dei gas.

A questo punto intervenne nel dibattito il palermitano **Stanislao Cannizzaro** (1825-1910), che aveva maturato la propria formazione professionale a Parigi nei primi anni '50. Egli si schierò apertamente dalla parte di Avogadro, riconoscendo a Gerhardt il merito di avere mostrato il modo di integrare i metodi fisici con quelli chimici per la determinazione dei pesi molecolari, tracciando la strada per procedere in avanti, piuttosto che ritirarsi sulle posizioni di Berzelius. Richiamando l'attenzione dei congressisti sulle determinazioni delle densità di vapore di Dumas e riprendendo i ragionamenti di Gaudin sulla atomicità delle molecole dei gas elementari, Cannizzaro chiese che fosse sancita la differenza tra atomi e molecole e che si adottasse il sistema dei pesi atomici di Gerhardt, basato sull'applicazione del principio di Avogadro. Il suo vivace intervento convinse buona parte dei presenti, ma non bastò per arrivare ad una decisione unanime.

Il Sunto.

L'intervento di Cannizzaro non era estemporaneo, ma il risultato delle sue riflessioni sulla maniera di presentare quanto più chiaramente e correttamente possibile i fondamenti teorici della Chimica ai propri allievi del corso di *Filosofia Chimica*, tenuto presso l'Università di Genova sin dal 1855. Queste riflessioni erano state pubblicate nel 1858, sulla rivista *Il nuovo cimento*, con il titolo di *Sunto di un Corso di Filosofia Chimica*, scritto sotto forma di lettera indirizzata a Sebastiano De Luca, professore di Chimica all'Università di Napoli.

Il tentativo di Cannizzaro di descrivere ai propri allievi i fenomeni chimici e fisici in maniera sistematica e organizzata, collegando i fatti e le spiegazioni in maniera non contraddittoria, partiva da una chiara e netta distinzione tra i concetti di atomo e molecola. Essi, pur implicandosi a vicenda, non coincidono, ma sono legati da una relazione di tipo parte/tutto; pur essendo i veri enti indivisibili, i costituenti elementari delle sostanze, gli atomi, al contrario delle molecole, non possono esistere come entità isolate. Chiarito questo punto, era, di conseguenza, evidente che il confronto diretto tra le densità relative dei gas portava ai pesi molecolari relativi, non a quelli atomici⁴².

⁴² F. Abbri, *L'atomismo chimico*, in *Storia della Scienza moderna e contemporanea*, ed. Paolo Rossi, TEA, Milano, (2000), vol. II, 269-300;

Proprio per dare enfasi alla differenza e alla interdipendenza dei due concetti, Cannizzaro parlava di **teoria atomico - molecolare** e non semplicemente di teoria atomica: il cambio di terminologia non era banale, ma dava chiarezza e coerenza al quadro teorico e sperimentale della Chimica. Per lui, la teoria era una semplice ipotesi sulla struttura ultima della materia, a carattere soltanto descrittivo, da utilizzare per armonizzare e rendere comprensibili le leggi stechiometriche delle combinazioni chimiche. La corrispondenza di volumi eguali a un eguale numero di particelle espressa dal principio di Avogadro, consentiva di tradurre a livello microscopico la legge dei volumi e ricavare i rapporti tra le masse delle particelle dal rapporto tra le densità dei gas.

Per determinare questo rapporto, scelse l'idrogeno come sostanza di riferimento, ma, fermamente convinto della non esistenza di atomi individuali, propose la sua **mezza molecola** come unità dei pesi atomici e molecolari. Formulò un criterio operativo per la determinazione dei pesi atomici (rimasto valido fino all'avvento degli spettrometri di massa) che consisteva nell'esaminare, per ciascun elemento, un gran numero dei suoi composti gassosi, determinare la densità relativa e la composizione chimica percentuale di ciascuno, e combinare queste coppie di dati per arrivare a determinare quale peso di quell'elemento fosse contenuto in una molecola di ciascun composto. Fu in grado, così, di evidenziare una regolarità, che espresse come **legge degli atomi**: *le varie quantità dello stesso elemento contenute in volumi eguali sia del corpo libero, sia dei suoi composti, sono tutte multiple intere di una medesima quantità*. Questo dato macroscopico corrispondeva, a livello microscopico, alla presenza, in una molecola, di un solo atomo di quell'elemento, e quindi poteva essere preso come il suo peso atomico. Se, invece, il peso di un elemento presente in una molecola era multiplo intero di questo minimo, il loro rapporto indicava quanti atomi dell'elemento erano presenti in una molecola. In molti casi, come, per esempio, idrogeno, ossigeno, azoto e cloro, il più piccolo valore del peso non si riscontra nell'elemento libero, ma nei composti; questi elementi, allo stato gassoso non combinato, contengono un peso doppio rispetto a quello minimo, attribuito da Cannizzaro a un atomo, e quindi era inconfutabilmente dimostrato che le loro molecole elementari sono biatomiche; allo stesso modo, si poteva dimostrare che l'acqua contiene due atomi di idrogeno e non uno. Il concetto di atomo di Cannizzaro era così svincolato da quello di molecola, da consentire di determinare il peso atomico anche di elementi che, come il carbonio, non possono essere portati allo stato gassoso.

La *legge degli atomi* costituì la conferma macroscopica della teoria atomica e consentì di individuare e quantificare con certezza l'*indivisibile della Chimica*, cui era attribuita la realtà e la concretezza di materia dotata di peso. Cannizzaro concepiva atomi e molecole come *entità macroscopiche*, caratterizzate da pesi esprimibili anche nelle unità di misura correnti (per esempio grammi). Tuttavia, questi pesi, proprio per il loro carattere relativo, mantenevano gli stessi valori anche in scala microscopica.

Cannizzaro liberò i chimici dal bisogno di risolvere il problema dell'esistenza, anche a livello microscopico, di enti materiali, definibili come atomi e molecole, per i quali, tuttavia, la teoria cinetica dei gas, ancora in pieno sviluppo forniva indizi favorevoli assai probanti. I pesi atomici che Dalton aveva ricavato da un'ipotesi non dimostrata, per Cannizzaro erano il risultato del trattamento di dati *sperimentali*. Se il numero di composti esaminati è sufficientemente ampio, la procedura mette al riparo dal pericolo di ottenere valori contrastanti, multipli o sottomultipli di quello corretto. Dalton non era in grado di risolvere il problema perchè il numero delle relazioni che aveva a disposizione (i rapporti tra i pesi di combinazione) era inferiore a quello delle incognite (la composizione atomica e i pesi atomici). Cannizzaro aumentò il numero delle equazioni indipendenti nelle stesse incognite, perché, grazie al principio di Avogadro, poteva correttamente paragonare i pesi di uno stesso numero di molecole diverse in fase gassosa.

La concezione che Dalton aveva degli atomi, come espressione dei rapporti dei pesi di *combinazione* degli elementi, viene confermata e arricchita dalla concezione che essi esprimano anche la *composizione* di volumi eguali di gas. La definizione concettuale di Dalton è integrata da una definizione operativa, più utile ai chimici e quindi più facilmente accettabile: svincolato da ogni immagine di forma, grandezza, distanza, continuità o discontinuità, l'atomo non è altro che un peso costante che costituisce per multipli interi (e mai sottomultipli) i composti chimici e prende parte, quantitativamente inalterato, alle reazioni chimiche. I fisici non riuscirono a chiarire la struttura delle particelle elementari fino al XX secolo, i chimici a metà ottocento avevano perfettamente identificato e caratterizzato le *unità di composizione e combinazione*, gli *enti invarianti* (qualitativamente e quantitativamente) nelle reazioni chimiche.

Il metodo di Cannizzaro consentiva, finalmente, di introdurre una netta distinzione tra peso atomico e peso equivalente e, rifiutando ogni idea preconcepita sulla composizione molecolare, di superare le difficoltà che avevano afflitto Dumas nei confronti

dei vapori di zolfo, fosforo, arsenico e mercurio. Infine, acquisiti valori certi dei pesi molecolari, era più facile distinguere tra formule empiriche e molecolari e ogni differenza nelle caratteristiche chimiche e fisiche era ricondotta al numero di atomi presenti in una molecola, informazione rappresentata in maniera molto compatta nella formula. Nota questa, si poteva riottenere la composizione percentuale e, considerando le reazioni dal punto di vista degli atomi coinvolti, prevedere i rapporti di combinazione e le formule chimiche dei prodotti. I pesi atomici da lui calcolati si riferivano soltanto a 21 elementi ed erano stati rifiniti utilizzando la legge di Dulong e Petit e il criterio dell'isomorfismo, ma certamente non contenevano errori grossolani.

Con Cannizzaro si completò il lungo cammino intrapreso per individuare l'ente indivisibile della Chimica, portatore delle caratteristiche qualitative e quantitative degli elementi, che entrava nella composizione delle sostanze. Questa chiara definizione di atomo chimico mise finalmente ordine nel mondo complesso della chimica organica, aprendo la strada alla formulazione dei concetti di valenza, struttura e geometria molecolare, e fornendo un criterio oggettivo di classificazione degli elementi.