

Riflessioni storiche sul concetto di affinità chimica

Corinna GUERRA

Istituto Italiano per gli Studi Storici
guerra@iiss.it

Il concetto di affinità chimica, per buona parte della sua storia, può essere ricompreso in quella vasta categoria definita dal sintagma "ostacolo epistemologico", definizione che il filosofo e storico della scienza Gaston Bachelard (1884-1962) teorizzò nella *Formazione dello spirito scientifico* del 1938[1]. Il sottotitolo dell'opera era appunto *Per una psicoanalisi della Ricerca scientifica* poiché Bachelard era fortemente persuaso che esistesse un inconscio dello spirito scientifico fisiologicamente costellato di errori ed ostacoli. In effetti, osservava, si conosce sempre contro una conoscenza anteriore ed è impossibile fare d'un colpo *tabula rasa* delle conoscenze usuali. Così lo "spirito scientifico" finiva col risultare molto vecchio, perché rappresentava l'età dei suoi pregiudizi. In breve, abitudini mentali che furono utili e salutari in una determinata epoca della scienza, in quella successiva avrebbero potuto alla lunga intralciare la ricerca. Questo è un po' quello che è accaduto con l'affinità in chimica, cioè la ricchezza di significati contenuti in essa in virtù del suo lungo passato epistemologico, l'ha trasformata in un ostacolo per l'avanzamento della ricerca scientifica che continuava a riferirsi con lo stesso termine "affinità" a mutati contenuti concettuali.

È utile avvicinarsi all'affinità partendo dall'etimologia, la parola "affinità" viene dal latino *affinitas* o *adfinitas*, corrispondente all'aggettivo *affinis* o *adfinis*, dunque il primo immediato significato è quello di localizzazione geografica, nel senso stretto di *affinis* come confinante o limitrofo e *affinitas* come vicinanza o prossimità.[2] In seguito si aggiunsero i due differenti significati figurati di *parentela* per alleanza, cioè quella acquisita mediante un matrimonio e che unisce ciascuno dei due congiunti alla famiglia dell'altro e quello di *somiglianza*, o meglio di rapporto tra due cose che presentano fra loro qualche similitudine.

Nel Dizionario Tommaseo (1861-'79) si legge:

«(Alchim. E Chim.) Presso gli Alchimici ed i Chimici di parecchi secoli fa Affinità significò Somiglianza di natura tra i corpi, Parentela. Le cose le quali nelle sostanze loro hanno affinità, l'una per sua corruzione si può tramutare nell'altra.

(Chim.) In altri esempi apparisce che Affinità significò oltre alla somiglianza della natura tra i corpi, anche una certa tendenza ad unirsi insieme intimamente, od a combinarsi, come ora si direbbe.

Più tardi Affinità assunse il significato esplicito di tendenza alla combinazione chimica dei corpi di natura diversa. Però si disse di avere affinità tra loro di quelle sostanze che inclinano e possono combinarsi insieme.

La seconda specie di attrazione tende ad unire e mantenere unite le particelle dissimili o di natura diversa; si chiama attrazione di composizione o affinità chimica.»

[N. Tommaseo, *Dizionario della lingua italiana*, Torino, U.T.E.T. 1861-79, 4 voll., *ad vocem*]

In base a ciò si può ritenere che la differenza fra l'unione di due sostanze diverse e l'unione di due sostanze simili o identiche, non si situi al livello della tendenza ad unirsi, espressa dallo stesso concetto di affinità e dalle stesse grandezze, ma al livello dell'unione già realizzata.

Se la causa dell'unione o della tendenza all'unione di due sostanze era centrale per tutti gli studiosi dei fenomeni chimici, essi però non si avvalsero sempre della parola "affinità". Infatti troviamo nelle opere apparse orientativamente dal XVI al XVIII secolo, anche altri termini oltre a quello di "affinità", con significati più o meno riconducibili ad essa, per esempio: *appetito* ed *avidità* sono ricorrenti nel lessico del magnetismo e dell'elettrostatica; *simpatia* ed *amicizia* sono preferite quando ci si avvale della tipica metafora antropomorfa; *attrazione* rendeva invece l'idea di affinità di somiglianza mediante il principio di similitudine; *parentela* così come *alleanza* sono i termini utilizzati prevalentemente nell'interpretazione della reazione chimica intesa come unione matrimoniale. Poi vi sono termini che sembrano esulare dalla cerchia dell'antropomorfismo come quello di *omogeneità*, poiché si connette direttamente al concetto di somiglianza e *rapporto*, che va qui inteso come *ratio* matematica, vale a dire relazione, ma si comprenderà meglio più avanti in riferimento alla tavola di Geoffroy.

Riflessioni storiche sul concetto di affinità chimica

Pertanto se l'introduzione del termine "affinità" in chimica è relativamente recente, l'impiego del concetto scientifico ad esso sotteso si perde nella storia magica dell'alchimia. Prima del XVIII secolo i chimici utilizzarono la parola affinità quasi esclusivamente nel suo senso di somiglianza. Dunque la storia del termine "affinità" in chimica è di breve durata, mentre la storia del concetto scientifico è lunga e ricca.

È come se la longeva nozione di affinità, di volta in volta rinnovata ed arricchita, di pari passo con l'avanzare delle conoscenze matematiche e tecnologiche, resti uno dei concetti imprescindibili della fisico-chimica. Per secoli gli studiosi dei campi di ricerca più disparati non hanno potuto prescindere da esso, troviamo la parola "affinità" in opere di letteratura, chimica, fisica, fisiologia, ecc.

La sostanziale considerazione dell'affinità come tendenza all'unione, cioè come una non meglio compresa qualità occulta, che caratterizzò il suo primo utilizzo, costituì un problema per lo sperimentatore che non era per nulla aiutato nella comprensione del meccanismo delle reazioni e ancor più nella previsione dei risultati. Il caso esemplare per capire come operava tale principio è quello dei solventi:

«Vi sono similmente solventi corrosivi acque-forti. Giacché se voi mettete le acque-forti sulla cera o sul legno, quantunque mille volte più molli dei metalli, il solvente non li corroderà mai per la ragione che non possiede affatto affinità con la cosa che deve essere dissolta: ma se mettete le acque-forti sui metalli, che sono della stessa sostanza di queste acque, quali che siano le circostanze, vedrete subito che il solvente morderà il metallo, lo corroderà e si insinuerà atomo per atomo rendendo il metallo fluido come sé stesso.»

[W. Davissone, *Les éléments de la philosophie de l'art du feu*, Paris, F. Fiot 1651, trad. nostra]

Ragion per cui le dottrine chimiche fino al 1660 circa, nonostante la seduzione che esercitarono sull'immaginazione dei contemporanei, risultarono per lo più inutili. Questo perché la reale preoccupazione era prevedere se date due sostanze, si desse una reazione ed in caso positivo, che prodotti se ne ottenessero. Per provvedere a questo genere di esigenza furono create delle tavole di affinità, che possono essere anche interpretate come un primo tentativo di sistematica sulla scorta del quale si è giunti all'attuale Termodinamica dei Processi Irreversibili, nel cui ambito l'affinità è una grandezza matematica misurabile, che dà il valore istantaneo dell'attitudine a reagire di una sostanza in una reazione.

Concentrandosi, invece, sul concetto di affinità tra XVI e XVIII secolo, possiamo sicuramente tratteggiarne due caratteristiche ricorrenti: l'affinità era ritenuta potenziale, in quanto come "proprietà" delle sostanze si manifestava solo, effettivamente, quando si dava una trasformazione durante la quale proprio questa stessa proprietà scompariva (la qualità occulta del XVII rendeva bene questa idea); in secondo luogo la nozione di affinità possedeva la caratteristica di esser selettiva od elettiva, ciò significa che questa tendenza si manifestava solo tra certe sostanze. Questa seconda caratteristica fu la principale fonte di stupore e nel contempo di tormento per chi doveva operare con le sostanze.

L'idea di un'affinità chimica elettiva e potenziale naturalmente non è rimasta immutata nelle diverse dottrine che si sono avvicinate nei secoli. A titolo esemplificativo si può fare riferimento a due paradigmi[3] principali: meccanicistico e newtoniano.

Nel modello meccanicistico le proprietà delle sostanze derivavano dalle caratteristiche fisiche delle particelle che le componevano. I fenomeni erano frutto di materia e movimento e il vuoto non poteva dunque esistere: non si potrebbe spiegare meglio la natura così nascosta di un sale, se non ammettendo, per le parti che lo compongono, delle figure che rispondano a tutti gli effetti che esso produce. Addirittura P. Gassendi (1592-1655) nel *Syntagma philosophicum*, postumo 1658, tentava spiegazioni ricorrendo al solo cambiamento di posizione delle particelle. In quest'ottica gli acidi sarebbero stati dotati di punte e gli alcali, che reagivano con gli acidi provocando effervescenza, sarebbero stati formati da particelle porose. L'effervescenza che si manifestava durante fermentazione, poi, era provocata dalla semplice fuoriuscita della materia sottile che occupava i pori, adesso tappati dalle punte degli acidi.

«Dirò che l'acidità di un liquore consiste nelle particelle di sale appuntite che sono in agitazione; e non credo che mi si contesti che gli acidi abbiano delle punte poiché tutte le esperienze lo dimostrano; non si deve assaggiare perché provoca dei pizzicori sulla lingua simili a quelli provocati da una materia tagliata in punte molto fini; ma una prova dimostrativa e convincente che l'acido è composto di parti appuntite è che tutti i sali acidi cristallizzano in punte. (...) questi cristalli sono composti da punte differenti per lunghezza e grandezza e occorre attribuire questa differenza alle punte più o meno acute delle diverse specie di acidi. (...) così è questa *differenza di sottigliezza delle punte* che permette a un acido di penetrare e disciogliere una miscela che un altro non riesce a fare; (...) L'acqua regia è il solvente dell'oro, e l'acquaforte non lo sfiora: l'acquaforte è il solvente dell'argento e non tocca l'oro.»

[N. Lemery, *Cours de Chymie*, Parigi 1675, trad. nostra, corsivo nostro]

Di questo ambito fa parte "il modello sessuale dell'affinità" rappresentato dagli acidi appuntiti rientranti agevolmente dentro basi rotonde.

«Quando gli atomi dell'acido nitrico sono stati così formati nel seno della terra, essi si attaccano subito alle sementi alcaline che giacciono anche nel ventre della terra, io l'ho dimostrato, essi le sollecitano come se fossero le loro fidanzate, ad unirsi con loro con i legami dell'imene e da questa unione ne risulta l'azoto.»

[J. Mayow, *Opera Omnia medico-physica tractatibus quinque comprehensa*, teatro Sheldoniano Oxonii, 1674]

Ancora più singolare era l'idea di Johann Conrad Barchusen[4] (1666-1723) per la quale l'effervescenza che si sviluppava da una reazione acido-base era l'analoga manifestazione dell'allegria che s'accompagnava alle unioni coniugali.

Tuttavia la filosofia meccanicistica, respingendo ogni idea di forza interagente fra le particelle costituenti i corpi ed in più imponendosi di dimostrarne la reattività con la sola figura e movimento delle particelle aveva subito una pesante sconfitta di fronte alle reazioni di doppia sostituzione tra metalli e sali.

Invece il paradigma newtoniano[5] forniva una spiegazione soddisfacentemente coerente del fenomeno, ritenendo che la combinazione finale fosse dovuta all'attrazione che le particelle delle sostanze esercitano le une sulle altre. Restava ancora in sospeso di che tipo fosse questa attrazione[6] e gli sforzi dei "fisici newtoniani" lungo il XVIII secolo furono volti ad assimilare l'affinità, intesa come tendenza all'unione, con l'attrazione interparticellare, a sua volta assimilata alla forza di attrazione gravitazionale, per poi provare a quantificarla.

«Quando si versa del sale di tartaro sulla soluzione di un metallo, questo sale, scomparendo lo fa cadere al fondo del liquido sotto forma di fango: ciò non proverebbe che le particelle acide sono attratte più dal sale di tartaro che dal metallo e che grazie a questa superiore attrazione vanno dal metallo al sale di tartaro?»

[Newton, *Opticks* 1704]

Nella visione newtoniana le particelle elementari erano dure ed impenetrabili, conclusione probabilmente tratta in conseguenza dell'osservazione dei fenomeni di solidificazione e di precipitazione.

L'interesse destato dagli studi sull'affinità fu così grande che l'uso della metafora e del concetto che da essa discende è sconfinato in campi diversi da quello delle scienze naturali. L'uomo, si è detto, ha attribuito alle relazioni che riscontrava fra gli oggetti esterni quei sentimenti che egli stesso provava come l'amore e l'odio, la simpatia e l'antipatia e così evidentemente l'affinità.

I sentimenti sottesi all'instaurarsi di una *elezione* tra due persone che si *scelgono* tra tutte le altre per unirsi, si mostravano inesplicabili almeno quanto il comportamento delle sostanze in reazione. Evitando di entrare nel merito di una visione semplicistica e superficiale della psicologia, quello che interessa qui è la constatazione che la *selettività* delle relazioni che si manifestano nell'intersecarsi delle vite umane, è un fenomeno misterioso per molti aspetti; su ciò s'innesta il parallelo con i primi chimici che riscontravano nelle sostanze che analizzavano delle unioni ricorrenti o altre impossibili da creare e la ragione, la causa, di queste *preferenze* rimaneva loro oscura e come tale necessitava di un involucro allusivo, che facesse riferimento ad altre realtà, più immediatamente rilevabili, come quelle della vita effettiva.

W. Goethe (1749-1832) scrisse nel 1809 il romanzo *Le affinità elettive*: l'autore operò con i suoi personaggi come fossero le sostanze in giuoco di un esperimento, cosa affatto aliena agli studi scientifici a cui Goethe si dedicava[7]. Tuttavia il suo sguardo naturalistico-alchemico sui sentimenti e le passioni umane lo pose di fronte al rischio di un'accusa di immoralità, poiché sfidava la sacra istituzione del matrimonio. D'altra parte anche non condividendo l'aura di immoralità si doveva riconoscere che la conoscenza del cuore umano che questo romanzo rivelava era una conoscenza scoraggiante (Madame De Stael) e che la corrispondenza tra mondo umano e mondo naturale non era più consolante (Citati), anzi diventava preoccupante.

Goethe nel suo romanzo trovava particolarmente interessanti le affinità quando provocano separazioni:

«Questo rapporto sarà diverso secondo la diversità della natura dei corpi. Ben presto essi s'incontreranno come amici, come vecchi conoscenti, che stanno insieme, si associano senza per nulla modificarsi l'un l'altro, come si mescolano l'acqua e il vino. Altri, invece, rimarranno estranei, uno accanto all'altro, e non si lasceranno fondere in alcun modo, nemmeno mescolandoli e sminuzzandoli con mezzi meccanici; così l'olio e l'acqua che, agitati insieme, tornano immediatamente a separarsi.»

[Goethe, *Die Wahlverwandschaften*, Tübingen, J. G. Cotta 1809, ed. consultata: *Le affinità elettive*, Novara, EDIPEM 1974, p. 137]

Si è proprio di fronte a delle *affinità elettive*, perché sembra davvero che una relazione sia stata preferita ed eletta a scapito dell'altra. Siamo nella residenza di campagna di due coniugi, Edoardo e Carlotta, vi arriva successivamente il Capitano, personaggio che così riepiloga l'affinità doppia o dei quattro corpi, cioè quella da cui si ottengono due scomposizioni e due nuove composizioni. Come si è già detto, queste reazioni furono molto studiate nel XVIII secolo,

Riflessioni storiche sul concetto di affinità chimica

erano infatti il principale fondamento delle *tavole d'affinità*. Così facendo Goethe anticipava anche lo svolgimento dell'intreccio del romanzo. Difatti, poco tempo dopo il Capitano, arriverà alla tenuta estiva della coppia anche Ottilia e la giovane incinererà del tutto la felice unione.

«immaginate un'A tanto strettamente unita ad una B, da non poterne esser separata né con la forza né con altri mezzi; immaginate una C, che si trovi nelle stesse condizioni nei riguardi di una D; portate ora le due coppie a contatto: A si getterà su D, C su B, senza che si sappia chi per prima abbia abbandonato l'altra, chi per prima si sia stretta in una nuova unione con l'altra.»
[Ivi, p. 140]

La storia si conclude con Edoardo ed Ottilia che giacciono insieme nella tomba, mentre il Capitano e Carlotta vivono sospesi nell'incertezza di una unione stabile e durevole. Così come un'unione completa di un acido e di una base è impossibile eccetto nella forma del precipitato, Edoardo e Ottilia “filtrano” fuori dalla vita, per giungere nel luogo dell'eterna unione, la tomba, lasciando il Capitano e Carlotta in un legame più instabile, “in soluzione”, la vita. Si sarebbe portati ad ammettere che così come le combinazioni chimiche sono il risultato delle forze immutabili della natura, un vero amore legherebbe gli esseri umani per sempre, anche ben oltre la morte.[8]

Le tavole dei rapporti

Una tavola chimica è in se stessa un piacevole spettacolo per la mente.

B. Le Bovier de Fontenelle

Mettendo da parte questa digressione letteraria è opportuno ora soffermarsi su di un'espressione tipica di quell'ansia di dar ordine nelle conoscenze che vide coinvolta anche l'affinità chimica. Sotto il nome generico di *Tavole d'affinità* si designa una moda che ebbe notevole fortuna dal XVIII secolo fino a verso la metà del XIX, soprattutto in Francia e in Germania. Ben presto, però, emerse la limitata potenza predittiva delle tavole, ciononostante rimasero assai popolari, sicuramente perché tentarono di realizzare il sogno di svelare le leggi generali che governavano il mondo delle reazioni chimiche.

Furono elaborate varie tipologie di tavole, ma la differenza fra i gruppi si manifestava al livello della giustificazione teorica dei fatti che si sceglieva di rappresentare, non tanto nel meccanismo di costruzione delle tavole stesse.

La prima *Tavola d'affinità*[9] apparsa in ordine cronologico, benché proprio in questa la parola *affinità* non figurò né nel titolo né nel testo della dissertazione che l'accompagna, è la *Table des différents rapports observés entre différentes substances*. Con questo titolo Etienne François Geoffroy [10](1672-1731) sfruttava abilmente i molteplici significati di “rapporto” come relazione e come *ratio* matematica ed evitava contemporaneamente ogni allusione alle idee antropomorfe implicite nel termine “affinità”. L'accoglienza che i colleghi accademici riservarono alla dissertazione del 1718 di Geoffroy fu decisamente tiepida, poiché nell'ambiente era ancora predominante il paradigma scientifico del sistema cartesiano ed i rapporti non meglio specificati presentati nella tavola sembrarono un ritorno dissimulato all'idea di *vis occulta* pre-meccanicistica.

La tavola si presentava come un prospetto a due entrate, le quali corrispondevano ai due ordini classificatori, uno in senso orizzontale e l'altro verticale; le sostanze erano rappresentate dai simboli allora in uso, per la maggior parte ereditati direttamente dalla simbologia alchemica. Il fondamento empirico sotteso all'organizzazione della struttura della tavola è l'osservazione delle reazioni durante le quali una sostanza veniva eliminata dal mezzo di reazione per precipitazione o per emanazione gassosa, cioè le reazioni di doppia scomposizione per azione di un acido, di una base o di un sale su un altro sale e lo spostamento di un metallo da parte di un altro in una soluzione di sale metallico.

Il principio guida per la costruzione della tavola era semplice: la tavola era divisa in sedici colonne, la prima riga dall'alto comprendeva differenti sostanze impiegate spesso in chimica, che rappresentavano appunto le sedici sostanze di riferimento[11]. Ciascuna sostanza di riferimento poteva combinarsi con le sostanze elencate sotto formando composti chimici; la tavola forniva così una classificazione dei composti chimici, dal momento che tutte le sostanze disposte in una colonna potevano combinarsi con la sostanza di riferimento in alto per creare composti chimici simili con comportamento chimico simile. La posizione più in alto era occupata dalla sostanza con la maggiore *disposition à s'unir* o il più forte *rapport d'union* con la sostanza di riferimento. Osservando la tavola si può distinguere tra una destra per le leghe e le soluzioni acquose ed una metà sinistra che rappresentava i sali. Mi Gyung Kim in *Affinity, That Elusive Dream*, ritiene che sia possibile interpretare la tavola coerentemente, cioè in maniera non contraddittoria, leggendone la metà destra come rappresentante il comportamento dei metalli in “soluzioni di fuoco” e la metà sinistra come la descrizione del loro comportamento in soluzioni acquose[12].

Un parere discordante

Non dobbiamo immaginare o pensare, ma guardare ciò che la natura mostra o crea.[13]

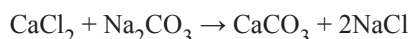
Tuttavia non tutti i chimici furono a favore delle tavole di affinità, come Claude Berthollet[14] (1748-1822), che nelle *Recherches sur les lois de l'affinité*, che sono la raccolta delle dissertazioni che tenne nell'ottobre 1799 all'Ecole dell'Institut de France, scrisse che le tavole erano sterili raccolte di dati, mentre l'affinità chimica andava distinta in tre tipi, che altro non erano che tre gradi di una stessa forza, sotto aspetti e circostanze differenti. Pertanto l'affinità sarebbe stata semplice tra due sostanze che agivano come se fossero una, ma poi bisognava suddividere in debole, era il caso di una soluzione di acqua e zucchero o forte, ed era questo il caso della reazione di un acido con base, ed infine complessa quando le sostanze in giuoco erano più di tre.

In particolare, l'affinità semplice è quella tra due sostanze, che sebbene composte di differenti principi, agiscono con un'unica forza. Quando la loro affinità è debole, le due sostanze mantengono le loro proprietà individuali. Quando, nel caso contrario, l'affinità è forte le proprietà di queste sostanze scompaiono e si forma una nuova combinazione. L'affinità elettiva, invece, è quella che viene rappresentata nelle tavole d'affinità, cioè quel tipo d'affinità che presiede alle reazioni di sostituzione. L'affinità complessa, infine, si riferisce ai casi in cui sono coinvolte più di tre forze. Dunque il motivo per cui molte operazioni davano risultati in apparente contraddizione con le tavole è che tali operazioni erano semplicemente il prodotto di più di tre forze; la discrepanza nasceva dunque dal grosso errore di confondere l'affinità elettiva con quella complessa. È chiaro che lo studioso aveva a cuore di demolire la nozione di affinità elettiva come costante.

«Ci faremo un'idea sbagliata delle affinità, se ci persuadessimo che, in tutti i casi, un corpo sottragga ad un altro la totalità del principio verso il quale ha più affinità: rendiamo più chiaro questo enunciato con due esempi: se facciamo bollire dell'acido solforico su del mercurio, su dell'argento, o su del rame, questi metalli non decompongono completamente l'acido solforico, essi non sottraggono allo zolfo tutto l'ossigeno al quale era unito; essi agiscono sull'ossigeno solo in virtù della forza attrattiva che esercitano su di esso, diminuita della forza attrattiva che a sua volta lo zolfo esercita sull'ossigeno. Bisogna dunque considerare l'ossigeno in mezzo a queste forze di scomposizione come ubbidiente a due forze ineguali; da una parte è attirato dal metallo che tende a ridursi in calce altrimenti detta ossido; da un'altra parte, è trattenuto dallo zolfo, e si ripartisce fra i due, finché non ci sia equilibrio (...) Non si può dunque dire (...) che un acido ne scacci un altro dalla base con la quale era combinato, ma [si deve dire] che ne condivide l'azione che era esercitata sulla base per produrre la saturazione in ragione delle masse impiegate.[15]»
[nota di Berthollet alla traduzione francese del *Saggio sul Flogisto* di Richard Kirwan (1733-1812), pubblicata a Parigi nel 1788]

A riguardo dell'affinità però interessa un episodio della vita di Berthollet: tra maggio 1798 e ottobre 1799 prese parte ad una spedizione in Egitto. Quest'ultima campagna fu organizzata per motivi di politica estera ed interna, l'obiettivo politico e militare di tale spedizione in Egitto era il controllo dell'istmo di Suez al fine di danneggiare gli interessi commerciali inglesi nel punto di snodo centrale del traffico marittimo, ma era anche importante tentare di ristabilire il prestigio coloniale francese.

Nella valle dei laghi di Natron, Berthollet ebbe modo di studiare la possibilità di sfruttamento di depositi naturali di soda[16]. Il natron è un minerale contenente sodio (da cui deriva appunto il simbolo chimico del sodio Na), che veniva utilizzato nell'antico Egitto per la mummificazione dei cadaveri. Su questi laghi osservò, grazie alla fluorescenza, il prodursi di soda favorito dalla speciale composizione del terreno, vale a dire un suolo sabbioso calcareo con canneti e dovuta alla mutua decomposizione di cloruro di sodio NaCl e carbonato di calcio CaCO₃. Tutti i chimici dell'epoca sapevano che mescolando in soluzione cloruro di calcio CaCl₂ e carbonato di sodio Na₂CO₃ si otteneva un precipitato di cloruro di sodio NaCl e carbonato di calcio CaCO₃:



In uno dei laghi menzionati, però, Berthollet aveva osservato la reazione inversa, cioè si formava del carbonato di sodio nei punti dove le acque fortemente saline erano a contatto con la roccia calcarea.

Rilevando con attenzione le circostanze particolari, Berthollet concluse che l'inversione del senso della reazione, era dovuta ai cambiamenti delle condizioni sperimentali: l'elevata concentrazione salina e la temperatura superiore a quella dei laboratori parigini. Da ciò scaturirono le sue riflessioni sulla "revertibilità"[17] delle reazioni. Riteneva l'affinità simile alla gravità per natura ed origine e d'aver trovato un mezzo per determinare numericamente le affinità mediante una grandezza che chiamava "capacità di saturazione". Volendo schematizzare il principio guida dei "costruttori" di tavole, si avrebbe: AB+C=AC+B oppure AB+CD=AC+BD considerando sempre le reazioni come totali e prive di ripar-

tizzazione delle sostanze reagenti. Invece per Berthollet ogni acido svolgeva la sua azione, limitatamente alla sua capacità di saturazione e alla sua quantità. Considerava una legge dell'azione chimica il fatto che la quantità di una sostanza potesse sostituire gli effetti dell'affinità al fine di produrre lo stesso grado di saturazione e, di conseguenza, l'azione chimica diminuiva in proporzione al grado di saturazione al quale era pervenuto. In passato[18] si era pensato diversamente, cioè che usando eccessive quantità di sostanza si poteva incidere sulla velocità o l'efficienza di una trasformazione chimica, ma non sulla direzione della trasformazione stessa, che era invece invariabilmente predeterminata; dunque la quantità era un fattore che aveva influenza sull'immediatezza, ma non sulla spontaneità di una reazione.

La concentrazione, qui risiede il contributo originale alla teoria classica newtoniana, diventava un fattore in grado di modificare una delle forze presenti, distruggendo l'equilibrio e perciò cambiando il risultato della reazione. Diventava dunque dominante l'aspetto qualitativo e macroscopico, piuttosto che quello delle intime attrazioni fra le particelle.

Le tavole d'affinità si basavano sul meccanismo delle reazioni di doppia scomposizione (acido o base su un sale o sale su sale), mentre Berthollet asseriva che le precipitazioni prodotte in questi casi, non erano altro che la conseguenza immediata dell'insolubilità o della volatilità dei prodotti che potevano formarsi (*Règles de Berthollet*). Questa regola derivava dalla convinzione che la grande forza di coesione di un prodotto insolubile o la forza espansiva di un prodotto volatile spostava l'equilibrio delle forze in gioco e determinava la separazione del corpo insolubile e volatile. Il fenomeno, così inteso, era indipendente dalle affinità proprie delle sostanze, ma dipendeva solo dalle proprietà fisiche di quest'ultime. Perciò i chimici di allora sbagliavano ad attribuire maggiore affinità alle sostanze che precipitavano più facilmente, perché l'elasticità (stato gassoso) o l'insolubilità (precipitato) di certe sostanze reagenti poteva al limite impedire o, a seconda dei casi, aiutare la reazione dal momento che rimuovevano la sostanza dalla "sfera di attività".

Ciò che Berthollet contestava non era quindi la nozione di affinità come una forza che ha una certa grandezza, ma il fatto che fosse stata concepita come determinata, assoluta, uniforme, misurata per mezzo delle reazioni di sostituzione e che di quest'ultime decretasse inequivocabilmente il risultato.

Conclusioni

Non dobbiamo paragonare il cammino della scienza alle trasformazioni di una città, dove i vecchi edifici vengono impietosamente abbattuti per far posto alle nuove costruzioni, ma alla continua evoluzione dei tipi zoologici che si sviluppano e finiscono per diventare irriconoscibili agli sguardi comuni, ma dove un occhio esperto riconosce sempre le tracce del lavoro anteriore dei secoli passati. Non dobbiamo credere che le teorie fuori moda siano state sterili e vane.

H. Poincaré, *La valeur de la Science* (1966)

La storia del concetto di affinità è stata in un certo senso orientata verso il raggiungimento di una formulazione matematica univoca e non equivocabile di essa, ma forse ciò non ha poi determinato applicazioni nuove e migliori del concetto stesso nell'indagine chimica. Probabilmente un esempio illustrerà meglio questo assunto.

La storia della scienza presenta numerosi esempi di concezioni le quali considerate inservibili se non addirittura nocive per il progresso della conoscenza, sono poi ritornate in veste più "moderna". In chimica organica e biochimica la struttura delle molecole svolge un ruolo essenziale nel contesto della reattività e l'affinità si manifesta come un'attitudine al riconoscimento di "forme", ciò significa che solo certe forme geometriche (è questo il caso delle molecole asimmetriche dette destrogire o levogire) possono unirsi ad esclusione di altre. Con i dovuti accorgimenti, non sembra proprio di riproporre il modello proposto da Lémery nel lontano 1675? Inoltre il "principio alchemico di similarità" è perfettamente riconoscibile nel principio H.S.A.B., sigla che sta per *Hard and Soft Acid and Base Principle* proposto nel 1963 dallo scienziato americano D. G. Pearson, secondo il quale principio, in perfetto stile settecentesco, «gli acidi forti preferiscono unirsi alle basi forti e gli acidi deboli preferiscono unirsi alle basi deboli»[19]. Anche in questo caso non sembra di trovarsi di fronte al medesimo meccanismo alla base della costruzione delle tavole d'affinità?

Bibliografia e note

[1] G. Bachelard, *La formazione dello spirito scientifico. Contributo ad una psicoanalisi della conoscenza oggettiva*, ed. it. a cura di E. Castelli Gattinara, Milano, Raffaello Cortina Editore 1995.

[2] Cfr. M. Goupil, *Du flou au clair! Histoire de l'affinité chimique de Cardan à Prigogine*, C.T.H.S., Paris 1991, cap. I.

[3] Con il termine "paradigma" si fa qui riferimento alla concezione kuhniana del termine: «[i paradigmi sono] conquiste scientifiche universalmente riconosciute, le quali per un certo periodo forniscono un modello di problemi e di soluzioni accettabili a coloro che praticano un certo campo di ricerca» T. Kuhn, *The structure of scientific revolutions*, Chicago, Chicago University Press, 1962.

Nel *Poscritto* del 1969 Kuhn sostituirà al "paradigma" la "matrice disciplinare". I paradigmi non vanno intesi come modelli che si impongono dall'alto, essi si comprendono e si applicano ad una serie di fenomeni discordanti in una sorta di ri-orientamento gestaltico. Il successo di un paradigma è una promessa di successo, cioè esso funziona fino a quando riesce a ricondurre a sé problemi e soluzioni, come un vero e proprio universo concettuale e metodologico. Tra paradigmi vige però la regola dell'incommensurabilità, essi infatti rivelano un diverso modo di usare concetti e pertanto non vi può essere una continuità fluida tra

diversi paradigmi. Per una visione più generale cfr. C. Guerra, M. Capitelli & S. Longo, *Paradigms in Science: A Historical Perspective*, in *Paradigms in Theory Construction*, L. L'Abate (ed.), New York, Springer 2012.

[4] J. C. Barchusen chimico e medico tedesco, adottò idee meccanicistiche concernenti la struttura della materia, ma nello stesso tempo conservò la parola e la nozione di affinità nelle caratteristiche derivate dai pre-meccanicisti. Gli storici della chimica settecenteschi come Luis Bernard Guyton de Morveau (cfr. *Encyclopédie Méthodique, Chymie*, articolo «Affinité») lo considerarono il primo ad aver introdotto la parola affinità in chimica.

[5] Isaac Newton (1642-1727) si è occupato pochissime volte direttamente di questa problematica chimica come nella lettera a Robert Boyle datata febbraio 1678, nei *Pensieri sulla natura degli acidi* del 1692 e nella *Query XXXI dell'Opticks*;

[6] M. Crosland, *The development of Chemistry in the Eighteenth Century*, Studies on Voltaire and the Eighteenth Century, 24 (1963); A. Thackray, *Atoms and Powers: An Essay on Newtonian Matter-Theory and the Development of Chemistry*, Cambridge, (Mass.) 1970.

[7] Tre quarti della libreria di Goethe erano occupati da testi scientifici. Goethe elaborò un principio scientifico che consisteva nel formare ogni volta i concetti sui rapporti che veniva osservando e non nell'attingerli a spiegazione come tali da un altro terreno (per esempio dall'atomismo). Concepì l'esperimento come mediatore tra soggetto ed oggetto ed i suoi maggiori lavori scientifici sono: *Metamorfosi delle piante* (1790), *Teoria dei colori* (1810), *Metamorfosi degli animali* (1820). Aa. Vv., *Goethe scienziato*, a cura di G. Giorello e A. Greco, Torino, Einaudi 1998.

[8] Cfr. Kim Mi Gyung, *Affinity, that Elusive Dream: A Genealogy of the Chemical Revolution*, London, MIT Press 2003, Introduction, pp. 1-2.

[9] F. L. Holmes, *The communal context for Etienne-François Geoffroy's "Table des Rapports"*, «Science in context» 9, 1996, pp. 289-311.

[10] U. Klein, *E. F. Geoffroy's Table of different "Rapports" observed between different chemical substances - a reinterpretation*, «Ambix», vol. 42, part 2, July 1995, p. 93, trad. nostra.

[11] Le sedici sostanze sono: *Espirits acides* (acidi), *Acide du sel marin* (acido cloridrico), *Acide nitreux* (acido nitrico), *acide vitriolique* (acido solforico), *Terre absorbante* (metalli alcalino terrosi), *Sel alcali fixe* (carbonato di potassio e carbonato di sodio), *Sel alcali volatil* (ammoniaca), *Substances Metalliques*, *Soufre mineral* (zolfo), *Mercure*, *Plumb*, *Cuivre* (rame), *Argent*, *Fer*, *Regule d'Antimoine* (antimonio), *Eau*. Per esempio la prima colonna, cominciando da sinistra, classifica le sostanze che si uniscono agli acidi (nella tavola sono gli "spiriti acidi"), nell'ordine decrescente della loro affinità per questi ultimi: così, dall'alto verso il basso, troviamo il carbonato di potassio, l'ammoniaca, gli ossidi metallici e i metalli. La seconda colonna è relativa all'acido cloridrico (nella tavola è chiamato "acido del sale marino") e classifica i metalli: stagno, antimonio, rame, argento, mercurio. La quarta colonna riguarda le combinazioni con l'acido solforico (nella tavola "acido vetriolico") e classifica così le sostanze: flogisto (detto "principio oleoso o infiammabile", ma con una terminologia moderna dovremmo dire "corpo riducente"), potassa, ammoniaca, ossidi dei metalli alcalino-terrosi, ferro, rame e argento.

[12] Fu Luis Lemery a tratteggiare l'esplicita analogia dell'acqua col fuoco come solvente per i processi di calcinazione e combustione.

[13] Questa frase è incisa sulla Tavola delle affinità conservata al Museo Galileo di Firenze (copia al Museo dell'Università di Bologna). Si trovava nella spezieria del Granduca Pietro Leopoldo, diretta da Uberto Francesco Hoefler che giunse al suo seguito nel 1765, fu commissionata nel 1767-'68 (in un inventario però si parla di simboli dello zodiaco), Modellata sulla *Table des differents Rapports* di E. F. Geoffroy, si differenzia per l'aggiunta di una diciassettesima colonna e in essa non compare il simbolo dell'aria. cfr. G. Piccardi, *Uberto Francesco Hoefler e la Tabula affinitatum*, «Nuncius» A. 19, fasc. 2 (2004), pp. 545-568.

[14] Studiò medicina a Torino, è famoso per la sintesi dell'ammoniaca, i contributi alla riforma della nomenclatura e alle prime riflessioni sull'equilibrio chimico.

[15] *Essai sur le Phlogistique et la constitution des acides, traduit de l'anglais de M. Kirwan; avec des notes de MM. de Morveau, Lavoisier, de Laplace. Monge, Berthollet & de Fourcroy*, Paris, 1788, vol. 1, p. 15, Berthollet ha qui presagito quella legge d'azione delle masse che avrà esatta formulazione solo nel 1860 grazie a Gudlberg, Waage e Vant'Hoff.

[16] Per un'analisi dettagliata degli interessi economici e politici delle scoperte bertholliane, cfr. P. Grapi & M. Izquierdo, *Berthollet's conception of chemical change in context*, «Ambix», vol. 44, part 3, November 1997.

[17] Il termine revertibilità è qui traslitterato dall'inglese *revertibility* in riferimento alla nota 15 di pag. 127 dell'articolo già citato di Grapi e Izquierdo: "usiamo qui il termine revertibilità invece di reversibilità per evitare un anacronismo. La parola revertibile va presa come una traduzione della parola francese *renversible* che Pierre Duhem usò per distinguerla dal termine moderno *réversible*. Vedi P. Duhem, *Introduction à la mécanique chimique*, Parigi, Carré 1893, pp. 93-94".

[18] Cfr. T. O. Bergman, *Traité des Affinités Chymiques ou Attractions Electives*, Parigi, Buisson 1788, p. 53 (che è la traduzione francese del testo in latino del 1783: *Disquisitio de Attractionibus Electivis*); B. L. G. de Morveau, *Seconde Mémoire sur les anomalies dans le jeu des affinités*, «Mémoires de l'Institut des Sciences Physiques et Mathématiques», 5 (1805).

[19] Cfr. Tse Lok Ho, *Hard and Soft Acid and Base Principle in Organic Chemistry*, Academic Press, New York 1977, cap. II, p. 6. Una molecola va considerata come un complesso risultante dall'unione di un acido e di una base di Lewis reali o ipotetici (la base di Lewis è la donatrice della coppia di elettroni per formare un legame covalente mentre il ricevente è detto acido di Lewis). Questi acidi e basi generici, vanno a loro volta divisi in *forti* e *deboli*.