



Storia e fondamenti della chimica per la scuola

Parte prima

a cura di Vincenzo Villani

Dedicato a Samantha Cristoforetti, prima donna italiana nello spazio

Con questo inserto si avvia la fruttuosa collaborazione con il prestigioso periodico didattico «Nuova Secondaria», fondato nel 1983 dall'epistemologo Evandro Agazzi che ho avuto il piacere di conoscere.

Su queste pagine, parleremo di chimica rivolgendoci ai docenti e ai cultori della disciplina animati da buona volontà, analizzando fatti, personaggi e problematiche fondamentali che hanno segnato la sua evoluzione. Storia e fondamenti di una scienza rappresentano una coppia inscindibile: le teorie fondanti in campo sperimentale, non sono teoremi atemporali ma il frutto di un processo storico in continua evoluzione che, in chimica, a partire dal flogisto e dalla forza vitale è approdato alle teorie degli orbitali, dell'equilibrio e della reattività.

Lo faremo in modo interdisciplinare, come apparirà chiaro già in questo primo appuntamento, con docenti universitari di chiara competenza e spiccate capacità di divulgazione. L'obiettivo formativo è quello di veicolare fatti e idee di grande valenza culturale, in modo rigoroso e accattivante che possano essere di guida, nell'attuale fase storica di crisi.

In questo numero Guido Barone, dell'Università di Napoli, ci parlerà delle basi chimiche dell'origine della vita. Antonino Drago, dell'Università di Napoli, del legame che corre tra filosofia e scienza. Maurizio D'Auria, dell'Università della Basilicata, della nascita e dello sviluppo della fotochimica e lo scrivente riesaminerà le basi epistemologiche della controversia che contrappose Priestley e Lavoisier nella scoperta dell'ossigeno, analizzando la profondità delle visioni a confronto.

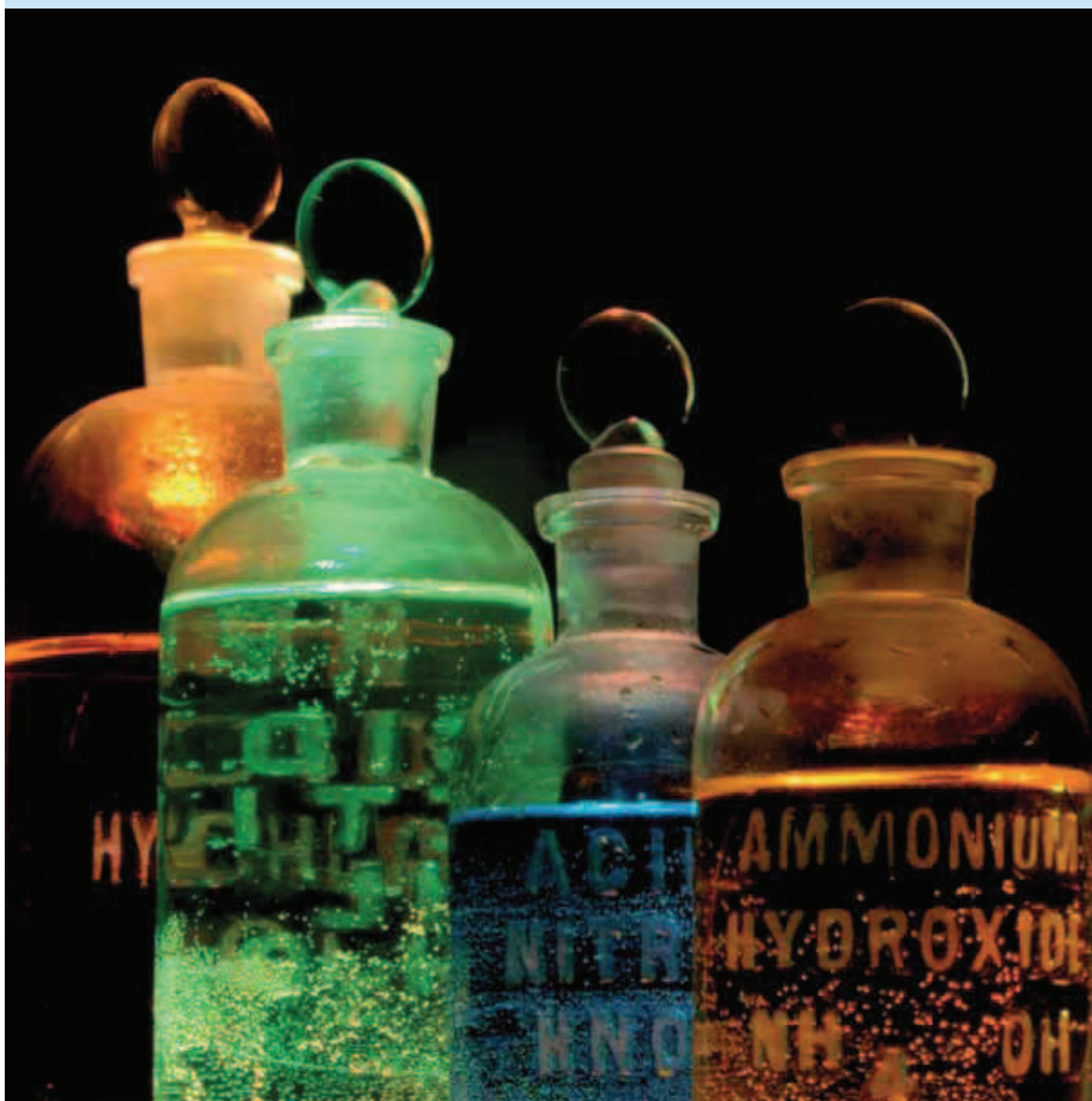
Un ringraziamento va al dottor Gaetano Giammarino per la preziosa collaborazione.

*Vincenzo Villani
Università della Basilicata*

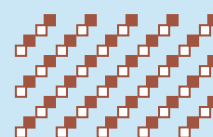
The present issue begins the fruitful cooperation with the prestigious educational magazine «Nuova Secondaria» founded in 1983 by the epistemologist Evandro Agazzi, that I was pleased to know.

On these pages, we will speak of chemistry, addressing to good will teachers and experts of the subject, analyzing facts, personalities and fundamental problems that have signed the evolution of the discipline.

History and epistemology of a science represent an inseparable couple: the founding theories in the experimental field are not timeless theorems but fruit of a historical process in a continue evolution that, in chemistry, starting from the phlogiston and the life force has landed to the theories of the orbitals, of equilibrium and of reactivity.



Stunt di

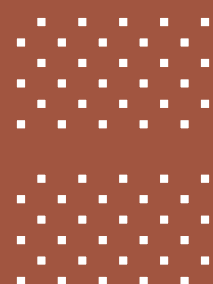


We will attain this task in an interdisciplinary way, as it will be clear already in this first date, with university teacher of clear competence and strong educational skills.

The educational objective is to transmit facts and ideas of great cultural value, in a rigorous and endearing way, that can guide in the present period of crisis.

In the present issue Guido Barone (University of Naples) will speak of the chemical basis of the origin of life. Antonino Drago (University of Pisa) of the bond between philosophy and science. Maurizio D'Auria (University of Basilicata) of the birth and development of photochemistry, and who is writing will reconsider the epistemology basis of the controversy between Priestley and Lavoisier with the oxygen discovery, analyzing the depth of the compared views.

Thanks are due to dr. Gaetano Giammarino for the precious cooperation.



Priestley vs Lavoisier

Una disputa dalle radici profonde

Vincenzo Villani

Nature is a perpetual worker.
Isaac Newton

In questa nota si discuterà di come la *querelle* scientifica tra Lavoisier e Priestley sulla scoperta dell'ossigeno, alla fine del Settecento, fu anche una disputa dalle profonde radici filosofiche.

In quei tempi nasceva la figura dello scienziato moderno che sembra muoversi in autonomia rispetto alle problematiche filosofiche: fino ad allora lo scienziato era un *natural philosopher*, in cui la scienza sperimentale era solo un aspetto di una visione unitaria della Realtà.

Oggi che consapevolezza ed eticità non possono essere sottovalutate nel lavoro di ricerca scientifica, la profondità della disputa tra i due grandi chimici continua a esserci di esempio.

La disputa sul flogisto

Grande importanza nella storia della chimica riveste la parabola del flogisto: la nascita, l'evoluzione e il superamento di questa teoria agli albori della chimica moderna, dominante tra il Seicento e il Settecento, che culminò nello "scontro" tra Joseph Priestley (1733-1804) e Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794) sulla scoperta dell'ossigeno. In quella controversia, lo stesso fatto sperimentale (la riduzione delle calci di un metallo) fu ostinatamente interpretato in modo diametralmente opposto dai due grandi chimici. Per Priestley si trattava di uno stato diverso dell'aria che chiamò *deflogistizzata*, particolarmente adatta alla combustione e alla respirazione in quanto eminentemente pura, privata di una qualità, il flogisto. Per Lavoisier si trattava della scoperta di un nuovo elemento chimico, *oxygene*,

costituente dell'aria e attivo in tutte le reazioni di ossidazione. L'analisi quantitativa fece la differenza, facendo pendere il piatto della bilancia verso Lavoisier. Tuttavia, il punto di vista di Priestley, sebbene perdente, resta di grande interesse storico ed epistemologico.

Quale fu il sostrato culturale che portò a interpretazioni tanto diverse? La *querelle* sull'ossigeno fu un tipico momento critico, emblematico delle rivoluzioni scientifiche discusse da Thomas Kuhn nel suo classico *La struttura delle rivoluzioni scientifiche* (1962). In quell'analisi, apparve chiaro che i fatti sperimentali sono necessariamente dipendenti dalla visione filosofica che si ha della realtà: osservazione e teoria formano un dualismo la cui sintesi è l'esperienza. Tolomeo e Copernico davanti al tramonto del sole "vedevano" cose diverse: il primo osservava il moto assoluto del sole nel cielo (visione geocentrica); il secondo il moto relativo della terra intorno al sole (visione eliocentrica). Allo stesso modo, i due grandi chimici osservarono cose diverse nello stesso esperimento cruciale. Per Priestley, le ricerche di *natural philosophy* costituivano una parte importante della visione filosofica e metafisica che aveva elaborato: teologia, filosofia e scienze sperimentali facevano parte di un complesso sistema di pensiero unitario, come sottolinea egli stesso negli *Experiments and Observations on Different Kinds of Air* del 1786.

Egli privilegia i fatti rispetto alle teorie (in accordo con il metodo induttivo promosso dal filosofo Francis Bacon – 1561-1626 –, padre del metodo scientifico) e sottolinea il ruolo importante giocato dal *caso* nella scoperta scientifica rispetto alle teorie precostituite:

Il contenuto di questa sezione illustrerà in modo stringente la verità di un concetto che ho più volte ripetuto nei miei scritti



filosofici e che difficilmente può essere troppe volte ripetuto, in quanto esso tende grandemente ad incoraggiare gli studi filosofici; in queste ricerche, si ottiene di più da ciò che generalmente è chiamato “caso”, ovvero filosoficamente parlando, l’osservazione di “eventi che derivano da cause sconosciute” che da qualsiasi programma assegnato o teoria preconcepita¹.

Oggi chiamiamo *serendipity* il ruolo che il caso svolge nella scoperta scientifica. In Priestley, le cause restano sempre sconosciute, solo gli effetti possono essere ben conosciuti: il caso è parte del problema e la soluzione è necessariamente di tipo fenomenologico, prescinde dalla complessità delle cause. Analogamente, «*hypotheses non fingo*» aveva affermato Isaac Newton (1642-1727) rinunciando a elaborare ipotesi alla base della teoria della gravitazione, parafrasando: «Vi dico il *come*, non il *perché!*».

La teoria della materia di Priestley

Esaminiamo la teoria della materia di Priestley. Egli era critico col dualismo cartesiano tra *res cogitans* e *res extensa* e propone un *monismo* basato sull’esistenza della sola materia. Requisito fondamentale diviene l’*estensione*, basata sui principi *attrattivo* e *repulsivo*:

Un atomo, ovvero la componente ultima di qualsiasi corpo macroscopico, deve necessariamente essere supposto perfettamente solido, completamente impenetrabile a qualsiasi altro atomo; ed esso deve essere rotondo, quadrato o di qualche altra ben determinata forma. Le parti di un tale corpo (quando quest’atomo solido deve essere divisibile e quindi avere parti) devono essere infinitamente dure e sede di un’attrazione infinitamente forte, altrimenti non potrebbero essere tenute insieme, cioè, esso non potrebbe esistere come un atomo solido. La ragione per cui la “solida estensione” è pensata essere una completa definizione della materia è perché essa può essere immaginata separata da ogni altra cosa conservando queste due proprietà indipendenti dal resto e sussistenti di per sé. Ma non possiamo non considerare che rimuovendo l’attrazione, la solidità stessa svanisce².

Quindi, sviluppa la *teoria dei principi*, non suscettibili di isolamento sperimentale ma capaci di produrre nella materia effetti ben determinati in condizioni date:

In filosofia naturale l’immaginazione può avere libero gioco nel concepire il modo in cui un agente invisibile produce quasi un’infinita varietà di effetti visibili. Quando un agente è invisibile, ogni filosofo ha la libertà di immaginarlo come più gli aggrada, ed attribuirgli le proprietà e caratteristiche più convenienti al suo scopo. E, in verità, se egli riesce a costruire la sua teoria in modo tanto verosimile da interpretare tutti i fatti, questa ha tutta l’evidenza di verità che la natura delle cose può ammettere³.

La visione filosofica della realtà materiale poggia in Priestley sui “principi”, *agenti attivi* immateriali alla base



Joseph Priestley (1733-1804).

delle qualità delle cose. La visione di Lavoisier, invece, poggia sugli “elementi”, costituenti ultimi della materia. A Priestley non interessano gli elementi chimici e non è alla ricerca di alcuna sostanza elementare. La *teoria dei principi* gli permette di individuare l’anello mancante tra fisica e metafisica, è necessaria per unificare l’intera costruzione filosofica. Le *cause seconde* sono concepibili ma non conoscibili, necessarie ma non-osservabili, immateriali. Tuttavia, determinano gli effetti osservati, ben conoscibili mediante l’esperienza. La causa prima è naturalmente Dio.

1. J. Priestley, *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*, London 1774.
2. J. Priestley, *Disquisitions Relating to Matter and Spirit*, London 1777.
3. J. Priestley, *The History and Present State of Electricity*, London 1767.

Tra Priestley e Lavoisier

La *teoria degli elementi* permette a Lavoisier di rendere conoscibili le cause sebbene in modo operativo: le proprietà della materia si spiegano mediante gli elementi più semplici che possono essere determinati dall'analisi chimica corrente. Quindi, tanto gli effetti che le cause sono enti materiali, osservabili sebbene suscettibili di continua revisione al progredire della conoscenza.

Il flogisto era per Priestley un principio capace di provocare effetti chimici, termici ed elettrici ben definiti:

Alcuni filosofi naturali disprezzano il termine “*phlogiston*”; da parte mia non vedo obiezioni da fare a questo o ad altro termine, a un “qualcosa di reale”, la presenza o l'assenza del quale rende così grandi le differenze nei corpi [...] e che può essere trasferito da una sostanza ad un'altra, in accordo con certe leggi note, cioè in certe ben definite circostanze. È difficile concepire come qualcosa del genere possa essere meramente una qualità, ovvero una modalità dei corpi e non una sostanza essa stessa, sebbene incapace di essere esibita da sola. Almeno, non



J.-L. David, *Ritratto di Monsieur de Lavoisier con la moglie, la chimica Marie-Anne Pierrette Paulze* (1788), Metropolitan Museum of Art, New York.

c'è nulla di male a dare questo nome a qualsiasi cosa o circostanza capace di produrre questi effetti⁴.

La *flogistizzazione* dell'aria è un processo nel quale il flogisto agisce come un principio in grado di modificare, in certe condizioni, le proprietà dell'aria stessa.

Al contrario, alla base della logica degli *elementi sperimentalmente isolabili* di Lavoisier vi è la legge della *conservazione della massa delle specie chimiche*, sviluppata alla luce dei recenti risultati sulle nuove arie. Scoprendo la reattività dell'aria (atmosferica) Lavoisier giunse ad ammettere che in una reazione chimica qualità (specie) e quantità di sostanza restano invariate: «Nessuna porzione di materia va perduta negli esperimenti, e non si registra alcuna perdita di peso quando si opera in recipienti di vetro ermeticamente chiusi». E ancora: «Una sostanza qualunque non può fornire in una reazione niente di più che il suo proprio peso»⁵.

Epistemologia e ambizione

In conclusione, alla base della *querelle* ci fu una profonda divergenza epistemologica, ovvero del modo di ricercare e fondare la verità. La visione di Priestley è straordinariamente ambiziosa, confrontabile forse con quella di Albert Einstein (1879-1955), in cui scienze naturali, filosofia e religione si ricompongono in un disegno unitario. È un programma grandioso ma, purtroppo, ancora in larga parte incompiuto. Quello di Lavoisier è una visione “coi piedi per terra”, con obiettivi ben circoscritti alla ricerca della fondazione di una “chimica razionale” sul modello della meccanica newtoniana e proprio in virtù di questi limiti, risultò vincente.

In entrambi i casi, le *vere cause* restano “oltre” il discorso scientifico: in Priestley sono dichiaratamente inconoscibili, in Lavoisier (e in pratica nella scienza moderna) sono conosciute in modo operativo ed evolvono (senza forse mai convergere...) con la storia stessa della scienza.

Vincenzo Villani
Università della Basilicata

4. A.-L. de Lavoisier, *Mémoire sur la formation de l'acide nommé air fixe ou acide crayeux, que je désignerai désormais sous le nom d'acide du charbon*, Paris 1781.

5. A.-L. de Lavoisier, *Reflexions sur la decomposition de l'eau*, Paris 1786.

Nascita e morte (presunta) degli studi in fotochimica in Italia

Maurizio D'Auria

La nascita della fotochimica in Italia avviene sotto l'influsso della personalità scientifica di Cannizzaro. Lui stesso se ne occuperà attivamente, promuovendone lo sviluppo nelle mani dei suoi allievi, Paternò e Ciamician. Anche la Bakunin si occuperà di fotochimica a Napoli. Tutta l'esperienza accumulata sembra, però, che vada completamente dispersa con lo scoppio della prima guerra mondiale.

Cos'è la fotochimica?

La fotochimica è quella parte della chimica che si occupa delle modificazioni chimiche che hanno luogo per interazione fra luce e materia.

Nel mondo attuale siamo circondati da oggetti il cui funzionamento dipende dall'assorbimento di luce o energia dall'ambiente esterno con riemissione di luce sotto forma di fluorescenza a una lunghezza d'onda diversa. Gli schermi dei televisori, dei computer, dei tablet, dei telefonini ormai funzionano tutti così.

La prospettiva di un uso intensivo del fotovoltaico si basa sulla possibilità, per ora realizzata solo in parte, di trovare sostanze in grado di assorbire la luce del sole con alta efficienza trasformandola, sempre con un'efficienza accettabile, in energia elettrica. Una parte dello sviluppo di una nuova industria chimica, rispettosa dell'ambiente, si basa sull'uso di reazioni chimiche indotte dalla luce, una fonte di energia a basso costo e totalmente ecologica.

La nascita della fotochimica in Italia: Cannizzaro

Quando si parla di nascita della fotochimica in Italia il ricordo va subito a Giacomo Ciamician (1857-1922) e alla sua capacità visionaria su quello che sarebbe potuto essere, e non è stato, lo sviluppo della fotochimica¹. Queste previsioni Ciamician le fece in una conferenza tenuta a New York nel 1912. In realtà, però, la storia della fotochimica in Italia comincia molti anni prima ed è il risultato di un ambiente scientifico nato intorno alla figura di Stanislao Cannizzaro (1826-1910), pronto ad accettare le

sfide poste dalla nuova scienza che stava nascendo proprio in quegli anni.

Nel 1870 Cannizzaro viene chiamato a Roma a gestire tutta l'area chimica della rinata, dopo l'annessione all'Italia, Università di Roma. Cannizzaro in questo periodo si occupò dei più svariati argomenti, ma, nell'ambito delle sue ricerche in chimica organica, si occuperà principalmente della determinazione della struttura della santonina, un composto trovato in alcune piante del genere *Artemisia*. In quest'ambito nel 1865 un chimico toscano, Sestini, trovò che l'irradiazione con luce solare di una soluzione della santonina permetteva di isolare un prodotto modificato, la fotosantonina².

Negli anni successivi, Sestini lavorerà insieme a Cannizzaro e qualcuno del gruppo di ricerca di Cannizzaro riprenderà in mano anche questa reazione, mettendo a punto metodiche migliori per effettuare la reazione³. Nel 1886 Cannizzaro propone una prima struttura, completamente errata, per la fotosantonina⁴, struttura che poi corregge per darne una del tutto simile, se si escludono alcuni particolari, a quella che oggi si riconosce come la fotosantonina⁵.

Nella **Figura 1** è riportata la struttura della santonina (**Figura 1, 1**), della fotosantonina proposta da Cannizzaro (**Figura 1, 2**), e quella della fotosantonina come è accettata oggi (**Figura 1, 3**)⁶.

1. G. Ciamician, *La fotochimica dell'avvenire*, Zanichelli, Bologna 1913.

2. F. Sestini, *Fatti relativi alle metamorfosi chimiche della santonina*, *Repertorio Italiano di Chimica e Farmacia*, Firenze 1865.

3. V. Villavecchia, *Sopra alcuni derivati della santonina*, in «Regia Accademia dei Lincei, Rendiconti», 4 (1885), I, pp. 721-726.

4. S. Cannizzaro - G. Fabris, *Sopra un nuovo acido derivato dalla santonina (acido isofotosantonico)*, in «Regia Accademia dei Lincei, Rendiconti», 4 (1886), II, pp. 448-453.

5. S. Cannizzaro, *Sui prodotti di decomposizione dell'acido santonosio*, in «Gazzetta Chimica Italiana», 13 (1893), pp. 385-395.

6. Per una discussione esaustiva della tematica si rimanda ad articoli più specifici nel campo: M. D'Auria, *At the Origin of Photochemistry. The Photochemical Behaviour of Santonin. Some Documents in this Field*, in «EPA Newsletter», 85 (2013), pp. 78-85. M. D'Auria, *At the Origin of Photochemistry. The Photochemical Behavior of Santonin. Some Considerations on Published Documents*, in «EPA Newsletter», 86 (2014), pp. 76-80.

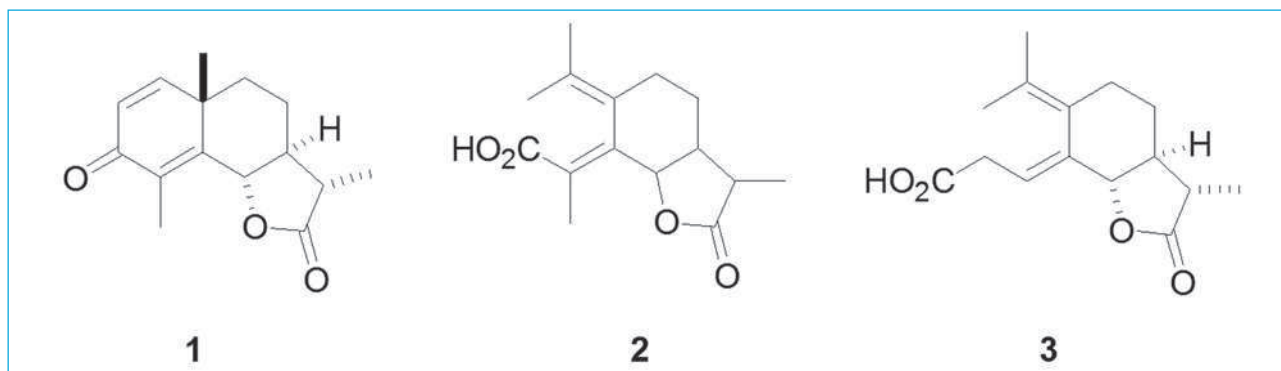


Figura 1. Struttura della santonina (1), della fotosantonina proposta da Cannizzaro (2) e della fotosantonina (3).

Gli allievi di Cannizzaro: Paternò e Ciamician

Mentre Cannizzaro era a Roma, nello stesso periodo uno dei suoi allievi che aveva lasciato a Palermo, Emanuele Paternò (1847-1935), pubblica i risultati di una ricerca sul comportamento fotochimico dell'acido nitrocuminico (Figura 2, 4) che, sottoposto a irradiazione, sembra dare un dimero di cui Paternò non è in grado, però, di determinare la struttura⁷.

Giacomo Ciamician, un altro allievo di Cannizzaro, a Bologna nello stesso periodo sviluppa un programma molto vasto di studio del comportamento fotochimico di composti organici (la Figura 5 rappresenta il "laboratorio" di Ciamician). Nel 1886 Ciamician riporta la reazione di trasformazione in soluzione alcolica del chinone in idrochinone⁸. Negli anni successivi studia la formazione di benzopinacolo per irradiazione del benzofenone (Schema 1)⁹.

Nel 1901 trova la reazione di conversione di α -nitroaldeidi aromatiche in acidi carbossilici α -nitroso sostituiti (Schema 2)¹⁰.

Negli anni successivi Ciamician troverà reazioni di dimerizzazione¹¹, oltre che reazioni di ciclo addizione [2 + 2] di cui l'esempio più eclatante è la reazione che subisce il carvone (Schema 3)¹².

Per ultimo Ciamician trova la reazione di α -cleavage di composti carbonilici per dare quella che ora viene chiamata reazione di Norrish di Tipo I (Schema 4)¹³.



Emanuele Paternò
(1847-1935).



Giacomo Ciamician
(1857-1922).

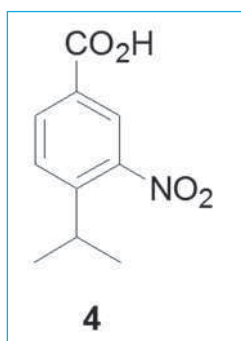


Figura 2, 4. Acido 3-nitrocuminico.



Figura 5. Ciamician e Silber e il loro "laboratorio" all'aperto.

7. E. Paternò - M. Fileti, *Azione della luce sull'acido nitrocuminico*, in «Gazzetta Chimica Italiana», 5 (1875), pp. 385-387.

8. G. Ciamician, *Sopra una trasformazione del chinone in idrochinone*, in «Regia Accademia dei Lincei, Rendiconti», 4 (1886), II, p. 22.

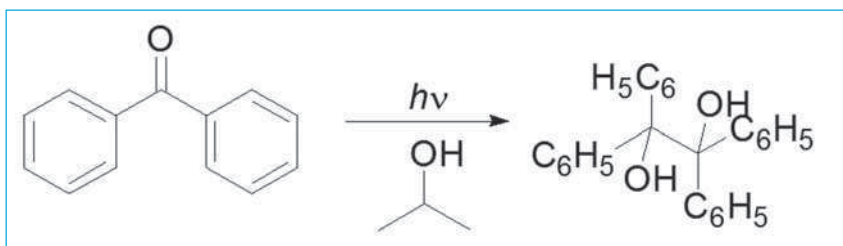
9. G. Ciamician - P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*, in «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft», XXXIII (1900), pp. 2911-2913.

10. G. Ciamician - P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*, in «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft», XXXIV (1901), pp. 2040-2046.

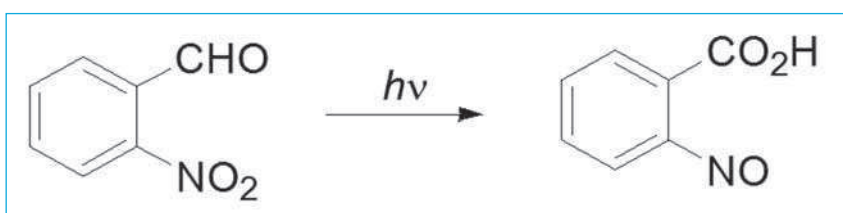
11. G. Ciamician - P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*, in «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft», XXXV (1902), pp. 4128-4131.

12. G. Ciamician - P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*, in «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft», XLI (1908), pp. 1928-1935.

13. G. Ciamician - P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*, in «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft», XL (1907), pp. 2415-2424; G. Ciamician - P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*, in «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft», XLII (1909), pp. 1510-1515.



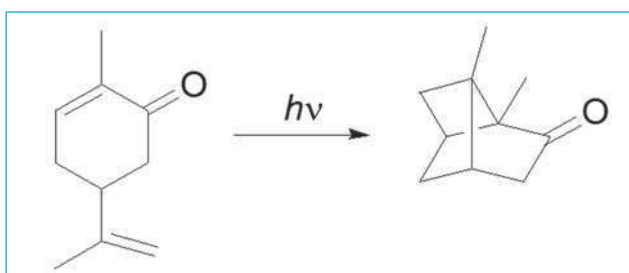
Schema 1. Reazione di formazione del benzopinacolo.



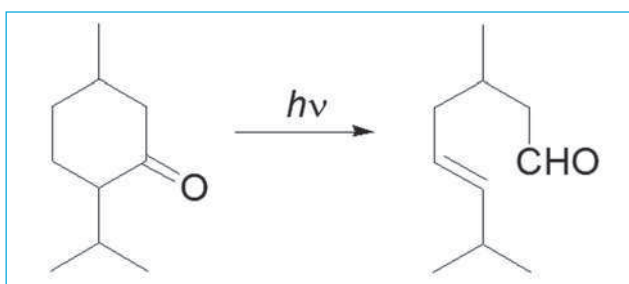
Schema 2. Sintesi di acidi carbossilici aromatici 2-nitroso sostituiti.



Marussia Bakunin (1873-1960).



Schema 3. Fotoisomerizzazione del carvone.



Schema 4. Reazione di Norrish di Tipo I.

Il contributo di Marussia Bakunin

Alla fine dell'Ottocento anche Napoli fa la sua parte nello sviluppo della fotochimica in Italia. Anche questo contributo viene da persone legate accademicamente alla figura di Cannizzaro. Marussia Bakunin (1873-1860), figlia del famoso esponente anarchico, nel 1898 trova una isomerizzazione *Z/E* catalizzata dalla luce¹⁴.

Successivamente, dopo alcuni altri lavori nel settore, nel 1911 trova che 2-fenil-4-nitroindoni (5) per irradiazione danno luogo alla formazione di dimeri (Schema 5)¹⁵.

Altri lavori della Bakunin sullo stesso argomento appariranno fino al 1916¹⁶.

La prosecuzione del lavoro

Quando, chiamato da Cannizzaro, Paternò viene a Roma riprende anche lo studio del comportamento fotochimico dei composti organici che aveva trattato di sfuggita nel 1875. Paternò, nel periodo 1909-1914 pubblica undici articoli sul comportamento fotochimico di alcuni composti organici. La reazione più importante viene descritta nel secondo articolo della serie¹⁷, e descrive l'addizione di composti carbonilici ad alcheni per formare i corrispondenti ossoetani (Schema 6).

In altri lavori della stessa serie viene messa in evidenza la reazione fra benzofenone e alchilbenzeni per dare i corrispondenti prodotti di accoppiamento (Schema 7)¹⁸.

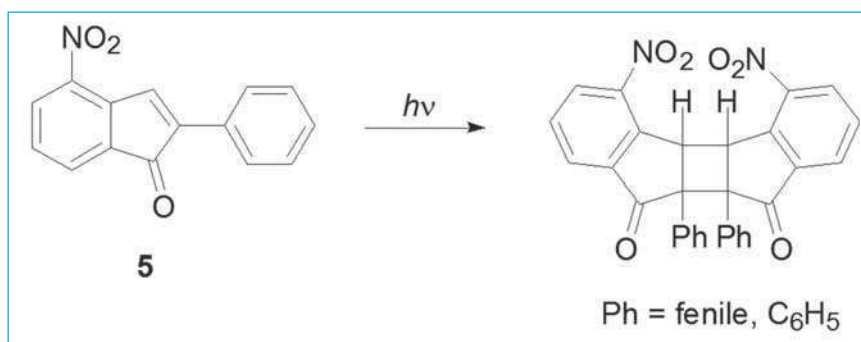
14. M. Bakunin, *Stereoisomeri degli acidi fenilnitrocinnamici (fen-2-nitrofen-1-propenil aldeidi)*, in «Gazzetta Chimica Italiana», XXVII (1898), pp. 34-48.

15. M. Bakunin - E. Lanis, *Reazioni fotochimiche dei nitrofenilindoni*, in «Gazzetta Chimica Italiana», XLI (1911), pp. 155-184.

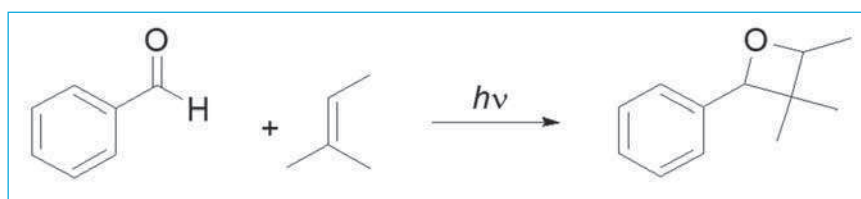
16. M. D'Auria, *Maria Bakunin e i primi studi di fotochimica in Italia*, in «Rendiconti dell'Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Memorie di Scienze Fisiche e Naturali», XXXIII, 5 (2009), p. 161.

17. E. Paternò - G. Chieffi, *Sintesi in chimica organica per mezzo della luce. Nota II. Composti degli idrocarburi non saturi con aldeidi e chetoni*, in «Gazzetta Chimica Italiana», XXXIX (1909), pp. 341-361.

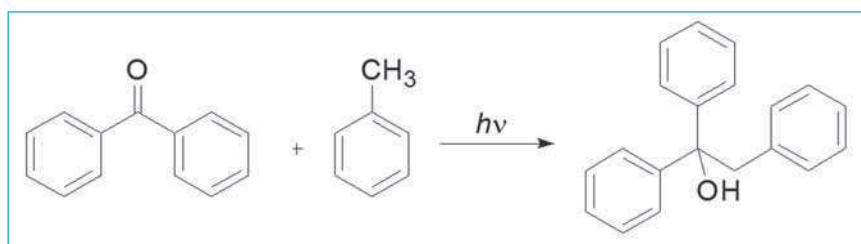
18. E. Paternò - G. Chieffi, *Sintesi in chimica organica per mezzo della luce. Nota IV. Azione delle paraffine e degli analoghi della benzina sui chetoni e le aldeidi*, in «Gazzetta Chimica Italiana», XXXIX (1909), pp. 415-435.



Schema 5. Dimerizzazione di nitrofenilindoni.



Schema 6. Formazione di ossoetani da composti carbonilici.



Schema 7. Reazione di chetoni aromatici con alchilbenzeni.

Lo stesso tipo di reattività verrà descritto sempre da Paternò con acidi fenilacetici¹⁹, alcol benzilico²⁰, e alchil derivati eterociclici²¹.

L'effetto della prima guerra mondiale

L'attività di ricerca in questo campo cessa improvvisamente allo scoppio della prima guerra mondiale (Silber, collaboratore in questo campo di Ciamician, polacco, è costretto a tornare in patria, Chieffi, collaboratore di Paternò, viene richiamato) e, stranamente, non riprende quando la guerra finisce. Silber torna a Bologna ma si occupa di tutt'altro, Chieffi torna a Roma ma muore di lì a poco. Solo alcuni epigoni continueranno a sviluppare la ricerca in questo settore²², che rimarrà sotto traccia per molto tempo fino a ricomparire molto vigorosa ai giorni nostri.

In questa nota abbiamo ripercorso i primi passi dello sviluppo di un'attività di ricerca in un campo molto difficile per l'epoca, in cui poco chiara era anche la disposizione spaziale degli atomi. Questa ricerca è stata sviluppata

per tentativi, che hanno o non hanno avuto successo. Ora, nella maggior parte dei casi, siamo in grado di giustificare sia i successi che gli insuccessi: molti passi in avanti sono stati fatti... ma questa è un'altra storia.

Maurizio D'Auria
Università della Basilicata

19. E. Paternò - G. Chieffi, *Sintesi in chimica organica per mezzo della luce. Nota V. Comportamento degli acidi e degli eteri con il benzofenone*, in «Gazzetta Chimica Italiana», XL (1910), pp. 321-331.

20. E. Paternò - G. Chieffi - G. Perret, *Sintesi in chimica organica per mezzo della luce. VIII. Esperienze varie*, in «Gazzetta Chimica Italiana», XLIV (1914), pp. 151-164.

21. E. Paternò - G. Chieffi - R. de Fazi, *Sintesi in chimica organica per mezzo della luce. X. Comportamento degli alcaloidi vegetali con i chetoni*, in «Gazzetta Chimica Italiana», XLIV (1914), pp. 99-111.

22. M. D'Auria, *The Development of Photochemistry in Italy After the First World War*, in «Rendiconti dell'Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Memorie di Scienze Fisiche e Naturali», XXXV, 5 (2011), pp. 175-185.

Alla ricerca delle basi chimiche delle origini della vita (1)

Guido Barone

Le ipotesi formulate nella prima metà del secolo scorso e gli esperimenti di Urey, Miller, Orò e altri negli anni Cinquanta e seguenti vengono messi a confronto con la composizione di alcune meteoriti e con i risultati sulla composizione della particolare atmosfera di Titano, la luna maggiore di Saturno.

In particolare vengono analizzati il ruolo dell'acido cianidrico e della formaldeide nella formazione di amminoacidi e di basi e zuccheri componenti il DNA e l'RNA. I meccanismi e la dinamica dei processi ciclici che possono portare alla formazione e/o distruzione di biomolecole nella complessa atmosfera di Titano vengono brevemente discussi in relazione alla stabilità della paleoatmosfera terrestre.

Le origini chimiche della vita

Le prime ipotesi su base chimica circa le origini della vita risalgono a T.C. Chamberlain e R.T. Chamberlain (1908), A.I. Oparin (1924), J.B.S. Haldane (1929), raccolte e discusse da J.D. Bernal in *The Origins of Life* (1967).

Nei decenni successivi fu formulata l'ipotesi di una evoluzione chimica prebiotica nell'atmosfera terrestre primordiale riducente, in presenza di un oceano caldo, formatosi appena la temperatura della superficie fosse scesa a valori compatibili con l'esistenza di acqua liquida (qui sarebbe poi nata la vita). Ne aveva discusso lo stesso Oparin (1957) e l'aveva riportata in D.W. Deamer e G.R. Fleischaker, *Origins of Life: the Central Concepts* (1994).

L'ipotesi dell'atmosfera terrestre primordiale riducente

Secondo l'ipotesi dell'atmosfera terrestre primordiale (riducente), vi sarebbe stata prevalenza di composti idrogenati: H_2 , CH_4 , NH_3 , HCN , H_2O (vapore) in equilibrio con l'oceano caldo; assenza di ossigeno e solo tracce di CO_2 . H.C. Urey e il suo allievo Stanley L. Miller (1952) simularono le supposte condizioni di 4.2/3.8 miliardi di anni fa irraggiando con UV per sette giorni una miscela di CH_4 (marcato con ^{14}C), NH_3 , vapor d'acqua e H_2 , in equilibrio con acqua liquida calda e sottoponendola a scariche elet-

triche: si formarono formaldeide ($HCHO$), acetaldeide (CH_3CHO), acido formico ($HCOOH$), acetico (CH_3COOH), glicolico (CH_2OHCH_2COOH) e lattico ($CH_3CHOHCOOH$) (**Figura 1**).

L'esperimento fu ripetuto da Pinto e collaboratori nel 1980 e più recentemente (2012-2014), come riportato da un altro Miller (Steve), autore del libro *La chimica del cosmo. Dall'idrogeno alle strutture complesse della vita*.

Durante successivi esperimenti di J. Orò (dal 1958; con lo stesso apparato di Urey e Miller), ripetuti poi da Ferris e collaboratori (1978), fu aggiunto alla miscela gassosa acido cianidrico, HCN : si ottennero amminoacidi, oligopeptidi e adenina. Aggiungendo inoltre dall'inizio un eccesso di formaldeide, venivano ottenuti ribosio e deossiribosio (gli zuccheri componenti di DNA e RNA).

L'oceano caldo primordiale, o le acque sotterranee, avrebbero potuto immagazzinare, e preservare dalle radiazioni solari più energetiche e dai raggi cosmici, tutte le molecole prebiotiche così formatesi. Queste avrebbero potuto portare alla formazione di sistemi plurimolecolari complessi costituenti i primi organismi unicellulari.

L'instabilità dell'atmosfera riducente

Nel 1982 Levine propose che l'atmosfera riducente sarebbe stata instabile. A causa del forte irraggiamento UV, e in assenza dello scudo protettivo di ozono, tutto l'ossigeno prodotto in abbondanza per fotoscissione del vapor d'acqua avrebbe fatto prevalere reazioni di ossidazione di CH_4 , NH_3 , HCN , che dovettero procedere in tempi geologicamente molto brevi. L' H_2 si sarebbe perso nello spazio per la bassa gravità terrestre e quindi l'atmosfera si dovette trasformare, in tempi geologicamente molto brevi, da riducente in anossica, costituita cioè da residui di CH_4 e prevalentemente N_2 , e CO_2 ; quest'ultima con pressione al suolo di circa 200 atmosfere, dovuta anche alla decomposizione delle rocce carbonatiche alle temperature di 1200-1400 °C provocate dal bombardamento di planetesimi e grandi meteoriti. La presenza di questi composti produsse un elevato effetto serra, che compensò il più modesto apporto energetico del giovane sole (75-85% dell'attuale).

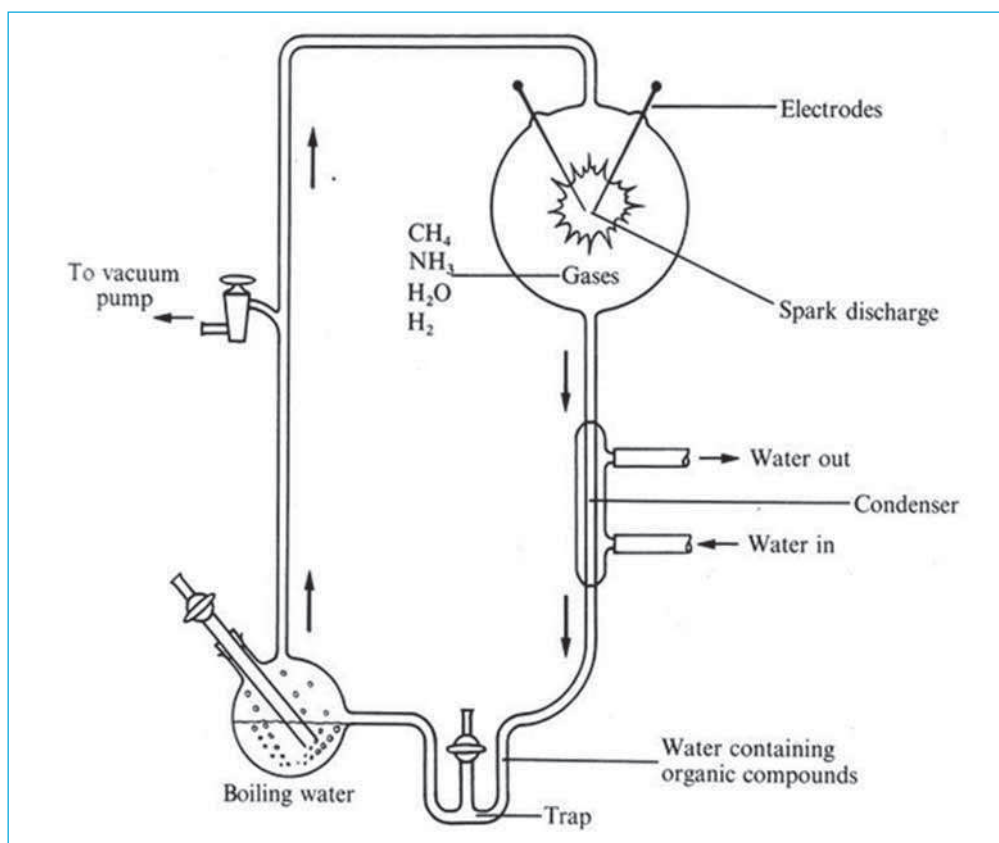


Fig. 1. Apparato di S.L. Miller in S.L. Miller - H.C. Urey, «Science», 130 (1959), 245.

Nuove ipotesi: i meteoriti e le comete

E se le molecole prebiotiche venissero dallo spazio?

Negli anni 1970-1990 si iniziò a prendere in considerazione anche altre ipotesi. Infatti, nella meteorite Murchinson, rinvenuta in Australia e proveniente quasi sicuramente da Marte, sono state trovate tracce di numerosi amminoacidi (però in prevalenza D-) e adenina (Kvenvolden, Ponnampuram e collaboratori 1970).

Gli stessi composti sono stati trovati in meteoriti in Antartide, scoperte più di recente. Ulteriori ipotesi hanno considerato gli apporti di comete: E. Anders e collaboratori (1989), C. Chyba e collaboratori (1990). Inoltre, è stato considerato il possibile arrivo di chinoni (precursori delle porfirine) trasportati da polveri (IDP: Interplanetary Dust Particles) o da condriti carbonacee.

Ipotesi sull'origine dell'acqua

L'acqua è uno dei componenti fondamentali della superficie dell'*Arancia blu*.

Una prima ipotesi suggeriva che l'acqua terrestre, oltre che derivare dalla disidratazione delle rocce nelle quali era intrappolata, fosse arrivata in gran parte dalle comete, oltre che dalla deidratazione delle rocce terrestri.

Tuttavia, il rapporto isotopico H/D che caratterizza l'acqua degli oceani terrestri non corrisponde a quello delle comete, provenienti dalla nube di Oort, o a quello osservato in alcune delle atmosfere dei pianeti esterni o dei loro satelliti o negli oggetti nella fascia di Kuiper.

Oggi quindi si ritiene che almeno l'80% dell'acqua di origine esogena sia stata trasportata da meteoriti provenienti dalla fascia di asteroidi orbitanti tra Marte e Giove: vedi la composizione isotopica delle recenti emissioni di vapore dai geysir di Cerere e quelle invece emesse dal polo Sud di Encelado (Saturno II).

Gli apporti delle ricerche spaziali

Negli anni recenti lo sviluppo delle ricerche spaziali ha portato a prendere in considerazione ipotesi diverse sulla formazione di molecole semplici e complesse interessanti la sintesi di specie prebiotiche e quindi la possibilità dell'esplosione della vita.

Da un lato, abbiamo a disposizione le informazioni sulla chimica del «laboratorio sperimentale» di Titano, la luna maggiore di Saturno, con una atmosfera essenzialmente riducente che è stata esplorata dalla missione Cassini-Huygens nei primi anni 2000; dall'altro, condizioni ambientali

sostanzialmente anossiche e con presenza scarsa di acqua – condizioni presenti sulle superfici di comete o di polveri (IDP) o su pianeti e satelliti rocciosi, sarebbero molto più favorevoli, anche oggi, per la sintesi di molecole organiche, o almeno paragonabili a quelle dell'atmosfera primordiale terrestre. Infine, sono disponibili le prime informazioni dirette del rover Curiosity dal suolo di Marte e del lander Philae della sonda Rosetta, che si è agganciato al suolo della cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko.

Il satellite Titano

Titano (Saturno VI) è un gigante, è il secondo più grande fra tutti i satelliti del sistema solare: ha un diametro di 5150 km; lo si confronti con quello della Luna (3700 km) e addirittura con quello di Mercurio (4878 km). D'altra parte, le ridotte densità e gravità di Titano rispetto a quelle di un pianeta roccioso come Mercurio hanno fatto ipotizzare che sotto l'atmosfera e la coltre di idrocarburi e sedimenti organici vi fosse (separato da uno strato di ghiaccio di tipo 1h) un oceano di acqua liquida, reso possibile dal calore endogeno proveniente da reazioni nucleari nel nocciolo roccioso del satellite. Nel 1985 inoltre Lunine e Stevenson ipotizzarono che i clatrati idrati di metano e di altri gas avessero potuto giocare un ruolo importante durante il processo di accrezione di Titano.

Questi autori suggerirono che tali composti di inclusione stabilizzano tuttora l'oceano multi-fasico esistente sotto la superficie gelata del satellite, fungendo da intercapedine con i mari e i laghi di idrocarburi. In una comunicazione all'Accademia S.F.M.¹ abbiamo mostrato la struttura, ricavata dalle analisi della sonda Cassini e dal suo lander Huygens. Quest'ultimo fu sganciato dopo la messa in orbita di Cassini e dopo 22 giorni entrò nella densa atmosfera di Titano a circa 1300 km di altezza e alla velocità di circa 20.000 km all'ora. Il paracadute pilota si aprì a circa 170 km di altezza e quello principale dopo 5 minuti a 155 km; dopo 30 secondi fu sganciato lo scudo termico. La temperatura era discesa rapidamente a $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$, consentendo le prime trasmissioni radio e l'apertura di un terzo paracadute stabilizzatore. La velocità di discesa si era ridotta a 20 km/ora ed erano cominciate le trasmissioni verso Cassini (e da qui alla Terra) delle prime immagini della superficie e della foschia provocata dall'aerosol di composti azotati (le cosiddette Toline). Più in basso furono individuate delle nubi di azoto e metano. A 50 km di altezza (dopo 43 minuti di discesa) la temperatura era ridotta a $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ per risalire a circa $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ al suolo indicando un debole flusso di calore dall'interno del satellite. La pressione era salita a 1500 millibar (poco meno di 1,5 atmosfere standard) (**Figura 2**).

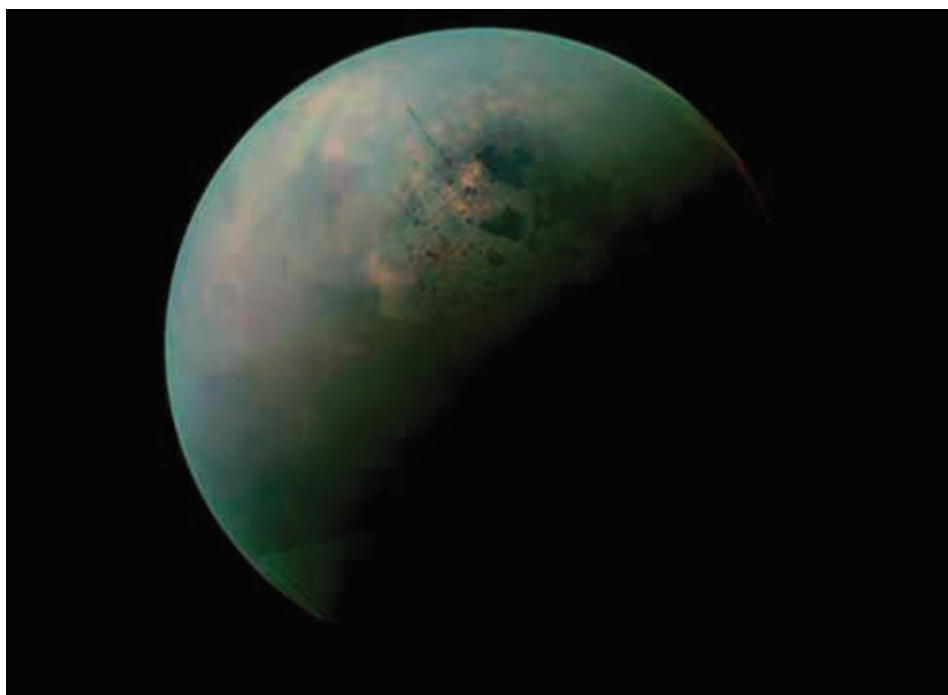


Fig. 2. Immagini della terra dei laghi di Titano ripresa dalla sonda Cassini della NASA (2013).

1. «Rendiconti dell'Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL», LXXX, pp. 41-50.

Gli idrocarburi, i composti azotati e radicali dell'atmosfera di Titano

Un breve elenco degli idrocarburi, composti azotati e radicali individuati nella atmosfera di Titano comprende: CH_4 , CH_3CH_3 e forse $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (presenti anche come fase liquida), $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (etilene/etene), $\text{CH}\equiv\text{CH}$ (acetilene/etino), $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ (C_3H_6 propilene/propene), $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ (C_3H_4 allene), $\text{CH}\equiv\text{CCH}_3$ (C_3H_4 metilacetilene/propino) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (C_4H_4 vinilacetilene). Inoltre (C_4H_2 diacetilene), (C_4H_5 metildiacetilene e gli isomeri etinilallene e pentadiino), (C_6H_2 triacetilene), (C_4H_6 butadiene), C_6H_6 (benzene), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (stirene/vinilbenzene), $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$ (fenilacetilene); i composti insaturi più complessi deriverebbero per reazione tra il radicale etinile (HC_2^\bullet), con gli idrocarburi.

N_2 , $\text{HC}\equiv\text{N}$ (acido cianidrico), $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ (C_2N_2 cianogeno), HC_3N (ciano acetilene), C_4N_2 (dicianodiacetilene), $\text{H}_3\text{C}_3\text{N}$ (nitrile vinilico), $\text{H}_3\text{C}_4\text{N}$ (cianoallene), e i suoi isomeri 1-cianometilacetilene e 3-cianometilacetilene, HC_5N (cianodiacetilene), $\text{H}_3\text{C}_5\text{N}$ (1-ciano-1,3butadiene), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (piridina) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$ (cianobenzene); i composti insaturi più complessi deriverebbero per reazione tra il radicale ciano ($\bullet\text{C}\equiv\text{N}$) e i composti azotati predecessori.

In tracce sarebbe presente l'adenina, pentamero ciclico dell' HCN ($\text{H}_5\text{C}_5\text{N}_5$), che si ritrova in quasi tutti gli ambienti extraterrestri anossici. Il meccanismo di formazione sarebbe promosso e regolato dal radicale ciano, a partire da due molecole di HCN e attraverso successive oligomerizzazioni.

Altre ipotesi

Altre possibili ipotesi per la formazione di molecole prebiotiche in condizioni anossiche riguardano altri composti come possibili inneschi per la formazione di basi puriniche e pirimidiniche e di amminoacidi: $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ (cianato), formaldeide, acido formico, $\text{HC}(=\text{O})\text{NH}_2$ (formammide), $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ (urea), $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ (guanidina).

Le dinamiche oscillanti nella formazione di molecole prebiotiche complesse

Nelle condizioni più severe di varie regioni del sistema solare, la formazione di molecole prebiotiche complesse, a partire da quelle più semplici, è sottoposta a dinamiche oscillanti.

I differenti sistemi locali sono infatti forzati a evolvere attraverso processi termodinamici metastabili o bistabili secondo due tipi di canali indipendenti:

A) la rottura degli edifici molecolari promossa da processi fotofisici o fotochimici (eccitazione e rottura di legami, seguite da dissociazione e formazione di radicali o di molecole più semplici o al limite da ionizzazioni):

questi processi sono indotti dall'impatto della radiazione solare, da raggi cosmici o da getti di plasma dovuti a emissioni coronali solari di massa (CME);

B) costruzione, all'opposto, di edifici molecolari più complessi (reazioni fra molecole, fra molecole e radicali, isomerizzazioni intramolecolari, ecc.). La crescita della complessità molecolare è un processo antientropico, ma l'insieme complessivo della energia libera di Gibbs è più che bilanciato dall'apporto dei contributi energetici dovuti ai processi A).

Le molecole più complesse possono essere sottratte a questi equilibri dinamici oscillanti, per la cattura da parte di fasi eterogenee stabili e per le basse temperature locali, a causa di adsorbimento su superfici carbonacee; inclusione nei micropori e nei canali di tipo zeolitico delle IDP o di meteoriti più grandi; o, infine, attraverso l'inclusione in cristalli di clatrati idrati che possono formarsi durante l'accrezione delle IDP o di meteoriti, asteroidi o nella formazione originaria di oggetti cometari e protoplanetari.

Nota di contesto

In conclusione, occorre sottolineare che la sintesi di macromolecole biologiche e di aggregati supramolecolari (polipeptidi, porfirine, proteine, acidi nucleici, carboidrati, membrane e vescicole fino alle protocellule) può aver avuto luogo solo dopo la dissoluzione in fasi acquose estese (laghi, mari), dove possono prodursi effetti antientropici locali, dovuti alla eccessiva strutturazione dell'acqua di solvatazione intorno alla superficie di singole molecole apolari (effetto idrofobico).

Questi processi poterono avvenire nell'oceano terrestre primordiale, ma potrebbero essere o essere stati possibili anche in altri ecosistemi extraterrestri con caratteristiche analoghe.

*Guido Barone
Università di Napoli Federico II*

Dalla storia della fisica ai fondamenti della scienza

Antonino Drago

Si pone il problema di quali siano i fondamenti della scienza. Si risponde facendo attenzione alle due rivoluzioni della Fisica delle quali si individuano i fatti decisivi, che risultano l'introduzione di due dicotomie, sul tipo di matematica e sul tipo di logica. Le si confermano chiarendo la nascita di due teorie che iniziarono l'uscita storica dal paradigma newtoniano: la geometria non euclidea e la chimica.

Il problema scienza

La scienza è nata quattro secoli fa. Da allora il mondo attorno a noi si è trasformato radicalmente; sia perché la nostra piccola mente lo comprende fino ai minimi particolari, sia perché, attraverso la tecnica, la scienza ha trasformato tutto l'ambiente attorno a noi (anche l'aria, che ora è diversa, è inquinata) e con la psicologia e la medicina ha trasformato finanche il nostro essere.



Gruppo di matematici e astronomi nella Scuola di Atene di Raffaello, Stanza della Segnatura, Roma.

L'umanità ha coscienza collettiva di come e perché ciò è avvenuto nella storia?

Se questa coscienza è espressa dalla filosofia, la risposta è: no. Sono due secoli che gli scienziati si sono sentiti separati dalla filosofia tanto che hanno cercato di ricostruire da soli una concezione della scienza.

Che cosa è la scienza?

«L'irreparabile mancanza della scienza moderna è che manca uno che la sappia tutta quanta»¹. La frase esprime bene il fatto che davanti alla scienza l'umanità si è trovata per la prima volta davanti a una costruzione che è sua, ma che non la può comprendere nella sua totalità e quindi a prima vista è ingestibile.

A causa di questa mancanza la domanda che possiamo sperare di risolvere è solo quella che riguarda la struttura della scienza. *Quali sono i fondamenti della scienza?*

Dalle rivoluzioni ai fondamenti

Giustamente il grande epistemologo Ernst Mach scrisse che per cercare la soluzione di un problema la prima cosa da fare è interrogarne la storia. Nella storia i fondamenti della scienza possono essere messi in evidenza da una rivoluzione più di ogni altro evento storico, perché per definizione essa o li costituisce o li cambia. La storia della scienza presenta due momenti chiamati "rivoluzioni".

La prima rivoluzione: la nascita della scienza

Dal punto di vista teorico la nascita della scienza moderna è caratterizzata da due fatti.

1) L'introduzione dell'*infinito in atto*. Lo evidenzia l'interpretazione insuperata di questa nascita, data da Alexander Koyré²; il titolo stesso indica che l'Occidente ha compiuto un salto intellettuale, che lo ha posto al di sopra di ogni altro popolo che aveva già avuto conquiste scientifiche, concependo come la mente può trattare l'infinito. Lo conferma la nascita del calcolo infinitesimale di

1. G.G. Lanza del Vasto, *I quattro flagelli*, SEI, Torino 1996, p. 225.

2. A. Koyré, *Dal cosmo chiuso all'universo infinito* (1959), Feltrinelli, Milano 1970.

Leibniz, cioè l'uso dei numeri più piccoli di ogni altro numero, ma non zero; essi sono solo immaginabili e sono calcolabili solo come simboli.

2) L'uso della *organizzazione deduttiva* della teoria. La teoria meccanica di Newton (che ha dato una legione di risultati meravigliosi, tra cui il calcolo del moto degli astri nel cielo) è organizzata proprio come l'unica teoria scientifica antica, la geometria di Euclide; cioè, per principi da cui dedurre tutto, così come aveva teorizzato il grande filosofo dell'antichità, Aristotele³.

Così la scienza fisica ha trovato *il suo paradigma*, che varrà per più di due secoli.

La seconda rivoluzione: la crisi del paradigma e la successiva rivoluzione (primi del Novecento)

1) In più dell'infinito in atto, *l'infinito potenziale*. Prima la chimica contesta il paradigma perché dimostra sperimentalmente e teoricamente che la materia è formata da atomi e molecole; poi all'inizio del Novecento Planck e Einstein dimostrano teoricamente e sperimentalmente che anche la luce è formata da quanti. Allora tutto è apparso discreto, quindi legato ai numeri interi, non continuo, legato alle astrazioni matematiche. All'inizio del Novecento anche in Matematica l'uso di concetti sempre più sofisticati del continuo e dell'infinito in atto viene combattuto da Brouwer, che ha richiesto che tutto sia costruibile mediante operazioni matematiche finite.

2) In più dell'organizzazione deduttiva, *l'organizzazione per risolvere un problema*. Già la chimica e la termodinamica sono state organizzate così; ma ciò era apparso come un ritardo. All'inizio del Novecento la Relatività ristretta nasce risolvendo un problema (come "conciliare" la meccanica e l'elettromagnetismo). Poi dopo la prima teoria dei quanti (la Meccanica delle matrici) risolve il problema di come misurare le grandezze fisiche nonostante le limitazioni date dal mondo microscopico.

Le due rivoluzioni chiariscono quali sono i fondamenti della scienza. Ma esse smentiscono *il dogma interpretativo corrente*: il Novecento è un'estensione a cerchi concentrici della scienza precedente. Questa idea, di natura filosofica, fondata su prove solo tecniche e comunque parziali, di fatto elimina il problema di riflettere sulla discontinuità avvenuta.

In conclusione, i fondamenti della scienza sono costituiti da DUE DICOTOMIE:

- *Infinito in atto o infinito potenziale:*

IA o IP

- *Organizzazione deduttiva della teoria e organizzazione che cerca un metodo per risolvere un problema:*

OA o OP.

Il lavoro implicito del XX secolo: come formalizzare le due dicotomie?

Per quanto riguarda la dicotomia in Matematica, ricordiamo che il numero ad infinite cifre $\sqrt{2} = 1,41\dots$ esiste perché lo possiamo calcolare (con l'operazione della estrazione di radice) con precisione sempre maggiore; così pure $\pi = 3,14\dots$ (mediante il calcolo dei perimetri dei poligoni iscritti e circoscritti a un cerchio).

Ma il libro di matematica di terza media, per spiegare i numeri reali, afferma: «Ora pensate tutti i numeri irrazionali», cioè tutti i numeri a infinite cifre (non periodiche); con un atto ideale della mente li possiamo immaginare combinando in qualsiasi modo le cifre negli infiniti posti dopo lo zero; ma calcolarli tutti certamente non lo possiamo, non abbiamo altrettanti strumenti di calcolo.

La "affermazione di esistenza senza prove di calcolo" è chiamata "Principio di onniscienza matematica". Quei matematici che lo rifiutano come improprio alla vera matematica hanno formalizzato la *Matematica costruttiva*, dove ogni ente matematico deve essere calcolabile. Perciò questa è più ristretta della *Matematica classica*, sviluppata da due secoli accettando e usando frequentemente questo principio di onniscienza. I seguaci della matematica classica sono dichiaratamente platonici, perché per loro gli enti matematici anche solo immaginati hanno esistenza reale (e perciò essi si chiamano "realisti"⁴).

⇒ *Esistono due tipi incompatibili di Matematica.*

La dicotomia nell'organizzazione riguarda la Logica matematica. Quando vale la logica classica, allora deduciamo con sicurezza ogni conclusione, perché ogni cosa o è vera o è falsa. Quando non vale, siamo dentro una ricerca induttiva per risolvere un problema (come lo è un commissario di polizia che deve scoprire l'autore di un delitto da degli indizi).

Dopo la metà del secolo scorso lo studio della logica matematica in generale ha stabilito che la differenza tra queste logiche è data dalla legge (non tanto del terzo escluso, ma) della doppia negazione⁵. Indicando con il segno \neg la negazione, possiamo dire:

Logica classica:

$\neg \neg A = A$ "Due negazioni affermano"

Logiche non classiche (ad esempio, l'intuizionista):

$\neg \neg A \neq A$ "Due negazioni non affermano".

3. Aristotele, *Analitici Posteriori*.

4. K. Meschkowski, *Mutamenti nel pensiero matematico*, Bollati Boringhieri, Torino 1999.

5. D. Prawitz - P.E. Melmnaas, *A Survey of Some Connections Between Classical, Intuitionistic and Minimal Logic*, in A. Schmidt - K. Schuette - H.J. Thiele (eds.), *Contributions to Mathematical Logic*, North-Holland, Amsterdam 1968, pp. 215-229; M. Dummett, *Elements of Intuitionism*, Clarendon University Press, Oxford 1977, p. 27.

Ad esempio: «Assolto per *insufficienza* di prove di *colpevolezza*» non vuole dire che l'accusato non ha fatto niente di male; ma che il tribunale non è riuscito a dare una valutazione conclusiva. «*Nulla è senza ragione*, ovvero tutto ha una ragione, ancorché non sempre siamo in grado di trovarla» è il principio di ragione sufficiente di Leibniz; tutto il suo periodo spiega molto bene che la doppia negazione non equivale alla affermativa.

(È chiaro che se ci sono le prove, allora la doppia negazione equivale alla affermazione: «*Non è vero che non sto scrivendo*» equivale a «*Sto scrivendo*». È anche chiaro che alle volte si raddoppiano le negazioni per il motivo psicologico di calcare la frase: «*Non c'è nessuno!*»; «*A me non dai niente?*»⁶)

=> *Esistono due tipi incompatibili di Logica matematica.*

Questa novità è molto interessante perché permette di scoprire quale logica usa un autore: basta indagare se egli scrive frasi doppiamente negate che non sono equivalenti alle corrispondenti affermative. Notiamo allora che si è accumulata una grande conoscenza per mezzo di doppie negazioni:

- il commissario di polizia che deve trovare l'autore di un delitto: *non è vero che non sia...*
- *Teologia.* Nicolò Cusano chiama Dio Il *Non Altro*.
- *Psicoanalisi.* Freud: *Negare la negazione* del paziente per avere la chiave del suo inconscio.
- *Epistemologia.* Popper: «*La scienza è fallibile [a causa di esperimenti negativi]*».
- *Etica.* Jonas: «*Etica della paura [del suicidio dell'umanità]*».
- *Politica.* Gandhi: «*Non violenza*» (invano egli l'ha voluta sostituire con «forza della verità»).
- *Strategia.* Clausewitz: «*La guerra non è altro che la politica con altri mezzi*».

Tabella 1. Conclusione sui Fondamenti della scienza

	<i>Aspetto filosofico</i>	<i>Aspetto scientifico</i>
<i>Infinito</i>	Infinito in Atto	<i>Matematica Classica</i>
	Infinito Potenziale	<i>Matematica Costruttiva</i>
<i>Organizzazione</i>	Organizzazione per Assiomi	<i>Logica Classica</i>
	Organizzazione basata su un Problema	<i>Logica Intuizionista</i>

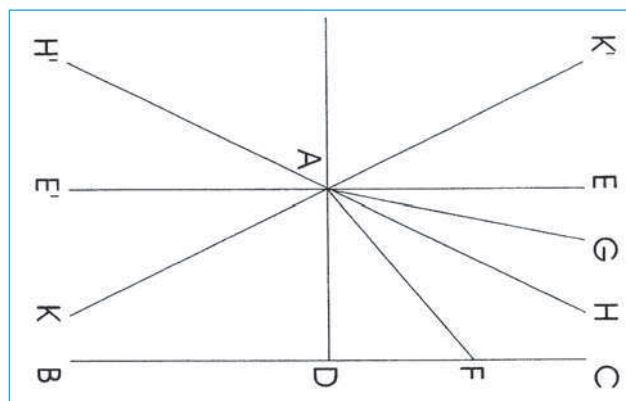


Fig. 1. Il problema di Lobacevskij. Quella rappresentata è la figura originale, ruotata per migliorarne la comprensione (N.I. Lobacevskij, *Studi geometrici sulla teoria delle Parallele*, 1840, in S. Cicenìa - A. Drago, *La teoria delle parallele*, Danilo, Napoli 1994, pp. 43-96, p. 47).

Conferme: la nascita della geometria non euclidea e quella della chimica

Consideriamo la nascita di due teorie che, dopo la nascita della scienza moderna sono state tra le prime a uscire dal paradigma newtoniano, prima che la seconda rivoluzione imponesse l'uscita definitiva⁷.

1) *La geometria non euclidea di Lobacevskij (Figura 1).* Per lui, come era per tutti i geometri fino alla metà del 1800, una retta è solo un segmento prolungabile, cioè un processo di costruzione si illimitato, ma mai completato fino all'infinito in atto. Invece l'assioma delle parallele che si fa dire a scuola («Data una retta e un punto fuori di essa esiste ed è unica la retta parallela a quella data») implica che si sappia padroneggiare la retta fino ai suoi punti all'infinito, gli unici che in mezzo al fascio di infinite rette che passano per il punto di riferimento ci farebbero decidere quale è la precisa retta parallela (Euclide invece affermava: «Date due rette e una trasversale, nel lato dove gli angoli sono minori di 180°, là le due rette si incontrano»). Questa frase indica un criterio operativo per trovare qualcosa che è ottenibile con operazioni).

Prop. 16: «Poiché non ci sono informazioni sufficienti [per decidere se la parallela è una o più rette], *niente si oppone ad ammettere due parallele...*»; logica non classica: OP.

6. Tutto è molto ben spiegato da L. Horn, *The Natural History of Negation*, Chicago University Press, Chicago (IL) 1986, pp. 84 ss.

7. Per ragioni di spazio tralascio la nascita della termodinamica di Sadi Carnot, sulla quale si può vedere A. Drago, *I paradigmi della didattica della Fisica. Il caso della termodinamica*, in F. Di Liberto (ed.), *Innovazione nella didattica della fisica di base e la fisica di Karlsruhe*, Loffredo, Napoli 2009, pp. 99-113.

Dopo sei teoremi egli conclude i suoi ragionamenti con la frase doppiamente negata:

«Non è contraddittoria l'ipotesi di due parallele»; cioè, ci si può lavorare sopra.

Quindi anche Lobacevskij aveva esemplificato una teoria IP e OP; ma essa è stata ignorata per 40 anni, poi deprezzata come “meta-geometria” e poi usata solo strumentalmente, senza studiarla storicamente (fino a trenta anni fa si sbagliava anche la data di nascita di Lobacevskij).

Il grande matematico e fisico Henri Poincaré sostenne inutilmente che le geometrie sono quattro⁸. Gli altri non gli credettero e si sono dispersi nel trovare una quantità di geometrie che al minimo sono 80 e quindi non danno più il senso di che cosa è questa teoria. Le quattro teorie di Poincaré sono proprio quelle che risultano dalle combinazioni delle scelte sulle due dicotomie, quando le scelte sono esemplificate così: la retta al posto dell'infinito e il raggio di curvatura al posto dell'organizzazione (Tabella 2).

2) *La chimica* è nata addirittura un secolo dopo Boyle perché Lavoisier è dovuto andare contro:

a) il massimo fisico, Newton, che voleva studiare l'affinità delle molecole con la forza gravitazionale continua e con l'analisi infinitesimale (IA); invece Lavoisier ha studiato solo il bilancio delle masse prima e dopo le reazioni; esse danno solo numeri razionali (IP);

b) il massimo filosofo del tempo: Kant (poiché la chimica è «in tutto e interamente empirica [cioè IP], non può soddisfare [le] richieste» di essere «certa apoditticamente e connessa sistematicamente» [OA], perciò essa può essere non più che «un'arte sistematica o una dottrina sperimentale»); invece Lavoisier ha posto il problema di conoscere gli elementi della materia e l'ha definito con una



Nikolaj Ivanovič Lobacevskij (1722-1856).

doppia negazione: «ciò che ancora *non* siamo stati capaci di *decomporre*»; quindi la logica non classica della OP. Anche Comte sosteneva che non c'è scienza senza [quella] matematica [che si usava nella Fisica del suo tempo: IA]. Lavoisier l'ha fondata sulla matematica tanto semplice, IP, che agli altri sembrava che non ci fosse affatto.

In definitiva, la Chimica si è basata sulla matematica dei numeri razionali (IP) e sulla logica non classica (OP). Proprio per questo essa dai fisici è stata trattata come una attività scientifica a parte⁹.

Antonino Drago
Università di Napoli Federico II

Tabella 2. I quattro modelli di geometria			
	Organizzazione Aristotelica (logica classica)	Organizzazione Problematica (logica non classica)	
Infinito in Atto (mat. classica)	G. EUCLIDEA ($R = \infty$ e retta infinita)	G. MINKOWSKI ($R \neq \text{cost.}$ e retta anche infinita)	lim
Infinito Potenziale (mat. costruttiva)	G. ELLITTICA ($R = a$ e retta periodica)	G. IPERBOLICA ($R = ia$ e retta illimitata)	
	$a \rightarrow$	ia	

8. H. Poincaré, *Sur les hypothèses fondamentales de la Géométrie* (1887), Gauthier-Villars, Paris 1956, vol. IX, pp. 79-91, 82; H. Poincaré, *La scienza e l'ipotesi* (1902), Bompiani, Milano 2012, cap. 3.

9. A. Drago, in «Epistemologia», 37, 2014, pp. 7-57. A. Drago, in «La Chimica nella Scuola», 32 (4), 2010, pp. 2-9, 10-17; A. Drago - G. Villani, in «La Chimica nella Scuola», 36 (1), 2014, pp. 47-62.