

ISSN 0392-5942

Anno XXX, n. 2, 2008

Giornale di Didattica della Società Chimica Italiana

C_nS

LA CHIMICA NELLA SCUOLA

LA SCOMPARSA DEI 4 ELEMENTI

LA SCIENZA E I MISTERI

RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE

Spedizione in abbonamento postale art. 2 comma 20/C legge 662/96 Filiale di Bologna

<http://www.soc.chim.it>
<http://www.didichim.org>



LA CHIMICA NELLA SCUOLA

Anno XXX
Aprile - Giugno 2008

Direttore responsabile

Pierluigi Riani
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Via Risorgimento, 35 - 50126 Pisa
Tel. 0502219398 - fax 0502219260
e-mail: riani@dcci.unipi.it

Past-Editor

Paolo Mirone
e-mail: paolo.mirone@fastwebnet.it

Redattore

Pasquale Fetto
Via Carlo Iussu, 9
40068 San Lazzaro di Savena (BO)
Tel. 051450053 cell. 3280221434
e-mail: pasquale.fetto@didichim.org

Comitato di redazione

Liberato Cardellini, Marco Ciardi, Pasquale Fetto,
Paolo Mirone, Ermanno Niccoli, Fabio Olmi, Pierluigi
Riani, Paolo Edgardo Todesco,
Francesca Turco, Giovanni Villani

Comitato Scientifico

Rinaldo Cervellati, Rosarina Carpignano,
Aldo Borsese (*Presidente della Divisione di
Didattica*), Luigi Cerruti, Giacomo Costa,
Franco Frabboni, Gianni Michelon, Ezio Roletto

Editing

Documentazione Scientifica Editrice
Via Imerio, 18 - 40126 Bologna
Tel. 051245290 - fax 051249749

Periodicità: bimestrale (5 fascicoli all'anno)

Abbonamenti annuali

Italia euro 48 - Paesi comunitari euro 58
Fascicoli separati Italia euro 12
Fascicoli separati Paesi extracomunitari euro 15

Gli importi includono l'IVA e, per l'estero le spese di
spedizione via aerea
Spedizione in abbonamento postale Art.2 comma 20/C
Legge 662/96 Filiale di Bologna

Ufficio Abbonamenti

Manuela Mustacci
SCI, Viale Liegi, 48/c - 00198 - Roma
Tel. 068549691 fax 068548734
E-mail: soc.chim.it@agora.stm.it

Copyright 1995 Società Chimica Italiana

Pubblicazione iscritta al n. 219 del registro di
Cancelleria del Tribunale di Roma in data 03.05.1996

La riproduzione totale o parziale degli articoli e delle
illustrazioni pubblicate in questa rivista è permessa
previa autorizzazione della Direzione

La direzione non assume responsabilità per le opinioni
espresse dagli autori degli articoli, dei testi redazionali
e pubblicitari

Editore

SCI - Viale Liegi 48/c - 00198 Roma

Stampa

LE GRAFICHE RECORD snc
S. Giorgio di P. (BO) - Tel. 0516650024

SOMMARIO

EDITORIALE

Editoriale **67**
di *Luigi Campanella*

DALLA COPERTINA

Michele Giua **68**
di *Francesca Turco*

DIVULGAZIONE E AGGIORNAMENTO

Risonanza Magnetica Nucleare: passato, presente e
futuro di una tecnica spettroscopica che ha cambiato
la chimica e non solo. **70**

di *Valentina Domenici, Carlo Alberto Veracini*

La scienza e i misteri: come la scienza e la chimica
possono gettare luce su alcuni presunti fenomeni
inspiegabili **90**
di *Silvano Fuso*

ESPERIENZE E RICERCHE

Should've, la nuova opera teatrale di Roald Hoffmann.
L'etica pone dei limiti alla libertà di ricerca degli
scienziati e alla creatività degli artisti? **95**
di *Liberato Cardellini*

LA CHIMICA NELLA STORIA

La scomparsa dei quattro elementi **99**
di *Raffaella Seligardi*

LA BORATORIO E DINTORNI

La seriazione elettrochimica degli elementi **105**
di *Francesco Giuliano*

RUBRICHE

LETTERA AI LETTORI **110**
Tempi moderni di *Ermanno Niccoli*

LETTERA ALLA REDAZIONE **112**
La Chimica è bella di *Giuseppe Poeta Paccati*

DALLA DIVISIONE **114**
VI Conferenza Nazionale sull'Insegnamento della Chimica

RECENSIONI

Leggere il mondo oltre le apparenze.
Per una didattica dei concetti fondamentali
della chimica **117**
di *Marco Taddia*

Piccole Visioni. La grande storia di una molecola. **119**
di *Valentina Domenici*

Le figure esornative sono tratte dal testo: L. Troost et E. Péchard – *Traité
Elémentaire de Chimie* – Paris, Masson et Cie Editeurs, 1910

Nell'indicare formazione e comunicazione come priorità programmatiche il Presidente dell'American Chemical Society ha accusato la comunità chimica - e si è quindi auto accusato - di modestia. Dimentichiamo noi stessi e lasciamo che gli altri dimentichino che il miglioramento della qualità della vita è soprattutto legato alla chimica. Egli perciò parla di centralità invisibile della chimica, da qui la necessità di comunicazione e diffusione. A dimostrazione della modestia e della scarsa comunicazione viene citato come a fronte del fatto che le nuove scienze e gli avanzamenti tecnologici sono spesso garantiti dalla chimica, in un recente fascicolo sulle nanotecnologie, ancorché redatto per oltre metà del suo contenuto da chimici, la parola chimica non compare nella copertina. In compenso di ciò l'American Chemical Society ha realizzato un prodotto mediatico dedicato alla chimica che - a detta dello stesso Presidente - fa sentire più soddisfatti noi chimici della nostra stessa posizione.

La chimica può essere considerata la disciplina con maggiori contatti con le altre scienze. Il mondo materiale definito dalla chimica si colloca praticamente come un giusto momento di intersezione tra il mondo biologico e il mondo fisico. Il rapporto della chimica con le altre discipline è dunque uno degli elementi che storicamente hanno più inciso nello sviluppo del pensiero e che attualmente sicuramente è alla base dello sviluppo di numerosi programmi e soprattutto di campi nuovi che si aprono nella chimica.

La chimica, rispetto ad altre discipline, ha il vantaggio di essere in una condizione particolarmente favorevole per la sua vicinanza a molti dei temi che affliggono la società attuale. Se però essa non sa cogliere la situazione favorevole è più colpevole. Quindi l'analisi della storia e dello sviluppo del pensiero chimico non deve mai scollegarsi dallo sviluppo scientifico moderno nel suo complesso e dunque dai rapporti con le altre discipline.

La chimica può essere definita una disciplina matura o emergente?

Sicuramente matura, tanto che i suoi sviluppi si appoggiano a traguardi conseguiti sin da un lontano passato. Ma è la chimica matura al punto di essere meno interessante e rilevante di discipline più giovani? Decisamente no, infatti la scienza che affronta i problemi della nostra vita di tutti i giorni è centrata sulla chimica, in molti casi. Se poi passiamo ai problemi della nostra società, quello energetico appare come il più grave per se stesso e per quelli su cui impatta, e cioè ambiente, alimenti, salute. Le proposte innovative sono tutte basate sulla chimica, sono esse stesse chimica: dal fotovoltaico all'idrogeno dalle biomasse ai biocarburanti, dalle nuove fonti alimentari ai nuovi test diagnostici, dal monitoraggio remoto ai marker clinici. Probabilmente i momenti più eccitanti della ricerca di base in chimica devono ancora venire. Ma questo richiede un'attenzione particolare verso la formazione dei giovani ed una sensibilità spiccata verso le curiosità rispetto all'incognito. La chimica al contrario della fisica è ancora da scoprire in gran parte. La creatività della chimica proprio per questo non è confrontabile con quella delle altre discipline.

Un'ulteriore condizione è rappresentata dall'abbattimento delle barriere che talora esistono o vengono artificiosamente erette fra i vari settori della chimica, fra la chimica dell'accademia e quella dell'industria, fra le politiche regionali della chimica e quella nazionale; è necessario creare un sistema chimica che, aggregando quanti operano all'interno di questa disciplina e di questo settore merceologico, possa fare crescere la chimica riconosciuta ormai come indicatore credibile di crescita sociale ed economica.

Luigi Campanella

Presidente della Società Chimica Italiana

La redazione di CnS – La Chimica nella Scuola ringrazia sentitamente il prof. Luigi Campanella per aver accettato di scrivere, in occasione della sua elezione alla presidenza della SCI per il triennio 2008 – 2010, il presente editoriale.

Ricordiamo che il prof. Campanella è da sempre assai sensibile ai problemi della didattica e dell'immagine pubblica della Chimica.

Michele Giua

Castelsardo (SS) 1889 – Torino 1966

FRANCESCA TURCO



Michele Giua nacque a Castelsardo, in provincia di Sassari, il 26 aprile 1889, il padre Lorenzo era maestro elementare. Studiò a Sassari fino al 1907 quando scelse Roma per frequentare l'Università, conseguì la laurea in Chimica nel luglio del 1911 discutendo una tesi sui derivati ossidrilici del naftalene. Fu per un semestre a Berlino nel laboratorio di Emil Fischer, fece quindi ritorno in Italia dove divenne assistente di Ettore Molinari nel laboratorio della Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri di Milano; la collaborazione con Molinari fu indubbiamente formativa per l'attenzione verso le applicazioni industriali della chimica. Un secondo fondamentale incontro milanese fu quello con la moglie Clara Lollini, che fu sua compagna negli studi scientifici, nella lunga e fertile attività editoriale e nell'impegno politico. Si trasferì a Roma nel marzo 1915 come assistente nel laboratorio Chimico della Sanità Pubblica, l'anno successivo divenne assistente di Emanuele Paternò nell'Istituto chimico dell'Università. Nel 1917 ricevette l'incarico del corso di Chimica generale all'Università di Sassari e di direttore dell'annesso Istituto. Nel 1920 si trasferì infine a Torino in qualità di assistente nel laboratorio di Chimica organica del Politecnico, sotto la direzione di Felice Garelli, l'anno successivo venne incaricato del corso di Chimica organica. In questo periodo interessò relazioni con scienziati di prima grandezza a livello internazionale. Nel 1922 risultò secondo nella terna di vincitori di un concorso per la cattedra di Chimica generale ma non venne mai chiamato da nessuna Università a causa della sua nota attività politica come socialista; dal 1926 proseguì l'attività di insegnamento presso la Scuola di Applicazione di Artiglieria e Genio. La situazione precipitò negli anni successivi fino all'aperta rottura con il regime riassunta in uno stringato rifiuto alla richiesta di adesione al Partito Nazionale Fascista, nell'agosto 1933. Venne dunque privato degli incarichi di insegnamento e si dedicò alla libera professione in un proprio laboratorio chimico. La militanza antifascista con il gruppo Giustizia e Libertà terminò bruscamente nel marzo 1915 con l'arresto, in seguito a delazione di un infiltrato dell'OVRA, di tutti le figure di rilievo del gruppo. Descritto come dirigente e vice di Vittorio Foa venne condannato a 15 anni di reclusione; ne trascorse in carcere otto, fino all'agosto del 1943, a Castelfranco Emilia, Civitavecchia e San Gimignano. Gli otto duri anni di reclusione furono resi ancor più terribili dalla notizia della morte di due figli, Renzo, caduto in Spagna dove combatteva con le Brigate Internazionali, e Franco, in seguito ad un'operazione. In carcere contrasse inoltre un'infezione agli occhi, che non gli impedì tuttavia di dedicarsi allo studio, in particolare dell'epistemologia delle scienze e di continuare a coltivare il pensiero politico. L'otto settembre lo vide rifugiato in Val Pellice impegnato a stendere i *Ricordi di un ex detenuto politico* (Torino, Chiantore, 1945). In clandestinità trascorse quasi due anni confortato (ma possiamo immaginare al contempo tormentato) dalla partecipazione della terza figlia, Lisa, alla Resistenza partigiana. Con la Liberazione si riaprì la questione di un incarico universitario. Quasi immediatamente, nel luglio 1945, l'Università di Torino aveva fatto richiesta al Ministero della pubblica istruzione per assegnare a Giua la cattedra di Chimica organica industriale, di cui era riconosciuto "maestro" a livello internazionale, sulla base del concorso superato oltre vent'anni prima. Ma nel disordine del dopoguerra la burocrazia fu rallentata da un decreto che impose di revisionare i vecchi concorsi, si arrivò così al novembre del 1948. Nel frattempo l'entusiasmo dell'Università torinese nei confronti di Giua si era decisamente spento: trascorsero altri due anni dalla nomina alla cattedra e alla direzione dell'Istituto di Chimica organica industriale (febbraio 1949), prima che Giua potesse inaugurarne i laboratori, situati nel seminterrato e soprannominati "la cantina", con un assistente e un primo "allievo interno". L'eccellenza come docente e gli studi sempre sul fronte della ricerca popolarono fittamente la "cantina", fra il 1951 e il collocamento a riposo nel 1964 Giua fu relatore di oltre 200 tesi, 70 delle quali sperimentali, e di 160 sottesì.

A queste si aggiungano gli oltre 70 lavori sperimentali risalenti a prima della guerra e la ventina scritti in seguito per ottenere i dati di una produzione scientifica di eccellenza per quantità, oltre che per qualità. Gli argomenti delle ricerche di Giua ruotano attorno alla reattività e sintesi organica, in particolare dei nitroderivati aromatici, con una ricca appendice applicativa sugli esplosivi. La settimanale lettura delle riviste scientifiche fu garanzia di un puntuale aggiornamento, all'avanguardia le tecniche strumentali utilizzate (in particolare la spettrometria di assorbimento UV-visibile) e l'interpretazione dei processi di sostituzione dell'anello benzenico sulla base delle più recenti teorie elettroniche, con un personale contributo alla definizione della distribuzione elettronica dell'anello.

La ricerca "dura" non fu l'unico interesse scientifico di Giua, furono coltivate con passione anche le ricerche storiche e l'attività editoriale. Le prime sono collezionate nella *Storia delle scienze ed epistemologia* e nella *Storia della chimica* pubblicate da Chiantore (Torino) nel 1945 e 1946. L'attività editoriale, condivisa con la moglie Clara, fu un impegno poderoso che accompagnò tutto l'arco dell'attività scientifica di Giua, non arrestandosi nemmeno durante la reclusione, quando scrisse gli *Elementi di chimica e mineralogia* per le scuole secondarie, pubblicato da Paravia (Torino) nel 1937, con il nome di Clara Giua-Lollini. Le opere principali sono il *Dizionario di chimica generale e industriale*, scritto in collaborazione con Clara Lollini, edito dalla UTET (Torino) nel 1933-34 e riedito, ampliato e aggiornato, nel 1948-49 e il *Trattato di chimica industriale*, edito sempre da UTET dal 1957 al 1963. Il Trattato, in otto volumi, è un'opera collettiva, Giua redasse una ventina di voci e curò il coordinamento editoriale. L'impegno, ancorché gravoso, fu senza dubbio vissuto con passione e come doveroso impegno sociale di uomo di scienza attento alla didattica e al ruolo vitale delle scienze per lo sviluppo della società, dell'industria e dei cittadini. Il coinvolgimento nella vita sociale del Paese è testimoniato anche dall'attività politica del dopoguerra, finalmente non più clandestina: fu membro della Consulta nazionale e dell'Assemblea Costituente, poi Senatore nelle prime due legislature della Repubblica (1948-1958). I suoi discorsi in Senato riguardarono spesso la politica industriale (*Sulla politica industriale italiana* – 1950; *Siderurgia e metano* – 1950; *Sull'industria* - 1951), il problema dell'energia (*Sull'Ente Nazionale Idrocarburi* – 1952; *Il problema italiano del petrolio* – 1956; *L'Euratom e il problema dell'energia atomica in Italia* – 1957), l'istruzione (*Sul bilancio della Pubblica Istruzione* – 1950 e 1956; *Sulla libera docenza* – 1956; *Ancora un problema universitario* – 1958) e in un'occasione *Il laicismo della scienza* (1957). Negli ultimi anni si allontanò, deluso, dal Partito Socialista Italiano. La carriera universitaria proseguì oltre il collocamento a riposo (1964) con il titolo di Professore Emerito. Morì a Torino il 25 marzo 1966; i suoi allievi lo ricordano come vero Maestro di vita e di scienza, coltivata allo stesso tempo con entusiasmo ed eleganza.

Per chi volesse approfondire: a) R. Carpignano, "Il chimico Michele Giua, maestro di scienza e di vita" in P. Riani, M.V. Massidda (a cura di), *Saperi e sapori della Chimica, il gusto di formare ed informare*, Atti della III Conferenza Nazionale sull'insegnamento della Chimica, Pisa: STAR, 2004. b) L. Cerruti, *Dizionario Biografico degli Italiani, ad vocem*.

RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE: passato, presente e futuro di una tecnica spettroscopica che ha cambiato la chimica e non solo.

Parte II

VALENTINA DOMENICI^a, CARLO ALBERTO VERACINI^b

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale,
Università degli studi di Pisa,
via Risorgimento 35, 56126 Pisa, Italia

^a V. D. e-mail: valentin@dcci.unipi.it; tel: 050 2219 266; fax: 050 2219 260.

^b C. A. V. e-mail: verax@dcci.unipi.it; tel: 050 2219 235; fax: 050 2219 260.

Parole chiave:

spettroscopia, NMR, risonanza magnetica, imaging, spin, struttura molecolare, chimica, biologia, medicina.

Sommario:

La Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) è nata subito dopo la Seconda Guerra Mondiale sull'onda delle tecnologie di guerra. Similmente nasceva in quegli anni la Spettroscopia di Risonanza Paramagnetica a seguito dello sviluppo delle tecnologie a microonde usate per il RADAR. Lo sviluppo storico della Risonanza Magnetica Nucleare è stato argomento di un precedente articolo pubblicato su questa rivista. In questo nuovo lavoro cercheremo da un lato di esporre alcuni principi su cui si fonda questo tipo di Spettroscopia, dall'altro di illustrare alcune delle molteplici applicazioni che la utilizzano, con uno sguardo alle più recenti nel campo medico e della scienza dei materiali.

NMR: dai principi alle applicazioni

I concetti di base della Spettroscopia NMR sono generalmente oggetto di corsi di chimica fisica, ed esistono per questo numerosi testi^{1,2,3,4,5,6} e monografie^{7,8,9} rivolte per lo più a studenti universitari o ricercatori che lavorano in questo ambito. I principi di base di questa spettroscopia sono infatti piuttosto complessi per un pubblico generico in quanto richiedono di fare a loro volta riferimento a concetti di fisica lontani dalla fisica più conosciuta, ovvero quella classica. Essendo i nuclei l'oggetto principale di questa spettroscopia gran parte delle leggi che la governano si rifanno alla fisica quantistica. Fortunatamente nell'equazione fondamentale della risonanza non compare h (la costante di Plank) per cui si può descrivere il fenomeno della risonanza anche con le equazioni dell'elettromagnetismo classico (che dovrebbe ma spesso non è molto familiare ai più).

Lo scopo di questo articolo è quello di introdurre in modo semplice alcuni dei concetti più importanti che differenziano l'NMR dalle altre spettroscopie e dare un'idea delle possibilità che essa offre di studiare il mondo che ci circonda, accennando ad alcune delle applicazioni più interessanti e attuali nel campo della medicina, della scienza dei materiali e dell'alimentazione.

I nuclei magnetici e la precessione di Larmor

I nuclei degli atomi magnetici, ovvero sensibili alla presenza di campi magnetici esterni, vengono associati nella letteratura scientifica a piccole calamite (*Figura 1*). Questa analogia seppur lontana dal fornire una descrizione esatta della realtà dei nuclei atomici è molto efficace per far capire una serie di proprietà derivanti dall'interazione tra i nuclei e i loro momenti angolari (I) e i campi magnetici, statici e fluttuanti (B). Se immaginiamo un nucleo come una particella carica ruotante attorno a un asse di simmetria (*Figura 1*) giustifichiamo così la presenza di un momento magnetico di spin, indicato con μ . Infatti, è ben noto dalla fisica classica che particelle cariche in rotazione producono un momento magnetico. Cosa succede se tanti nuclei, pensiamo per esempio ai nuclei di idrogeno di tante molecole di acqua, vengono immersi in un campo magnetico B_0 ? La distribuzione inizialmente random degli spin viene alterata in quanto il campo magnetico tende ad allineare gli spin in alcune particolari orientazioni. Il caso semplice dei nuclei di idrogeno, e di tutti quei nuclei aventi spin I uguale a $1/2$, prevede solo due possibili orientazioni, indicate come parallela e antiparallela.¹⁰ La direzione dei momenti magnetici di spin, μ , può formare con la direzione del campo magnetico B_0

solo un certo angolo, θ , (Figura 1) puntando nella stessa direzione del campo (orientazione parallela) o nella direzione opposta (orientazione antiparallela). Queste due situazioni corrispondono a due stati energetici diversi, solitamente indicati con stato α ($m_I=1/2$) e stato β ($m_I=-1/2$).

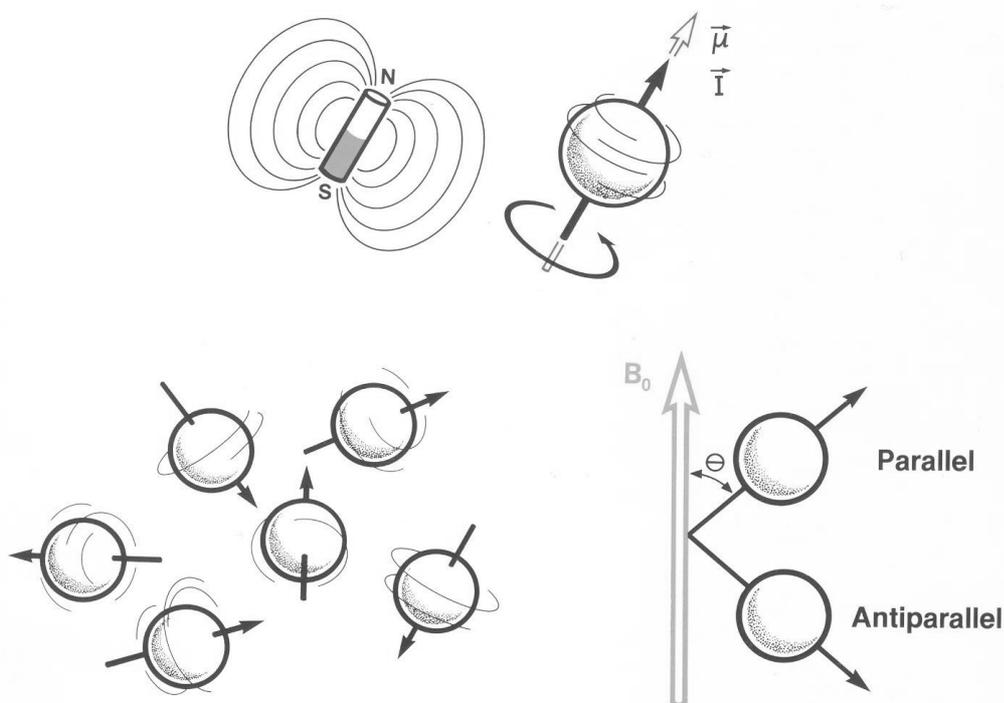


Figura 1: Rappresentazione schematica dei nuclei magnetici come piccole calamite. L'orientazione random degli spin in assenza di campi esterni si riduce a due possibili orientazioni (parallela e antiparallela) in presenza di un campo magnetico B_0 .

Classicamente il nucleo magnetico si comporta come un dipolo magnetico microscopico o più semplicemente come una piccola calamita. In realtà l'analogia con la "piccola calamita" non è del tutto corretta perché per i nuclei i momenti magnetici sono associati al momento angolare della quantità di moto. Una analogia più calzante è quella della trottola ruotante nel campo gravitazionale terrestre: la reazione alla forza torcente della gravità è la precessione della trottola.

Una conseguenza quindi della forza torcente esercitata dal campo magnetico sui momenti magnetici di spin sarà la loro precessione attorno alla direzione del campo magnetico. La velocità di precessione è molto importante perché ci fornisce informazioni sul tipo di nucleo. La relazione di Larmor ($\omega_0 = \gamma B_0$) è sicuramente la più nota nella spettroscopia NMR perché definisce la velocità di rotazione degli spin dei nuclei in funzione dell'intensità del campo magnetico esterno B_0 e di γ , la costante giromagnetica, espressa in MHz/Tesla, specifica del tipo di nucleo.

Continuando a considerare a titolo d'esempio il nostro insieme di molecole d'acqua in fase liquida in un campo magnetico B_0 , possiamo immaginare quindi che gli spin μ dei nuclei degli idrogeni di questo sistema siano tutti in precessione attorno a B_0 , come riportato in Figura 2. Ogni spin, sia esso parallelo o antiparallelo, avrà una fase diversa dando come risultato netto un momento magnetico nullo nel piano perpendicolare al campo (xy). Al contrario, seguendo la legge di distribuzione di energia di Boltzmann, il numero o la popolazione di spin paralleli (p) sarà leggermente superiore a quello degli antiparalleli (a), risultando in un momento magnetico totale lungo z diverso da zero, indicato con M (Figura 2). La legge di Boltzmann prevede infatti che il rapporto tra le popolazioni dei due livelli (α e β) sia uguale a $\frac{n_p}{n_a} = e^{(-\Delta E/kT)}$ dove K e T sono rispettivamente la costante di Boltzmann e la temperatura, mentre ΔE è la differenza di energia tra i due livelli. Questa differenza di energia, seppur piccola, è responsabile della magnetizzazione netta M, fondamentale perché si possa pensare di osservare un segnale con la spettroscopia NMR. A questo dobbiamo aggiungere che la situazione appena descritta è una situazione di equilibrio che può essere alterata momentaneamente irradiando il sistema con una opportuna radiazione nella regione delle radiofrequenze.

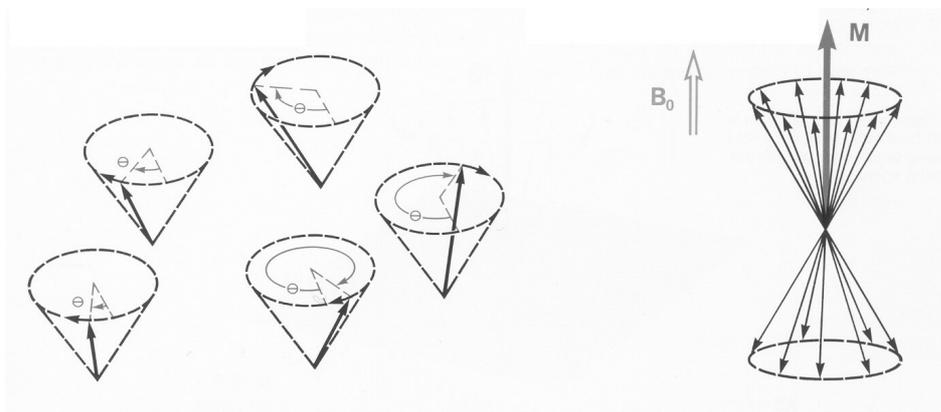


Figura 2: A destra: una serie di spin paralleli che precedono con una fase (θ) random. A sinistra: L'allineamento dei momenti magnetici dei singoli nuclei creano una magnetizzazione macroscopica, M , nella direzione del campo magnetico, B_0 . La componente trasversa, M_{xy} , è nulla come si evince dalla distribuzione dei vettori rispetto al piano xy perpendicolare a B_0 .

L'origine del segnale NMR

L'applicazione di un campo magnetico ruotante B_1 , associato a una radiazione di radiofrequenze, può dunque alterare l'equilibrio nella distribuzione di popolazione tra gli stati α e β , a patto che l'energia di questa radiazione sia pari alla differenza di energia tra i due livelli ($\Delta E = h \nu_0$). Condizione questa definita di *risonanza*.¹¹ Nella pratica questo si verifica mandando un breve impulso di radiofrequenze sul sistema in modo che la magnetizzazione M , inizialmente lungo l'asse z , venga portata esattamente nel piano xy (Figura 3). Per ragioni geometriche si dice che l'impulso che verifica questa condizione è l'impulso a 90 gradi.

Una volta cessato l'impulso, essendo la nuova situazione, in cui M è tutta nel piano xy , di non equilibrio, seguirà un periodo di ripristino della situazione di equilibrio. In questo lasso di tempo, il vettore M continuerà la precessione lungo l'asse z , ma allo stesso tempo la sua componente nel piano xy tenderà a zero in favore di quella lungo l'asse z (Figura 3).

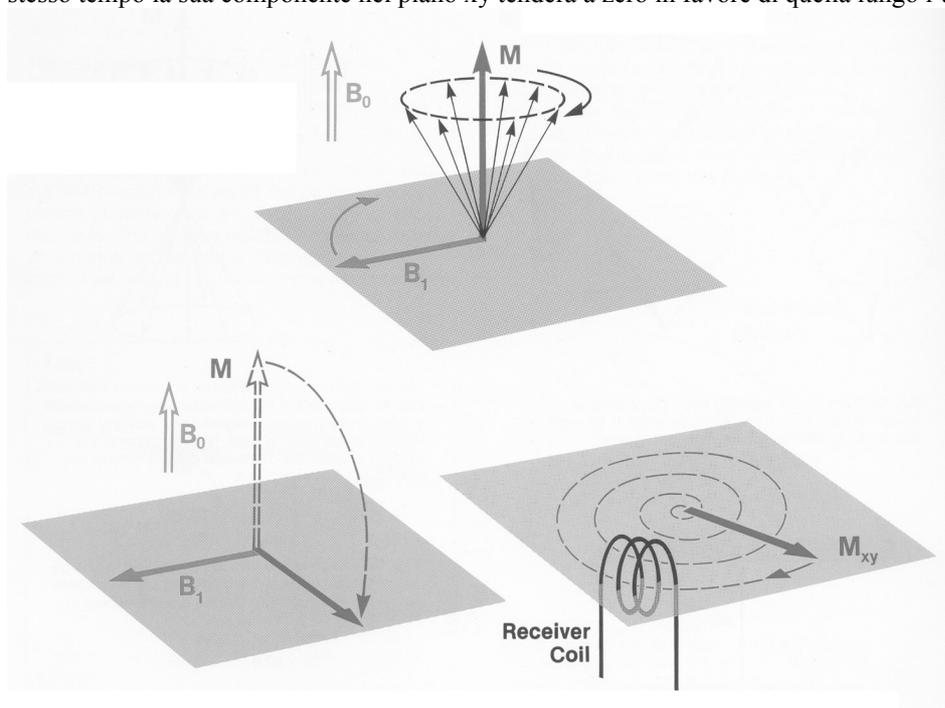


Figura 3: Effetto di un campo a radio frequenze, B_1 , sulla magnetizzazione del sistema di spin, M . A condizione che la frequenza di rotazione del campo B_1 sia sincrona con quella degli spin (condizione di risonanza), la magnetizzazione M può essere ruotata nel piano xy , creando così una magnetizzazione trasversa, M_{xy} . Il posizionamento di un ricevitore nel piano xy permette di registrare il segnale dovuto alla rotazione di M_{xy} rispetto all'asse z , che oltre a ruotare diminuisce in intensità fino ad annullarsi.

Se avremo posto un ricevitore nel piano xy , in questo stesso periodo di tempo registreremo un segnale analogo a quello di *Figura 4*. E' il cosiddetto FID, dall'inglese *free induction decay*: si tratta di un segnale oscillante che decade lentamente a zero. L'oscillazione del segnale è legata alla differenza in frequenza fra la rotazione di B_1 (su questa frequenza è sintonizzata la bobina ricevente) e la frequenza di Larmor di precessione della Magnetizzazione ω_0 . Se B_1 fosse applicato esattamente a ω_0 il segnale decadrebbe esponenzialmente senza oscillare. Il valore iniziale del segnale al tempo 0, $I(0)$, ci fornisce un'informazione quantitativa sulla popolazione del sistema, essendo esso proporzionale a M . Inoltre, il decadimento, di tipo esponenziale, che descrive il ripristino della situazione di equilibrio iniziale, in cui M_{xy} è nulla, è regolato da una quantità molto importante, specifica del sistema in esame, che è il tempo di rilassamento trasversale, T_2 . Queste grandezze caratteristiche, $I(0)$, ω_0 e T_2 possono essere facilmente ottenute anche osservando la trasformata di Fourier del FID, il vero e proprio spettro NMR (*Figura 4*). La posizione del segnale NMR sull'asse delle frequenze è legata a ω_0 , l'intensità del segnale a $I(0)$, e la larghezza di riga del segnale al T_2 .

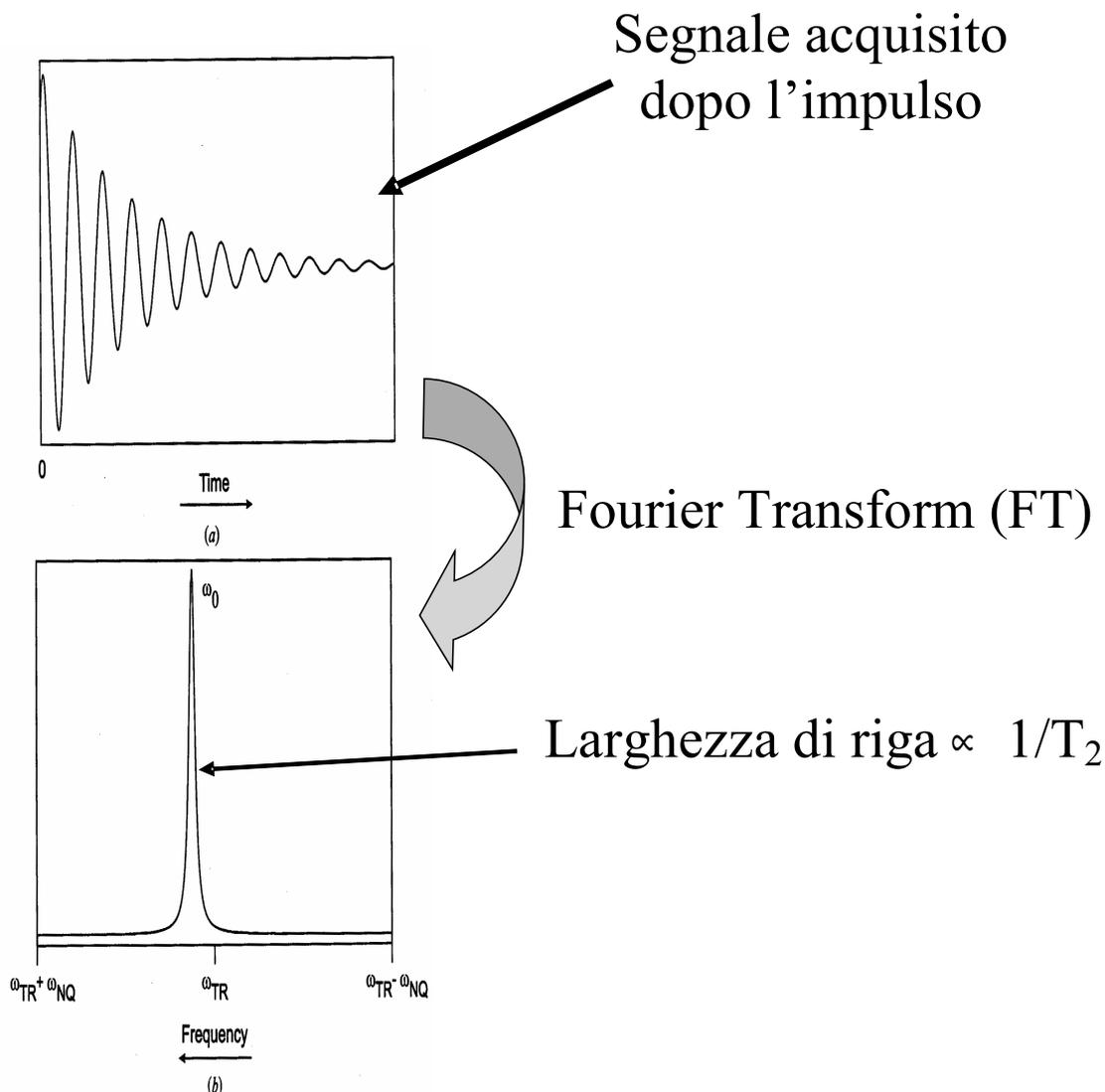


Figura 4: Il FID e lo spettro di un segnale NMR.

Lo spostamento e lo schermo chimico

Se tutti i nuclei degli atomi di idrogeno di qualsiasi molecola dessero esattamente lo stesso segnale NMR l'uso di questa tecnica sarebbe assolutamente limitato. Per fortuna dei chimici e non solo, la sensibilità dell'NMR (capacità di distinguere situazioni chimiche e fisiche pur all'interno di una stessa specie di nuclei) è molto elevata soprattutto grazie alla costante di schermo chimico, σ . I nuclei atomici, a differenza delle semplici calamite, sono continuamente soggetti all'influenza degli elettroni che li circondano e che, muovendosi, inducono campi magnetici secondari, che si oppongono al campo magnetico esterno B_0 .¹²

Risonanza magnetica nucleare

I nuclei sono quindi sensibilmente influenzati dal loro intorno chimico e il campo magnetico effettivo è generalmente più piccolo di B_0 . Per la precisione si dice che i nuclei sono schermati dagli elettroni dell'intorno chimico di una quantità pari a σB_0 , dove σ è la costante di schermo, una quantità adimensionale.¹³ Il campo locale "sentito" da un nucleo di idrogeno è quindi pari a $B_{loc}=B_0(1-\sigma)$. Questo determina la differenziazione tra nuclei di idrogeno posizionati in siti diversi di una stessa molecola, che avranno frequenze di risonanza leggermente diverse e quindi contribuiranno a segnali diversi nello spettro NMR.

Se ci limitiamo a considerare il caso dei nuclei di idrogeno, quello più usato per la caratterizzazione dei composti organici, ad esempio, un altro concetto molto importante connesso al precedente è quello di spostamento chimico o *chemical shift*. Sapere che nuclei con un diverso intorno chimico hanno una diversa frequenza di risonanza non basta per poter distinguere i segnali NMR soprattutto se abbiamo molecole complesse con molti nuclei di idrogeno in posizioni diverse. Occorre sapere di quanto queste frequenze sono diverse secondo alcune regole pratiche che derivano da uno studio molto sistematico degli spettri NMR e dell'origine quantomeccanica della costante di schermo. Per ragioni di brevità non è possibile entrare nel dettaglio di questi studi. Basti pensare che a influenzare il valore effettivo dello schermo chimico di un nucleo sono fenomeni complessi, quali il diamagnetismo e paramagnetismo, l'anisotropia magnetica dei legami così come le correnti di anello nel caso di composti aromatici e le interazioni con il solvente.

Per praticità lo spostamento chimico dei segnali NMR, δ , viene definito rispetto a uno standard, che per l'idrogeno, ^1H , è il tetrametilsilano, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, o brevemente TMS: $\delta = 10^6 (v_{\text{campione}} - v_{\text{TMS}})$. Questa relazione è analoga a: $\delta = 10^6 (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{campione}})$, dove il legame tra spostamento chimico e schermo chimico appare evidente. Comunemente quindi gli spettri ^1H NMR sono definiti in funzione dello spostamento chimico e sono contenuti in un intervallo di δ che va da 0 a 12 parti per milione (ppm). In *Figura 5* sono riportati gli intervalli tipici degli spostamenti chimici di alcuni gruppi di idrogeni di molecole organiche.

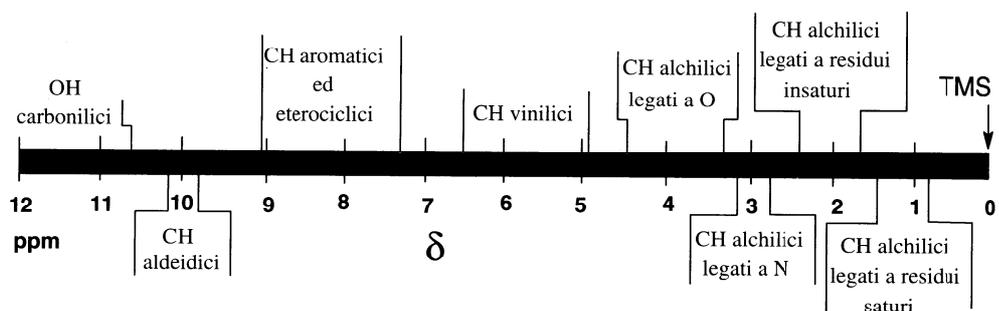


Figura 5: Lo spostamento chimico del protone in composti organici.

L'accoppiamento e la struttura fine degli spettri NMR

Se osserviamo lo spettro ^1H NMR dell'alcol n-propanolo ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) vediamo che non tutti i segnali si presentano nello stesso modo: mentre l'idrogeno del gruppo ossidrilico si presenta come un segnale singolo, detto singoletto, gli altri segnali sono più strutturati (*Figura 6*).

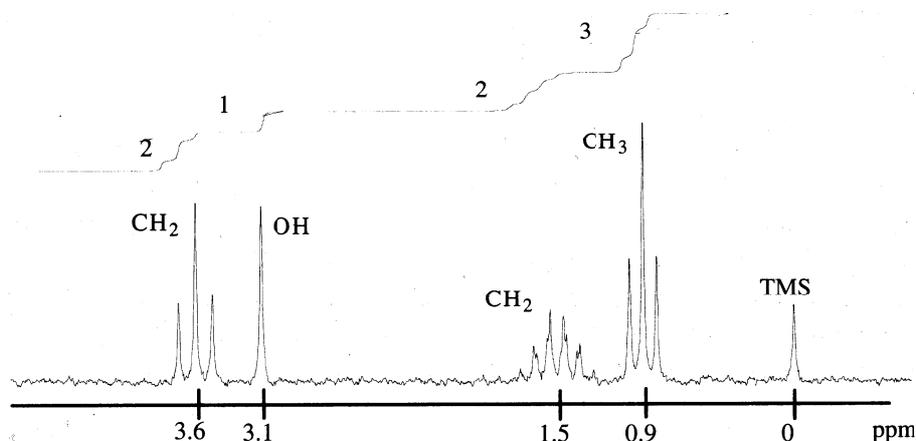


Figura 6: Lo spettro ^1H NMR del composto n-propanolo.

La suddivisione di un segnale in più righe, a formare un doppietto, un tripletto e via via strutture ancora più complesse, dà luogo alla cosiddetta struttura fine dello spettro e deriva dall'interazione del nucleo di idrogeno con i nuclei di idrogeno vicini. L'interazione tra nuclei di idrogeno di posizioni vicine sulla stessa molecola viene espresso in termini della costante di accoppiamento scalare, J . Questa costante non dipende dal valore del campo magnetico e viene espressa in Hz piuttosto che in ppm. Tipici valori di J in composti organici vanno da poche unità a decine di Hz. Da qui si capisce perché l'uso di spettrometri ad alta risoluzione, ovvero a campi alti, abbia permesso di "vedere" correttamente la struttura fine degli spettri di molecole complesse, caratterizzate da segnali molto ravvicinati e accoppiati scalarmente. L'accoppiamento tra due nuclei, 1 e 2, influenza le energie dei livelli del sistema, come riportato in *Figura 7*.

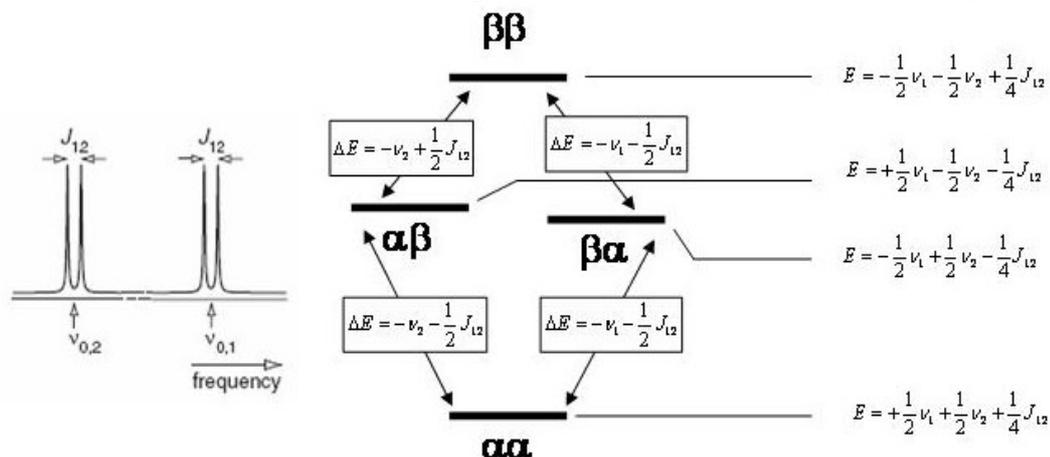


Figura 7: L'accoppiamento scalare J in un sistema a due spin.

Nel caso di due nuclei di idrogeno, o in generale con spin $I=1/2$, lo spettro corrispondente consiste di due doppietti separati proprio dalla costante J , dove l'intensità dei segnali è la stessa. Aumentando il numero dei nuclei la molteplicità ovvero il numero di righe in cui un segnale è suddiviso aumenta come $n + 1$, dove n è il numero di nuclei equivalenti a cui il nucleo che stiamo osservando è accoppiato. I segnali però non hanno la stessa intensità, ma seguono la regola del triangolo di Pascal (*Figura 8*). Ad esempio, un idrogeno (A) accoppiato a due idrogeni (X) darà un tripletto ($n + 1 = 3$) con intensità 1:2:1.

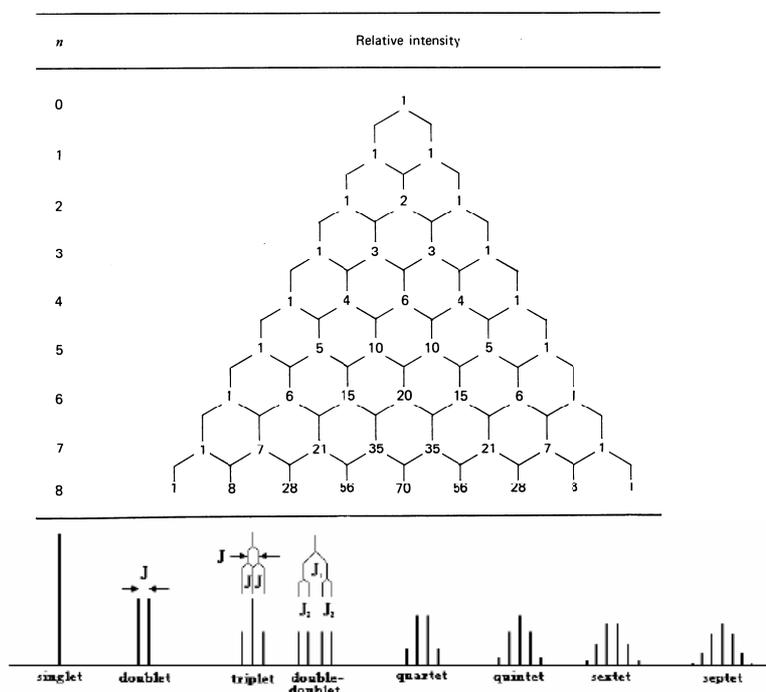


Figura 8: Il triangolo di Pascal e la molteplicità dei segnali per accoppiamenti multipli.

Risonanza magnetica nucleare

Nel caso del n-propanolo (*Figura 6*) il segnale corrispondente al CH₃ è un tripletto, così come il CH₂ legato all'ossidrilico. Il CH₂ intermedio invece ha una struttura più complessa, un triplo quartetto, derivante dall'accoppiamento con tre nuclei equivalenti del CH₃ (quartetto) ulteriormente suddiviso per effetto dell'accoppiamento con i due nuclei del CH₂ adiacente (tripletto).

Il rilassamento nucleare

Supponiamo di inserire un campione nel *probe*, posto nel campo magnetico, per registrarne lo spettro NMR. La domanda è: dopo quanto tempo si otterrà lo spettro desiderato? Certamente occorrerà attendere alcuni secondi, il tempo che il campione impiega a magnetizzarsi, in quanto al tempo zero la differenza di popolazione fra i livelli magnetici (livelli Zeeman) sarà nulla, o molto piccola se consideriamo quella dovuta al debole campo magnetico terrestre. Nei campi normalmente usati per l'NMR, che vanno dal Tesla a una/due decine di Tesla, si stabilirà nel tempo una differenza di popolazione appropriata alla distribuzione di Boltzmann: in questo processo che corrisponde alla magnetizzazione dei nuclei magnetici del campione, che può richiedere anche parecchi secondi, l'energia passa dai nuclei all'intorno. I nuclei "caldi" si raffreddano, per raggiungere l'equilibrio di popolazione dei livelli energetici creati dall'interazione del loro momento magnetico con il campo magnetico B₀. Questo processo viene chiamato *rilassamento*.

Va puntualizzato che il *rilassamento* non avviene per transizione energetica spontanea, in quanto alle frequenze radio i tempi di vita naturale dei livelli sono praticamente infiniti e la transizione spontanea è nulla. A provocare i processi di rilassamento sono i moti molecolari che creano campi fluttuanti casuali che provocano transizioni nel sistema di spin. In aggiunta ai parametri che riguardano la frequenza di risonanza, quali lo spostamento chimico e gli accoppiamenti scalari, in NMR sono molto importanti i tempi di rilassamento in quanto fanno da reporter sulla dinamica molecolare e sono quindi legati alla temperatura, alla viscosità e ad altre caratteristiche chimico-fisiche della fase del sistema che stiamo studiando.

Consideriamo per esempio i nuclei di molecole in un liquido posto in un campo magnetico: le transizioni fra i livelli di spin possono essere indotte dai campi magnetici fluttuanti originati dai momenti magnetici legati agli spin dei nuclei sulla stessa molecola o di molecole vicine. Le molecole eseguono nei liquidi moti Browniani, hanno cioè rapidi moti di diffusione traslazionale e rotazionale. I campi fluttuanti creati dai moti molecolari possono essere risolti mediante analisi di Fourier in componenti oscillanti a varie frequenze: le componenti perpendicolari al campo magnetico statico, che oscillano alla frequenza di Larmor, inducono transizioni fra i livelli di spin.

Queste transizioni provocano il rilassamento della magnetizzazione longitudinale, M_z, parallela al campo inducente, in quanto la riportano al valore d'equilibrio, M₀. Se, a seguito dell'impulso a radio frequenze, viene creata una magnetizzazione traversa, M_{x,y}, anche questa decade nel tempo al suo valore di equilibrio, che però è zero.

Le componenti dei campi fluttuanti che operano su M_{x,y} sono, in un sistema di riferimento ruotante, sia ad alta che a bassa frequenza. Le transizioni ad alta frequenza limitano il tempo di vita dei livelli e allargano la distribuzione in energia provocando un allargamento delle righe. L'allargamento di riga ha anche un contributo a frequenza bassa (vicina a zero), dovuto a quei fenomeni che modulano lentamente la differenza d'energia fra i livelli.

Da un punto di vista termodinamico il decadere della magnetizzazione longitudinale (ovvero lungo z) implica un trasferimento di energia con l'intorno chimico (*rilassamento spin-reticolo*, T₁), mentre il decadere della magnetizzazione traversa corrisponde a una perdita di fase delle sue componenti (*rilassamento spin-spin*, T₂) ovvero a un disordine entropico.

Come conseguenza di quanto detto, la magnetizzazione traversa rilassa al suo valore d'equilibrio sempre in maniera più veloce di quella longitudinale essendo influenzata da due contributi, ad alta e a bassa frequenza (solo al limite, nei fluidi isotropi i due rilassamenti sono uguali).

La magnetizzazione traversa in realtà decade anche, e spesso più velocemente, per la disomogeneità del campo: le varie zone del campione sentono il campo B₀ +/- ΔB₀ e quindi la magnetizzazione totale risulta dalla somma delle *isocromate* di spin, cioè i contributi di queste zone che essendo a campo diverso per la disomogeneità precedono anche a frequenza diversa ω₀ +/- Δω₀, sfasandosi velocemente. E' per questo che il segnale di induzione decade con T₂* e 1/T₂* = 1/T₂ + 1/T₂ΔB.

A questo punto ci possiamo chiedere: come mai rispetto alle altre spettroscopie in NMR sono così importanti i tempi di rilassamento? Come dicevamo, a differenza delle spettroscopie vibrazionale e rotazionale, per le quali i tempi di rilassamento sono dell'ordine di 10⁻⁹ – 10⁻⁴ s, tempi di rilassamento dell'ordine dei secondi sono invece comuni in NMR. Il rilassamento relativamente lungo ha importanti conseguenze: c'è in NMR il rischio di saturare i livelli e quindi anche i più semplici esperimenti impulsati, che comportano la ripetizione e l'accumulo di segnale, *impongono* un tempo di attesa perché fra un treno d'impulsi e l'altro il sistema recuperi la sua situazione di equilibrio.

In *Figura 9* sono rappresentati in modo molto schematico i concetti di base fin qui esposti. Riassumendo, quando ci troviamo di fronte a uno spettro NMR, la prima cosa che dobbiamo chiederci è quale nucleo stiamo osservando (e quindi

la sua γ) e quale è il *range* di frequenze dei segnali (chi sei?). Il secondo passo sarà capire dal numero dei segnali, e dalla loro posizione reciproca, la corrispondenza tra segnale NMR e posizione del nucleo nella molecola che stiamo esaminando. Questo corrisponde a capire l'intorno chimico dei diversi nuclei sulla base dello spostamento chimico (δ) (dove abiti?). La struttura dei segnali, la loro molteplicità e quindi la costante di accoppiamento (J) ci dicono invece chi sono i nuclei o i gruppi di nuclei equivalenti immediatamente vicini al nucleo che stiamo osservando (che vicini hai?). Infine, il decadimento del FID, la larghezza della riga e in particolare i tempi di rilassamento aggiungeranno informazioni sul comportamento del nucleo e del frammento di molecola su cui esso si trova, in particolare sulla dinamica (come ti muovi?).

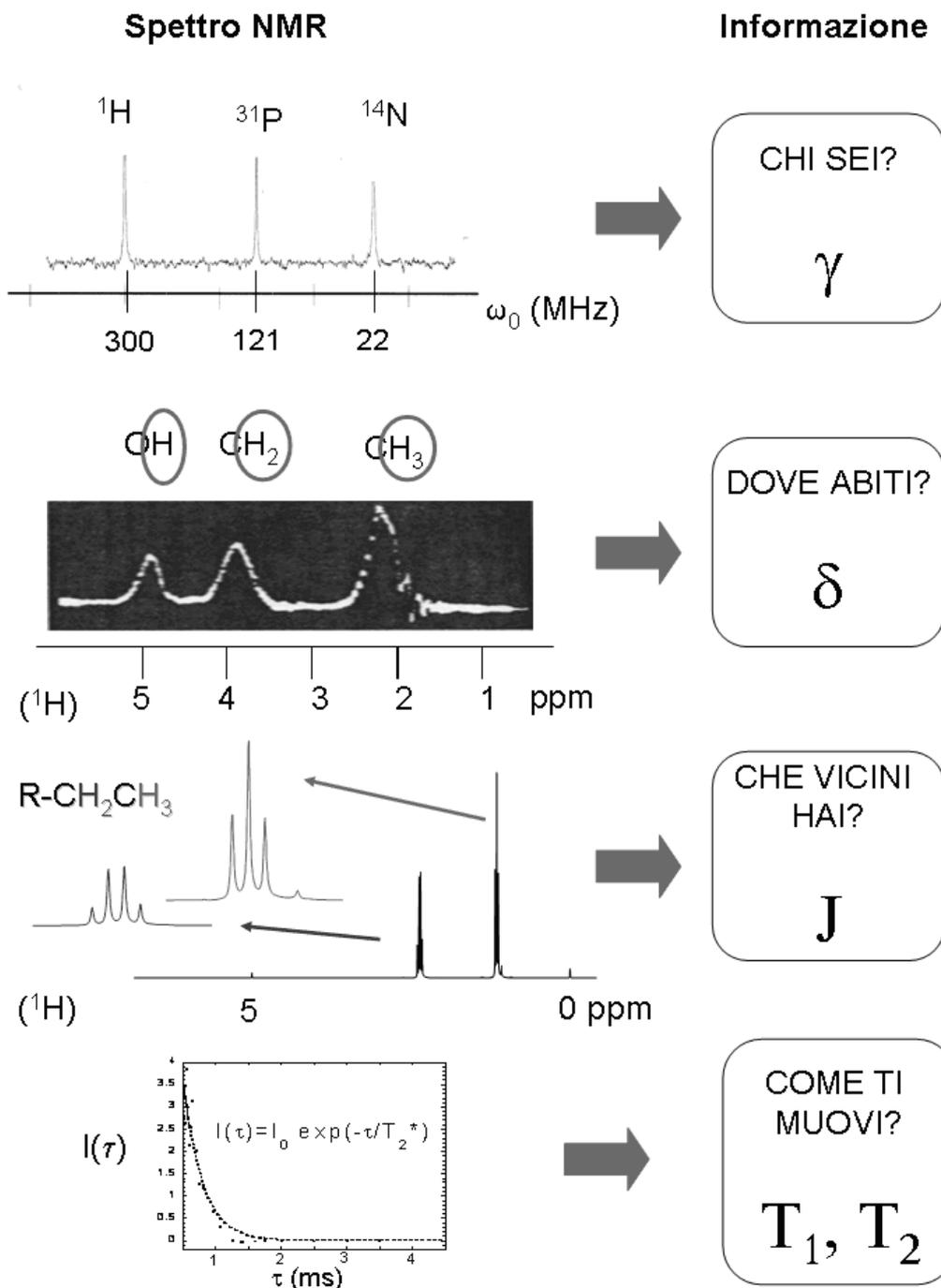


Figura 9: Schema riassuntivo delle informazioni che si possono ottenere dall'analisi di uno spettro NMR di un nucleo, ad esempio il protone, ^1H .

Risonanza magnetica nucleare

Magneti per l’NMR

Il cuore della spettroscopia NMR è rappresentato dai grandi strumenti e, in particolare, dal magnete superconduttore che si trova al loro interno. La maggior parte degli spettrometri NMR oggi è di tipo “superconduttore” o “criomagnete”. I primi NMR invece erano elettromagneti, costituiti da grandi bobine di cavi di rame, i solenoidi, dove la circolazione di corrente elettrica garantiva la presenza di un campo magnetico generalmente non molto intenso ($B_0 < 2.3$ Tesla, corrispondente a una frequenza di Larmor per il protone di 100MHz). Questi strumenti sono stati sostituiti dai superconduttori, con cui si raggiungono campi magnetici di oltre 20 Tesla, sfiorando una frequenza di Larmor per il protone dell’ordine dei Giga Herz. Gli elettromagneti sono ancora utilizzati per alcuni scopi precisi, là dove è utile variare la frequenza di risonanza, come nella rilassometria NMR, per studiare la dinamica dei materiali.

I magneti superconduttori di ultima generazione sono fatti di una lega di niobio-titanio, raffreddata a elio liquido a circa 4°K, sono dotati di schermatura del campo magnetico disperso e sono verticali (si veda ad esempio *Figura 10*). Questo tipo di magnete viene usato sia per l’NMR a stato liquido che a stato solido. Quello che cambia tra i due casi è l’insieme delle altre apparecchiature e degli accessori, dal probe ai disaccoppiatori, fino ai dispositivi idraulici necessari per la rotazione ad angolo magico (*MAS*).



Figura 10: Esempio di spettrometro NMR per stato solido.



Figura 11: Apparecchiatura tipica per l’MRI: magnete schermato con posizionamento orizzontale, console corredata di schermo e oscilloscopio.

Anche nell’*imaging* di risonanza magnetica, o MRI, i magneti sono superconduttori. In questo caso, la geometria del magnete e l’intensità del campo magnetico è molto importante per il tipo di studi e applicazioni specifiche, soprattutto nel campo della medicina. Come vedremo nei paragrafi dedicati all’MRI, la dispersione del campo è un fattore determinante: il campo magnetico non deve essere costante nello spazio, ma variare grazie alla presenza dei gradienti. Il magnete è il componente più grande e costoso dell’apparecchiatura dell’MRI (*Figura 11*), che comprende oltre ad esso tutta la parte elettronica e informatica per l’acquisizione ed elaborazione dei segnali. A differenza dell’NMR, nell’MRI, i superconduttori sono orizzontali, con diametri interni molto maggiori, compresi tra i 200 mm e i 600 mm e con intensità di campo magnetico B_0 da 2 Tesla a circa 12 Tesla. I campi magnetici di circa 2-3 T sono considerati oggi un buon compromesso tra costo e prestazioni per uso ospedaliero, mentre l’introduzione di campi più intensi è necessaria per scopi di ricerca medica. Campi magnetici superiori a 3 Tesla sono necessari anche nelle indagini cliniche di routine soprattutto per applicazioni di risonanza magnetica funzionale, cerebrale o cardiaca.

La dimensione del diametro interno di questi magneti è anch’essa variabile in funzione dell’uso che viene fatto della strumentazione MRI. Ad esempio, un diametro di 150 mm può essere utile per lo studio di piccoli animali, mentre 400 mm e oltre è adatto per l’uomo.

Nei prossimi paragrafi esamineremo alcuni esempi di applicazione della spettroscopia NMR, accennando anche all’uso di tecniche specifiche, e in certi casi molto avanzate, che comunque si basano sui principi e sui concetti appena descritti.

Biopolimeri e macromolecole di interesse biologico

Nell’era della genomica e della post-genomica, e dell’acquisizione di informazioni sempre più dettagliate sulle molecole che sono alla base della vita degli esseri viventi, come il DNA, le proteine e i lipidi, anche la spettroscopia NMR ha avuto e continua ad avere un ruolo molto importante.¹⁴

Questa tecnica infatti è essenziale per l'analisi della struttura di molecole e macromolecole in soluzione fisiologica, ovvero nelle condizioni tipiche delle cellule, così come per lo studio dei processi dinamici che regolano per esempio l'attività di enzimi e il trasporto delle sostanze nutritive attraverso le membrane cellulari. Insieme ad altre tecniche, come la diffrazione a raggi X con luce di sincrotrone, la diffrazione neutronica e la microscopia elettronica, l'NMR ha permesso di risolvere alcuni importanti quesiti che riguardano il legame tra struttura molecolare e funzione biologica.

A partire dagli anni settanta i primissimi studi in questo campo si basavano sull'analisi di soli spettri monodimensionali ^1H e ^{13}C NMR di oligopeptidi in soluzione acquosa e, come ricorda il premio Nobel Wüthrich, non si poteva pretendere di meglio avendo a disposizione spettrometri con frequenza di Larmor di appena 100MHz.¹⁵ L'aumento della risoluzione degli spettri grazie al rapido passaggio a spettrometri a campi magnetici sempre più alti, insieme all'aiuto determinante dell'informatica nell'analisi degli spettri, permisero di passare a molecole più grandi e a tecniche sempre più sofisticate.¹⁶

Oggi sono analisi di routine gli spettri multidimensionali come quelli di correlazione tra ^1H , ^{13}C e ^{15}N i cui acronimi più comuni sono FOCSSY, NOESY e TROSY. La maggior parte di questi esperimenti si basa sul fenomeno NOE (*Nuclear Overhauser Effect*) che fornisce informazioni sull'interazione dipolare tra nuclei magnetici. Se due nuclei sono relativamente vicini nello spazio l'interazione dipolo-dipolo, analoga a quella della descrizione classica, può essere sfruttata come meccanismo di rilassamento, favorendo la soppressione di alcuni segnali nello spettro o semplicemente per ricavare dalla diminuzione o aumento dell'intensità dei segnali l'effettiva distanza tra due nuclei di una stessa molecola. E' in questo modo, confrontando i dati ottenuti con l'NMR con quelli delle simulazioni, che si risale alla struttura delle macromolecole oggetto di studio.

In *Figura 12* è riportato lo schema degli scambi energetici, e di popolazione, per un sistema di due spin (I_1 e I_2) dove le velocità di trasferimento, o di rilassamento, tra un livello e l'altro sono indicati con i termini W_i , con i uguale al tipo di transizione (0 = zero quanti, 1 = un quanto, 2 = due quanti di energia). Alterare la popolazione di uno dei quattro livelli induce una variazione nel rapporto tra le velocità W_i dando luogo al fenomeno NOE che si concretizza appunto nella variazione delle intensità dei segnali NMR.

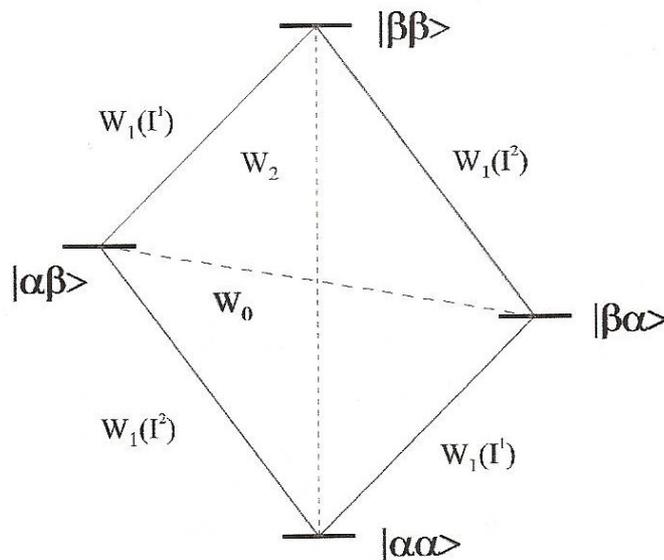


Figura 12: Schema dei processi di rilassamento alla base del fenomeno NOE in un semplice sistema a due spin (I_1 e I_2) accoppiati dipolarmente. I termini W_i sono le velocità di rilassamento che "collegano" i diversi livelli energetici implicando transizioni a 0, 1 o 2 quanti di energia.

Negli ultimi anni, accanto alle tecniche NMR di alta risoluzione in stato liquido stanno diventando di uso sempre più frequente anche le tecniche NMR di stato solido. Queste richiedono un apparato dedicato, dovendo disporre di disaccoppiatori in alta potenza e di sistemi meccanici che permettano di ruotare il campione a velocità di diversi KHz. Disporre di frammenti isotopicamente arricchiti, che abili biologi sono in grado di inserire selettivamente nel corredo genetico di batteri e altri organismi, è diventato fondamentale per poter studiare con dettaglio la struttura molecolare delle proteine. Un esempio è riportato in *Figura 13*: alcuni spettri ^{15}N NMR a stato solido di una proteina in una membrana cellulare (un doppio strato fosfolipidico) sono stati registrati nel caso in cui (A) la proteina è arricchita in ^{15}N solo su un peptide (leucina) e la membrana è orientata nel campo magnetico; (B) la proteina è tutta arricchita in ^{15}N e la

Risonanza magnetica nucleare

membrana è orientata nel campo magnetico; (C) la proteina è tutta arricchita in ^{15}N e la membrana non è orientata nel campo magnetico, e possiede quindi tutte le possibili orientazioni nello spazio.¹⁷

Tra le nuove sfide che vedono tra i protagonisti l'NMR ad alta risoluzione, sia a stato liquido che a stato solido, ricordiamo il processo di *folding* delle proteine, l'attività di proteine di membrana, i neurorecettori e i canali ionici, il legame tra struttura e funzione delle porzioni di DNA non codificanti (*spam genes*).

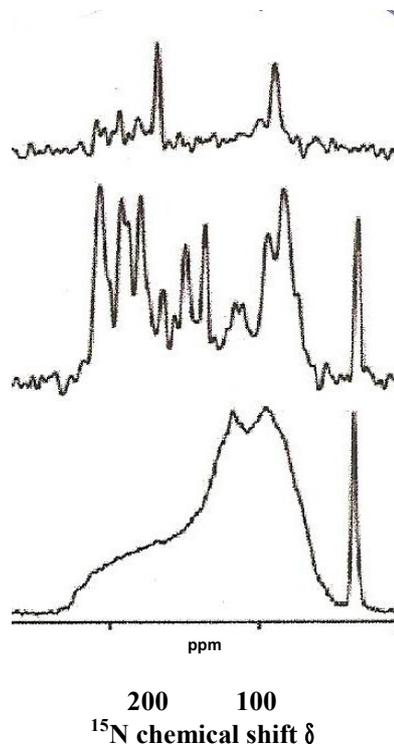


Figura 13: Serie di spettri ^{15}N NMR a stato solido di una proteina in una membrana cellulare (ref. 16) registrati in condizioni diverse (si veda il testo).

I polimeri e la materia “soft”

I polimeri sono stati oggetto di numerosi studi basati sulla spettroscopia NMR, sia disciolti in soluzione, avvalendosi quindi di tecniche di stato liquido, sia nel loro stato di solidi amorfi, semicristallini o cristallini.

Tecniche NMR standard di stato liquido, come semplici spettri NMR al ^1H e al ^{13}C , vengono usati per determinare il rapporto tra monomeri in sistemi copolimerici, per studiare la conformazione dei monomeri o per verificare che la reazione di polimerizzazione sia avvenuta a completezza e se ci sono siti di reazione più attivi di altri. Analisi più sofisticate, come studi multinucleari si basano sull'osservazione di nuclei meno comuni, come il ^{29}Si , ^{31}P , ^{19}F , ^{27}Al e il ^{11}B , e permettono di individuare dettagli sulla geometria dei diversi siti di polimerizzazione del catalizzatore, di solito di tipo inorganico. A questi studi vanno aggiunti poi quelli bi- e multidimensionali dove la correlazione tra nuclei dello stesso tipo (es. ^1H - ^1H COSY) o di tipo diverso (es. ^1H - ^{13}C HETCOR) permette di avere dettagli sull'intera struttura macromolecolare e sulla connettività di polimeri anche complessi.

Accanto a questi studi, diventati quasi di routine nei laboratori chimici di industrie e università, si devono aggiungere le tecniche NMR di stato solido, in alta e bassa risoluzione. Se un polimero in soluzione, come qualsiasi altra sostanza in fase liquida, ha una elevata mobilità permettendo allo spettroscopista di osservare solo quantità mediate sui moti molecolari, un polimero in fase solida è soggetto a moti molto lenti nella scala temporale dell'esperimento NMR e quindi diventa importante l'orientazione relativa dei frammenti molecolari rispetto al campo magnetico B_0 . Questo aspetto, strettamente legato alla natura tensoriale delle interazioni dei nuclei magnetici, rende gli spettri NMR a stato solido molto più complicati, ma allo stesso tempo ricchi di informazioni aggiuntive. Un metodo utilizzato per semplificare gli spettri a stato solido consiste nel ruotare il campione all'angolo magico (MAS, *magic angle spinning*),¹⁸ ovvero a 54.7° rispetto al campo magnetico, a velocità di vari KHz. In questo modo si annullano i contributi anisotropi, ovvero che dipendono dall'orientazione, delle interazioni nucleari (come lo spostamento chimico e

l'accoppiamento dipolare). Un altro metodo che deve essere spesso affiancato al MAS per semplificare gli spettri (Figura 14) consiste nell'annullare l'effetto dell'accoppiamento dipolare dei nuclei osservati (ad esempio di carbonio 13) con i nuclei ^1H , che si ottiene irradiando con una elevata potenza alla frequenza tipica dei nuclei ^1H .

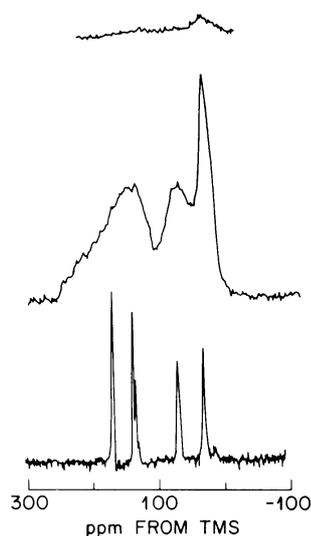
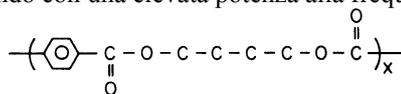


Figura 14: Dall'alto in basso: spettro ^{13}C NMR a stato solido di un polimero senza MAS e senza disaccoppiamento; spettro ^{13}C NMR a stato solido con disaccoppiamento, ma senza MAS; spettro ^{13}C NMR a stato solido con disaccoppiamento e MAS.

Tuttavia la semplificazione degli spettri, anche se li rende più facilmente interpretabili, comporta la perdita di molte informazioni, sia sulla struttura che sulle proprietà dinamiche dei polimeri. Per aggirare questo problema sono stati sviluppati numerosi metodi,¹⁹ per lo più bidimensionali, che permettono di "recuperare" nella seconda dimensione le informazioni perse. Tra questi ricordiamo il cosiddetto SLF, da *separated local field*, dove a essere recuperato è l'accoppiamento dipolare tra nuclei di tipo diverso, come il ^{13}C e il ^1H , o il ^{15}N e il ^1H . Conoscere l'accoppiamento dipolare di siti molecolari diversi, distinguibili proprio grazie a questa tecnica bidimensionale, permette di ricostruire la struttura conformazionale della macromolecola. Un esempio è mostrato in Figura 15:

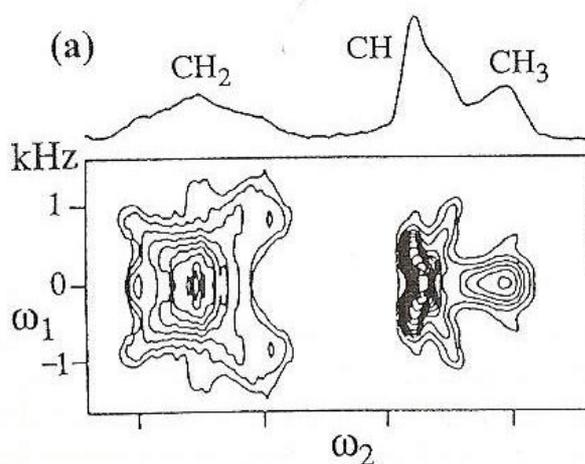


Figura 15: Esempio di applicazione dell'NMR a stato solido bidimensionale a un polimero molto comune, il polipropilene isotattico. Si tratta di un esperimento SLF (*separated local field*) in cui si mette in correlazione il chemical shift (asse ω_2) con l'accoppiamento dipolare (asse ω_1).

Risonanza magnetica nucleare

si tratta di uno spettro 2D del polipropilene isotattico ottenuto con la tecnica SLF. Sulle ascisse è riprodotto lo spettro monodimensionale del carbonio ^{13}C , dove i tre segnali molto larghi corrispondono ai carboni CH , CH_2 e CH_3 del polimero. Sull'asse delle ordinate si trova l'accoppiamento dipolare $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$. Ad ogni tipo di segnale ^{13}C , nel caso specifico i tre segnali CH , CH_2 e CH_3 del polimero, corrisponde nello spettro 2D una struttura molto caratteristica, chiamata *pattern*, la cui simulazione permette di ricavare angoli e lunghezze di legame, nonché l'orientazione degli assi principali del tensore di spostamento chimico, σ .²⁰

Tra le proprietà che possono essere studiate con la spettroscopia NMR molto interessanti sono le proprietà dinamiche, legate alla mobilità dei polimeri e dei loro componenti, come le catene principali e le terminazioni laterali. Alcune tecniche NMR, come la *wideline separation* (WISE)²¹ oppure la *2D exchange NMR*,²² vengono in aiuto per districare il complicato problema della dinamica delle macromolecole. Un esempio di applicazione di quest'ultima tecnica è presentato in *Figura 16*. Anche in questa tecnica bidimensionale lo spettro ha una forma caratteristica, un *pattern* molto strutturato, dove le zone fuori diagonale indicano la presenza di uno scambio di magnetizzazione tra siti diversi della stessa molecola. Queste strutture fuori diagonale riflettono la presenza di un moto interno con caratteristiche geometriche ben precise, come ad esempio una rotazione di un legame attorno a un asse di simmetria formante con quest'ultimo un angolo θ . L'esempio di *Figura 16* si riferisce allo scambio di magnetizzazione tra siti di carbonio ^{13}C della stessa macromolecola, in questo caso un polimero, l'ossido di polietilene, indicato con l'acronimo PEO. Le diverse zone dello spettro *2D exchange NMR*, indicate con scale di grigio didderenti, attestano la presenza di zone a diversa mobilità. Nel caso specifico, essendo il materiale un sistema ibrido con una componente polimerica (PEO) e una inorganica (silice), le zone ad alta mobilità sono quelle della catena polimerica più lontane dalla silice, e i segnali corrispondenti sono fuori diagonali e molto intensi; viceversa le zone del polimero prossime ai *cluster* di silice sono più rigide e non hanno un corrispondente fuori diagonale nello spettro 2D. Individuare regioni di un campione con diversa mobilità, e quindi con una diversa dinamica, può essere molto importante per capire le proprietà macroscopiche di un materiale. Infatti, la resistenza di una plastica a stress meccanici, il comportamento in presenza di variazioni della temperatura di un polimero isolante, o la risposta ai campi elettrici in un materiale dielettrico o ferroelettrico, sono intimamente legati alla struttura e all'eterogeneità di un materiale a livello microscopico. L'NMR offre la possibilità in molti casi di andare a fondo nello studio dell'origine di queste proprietà.

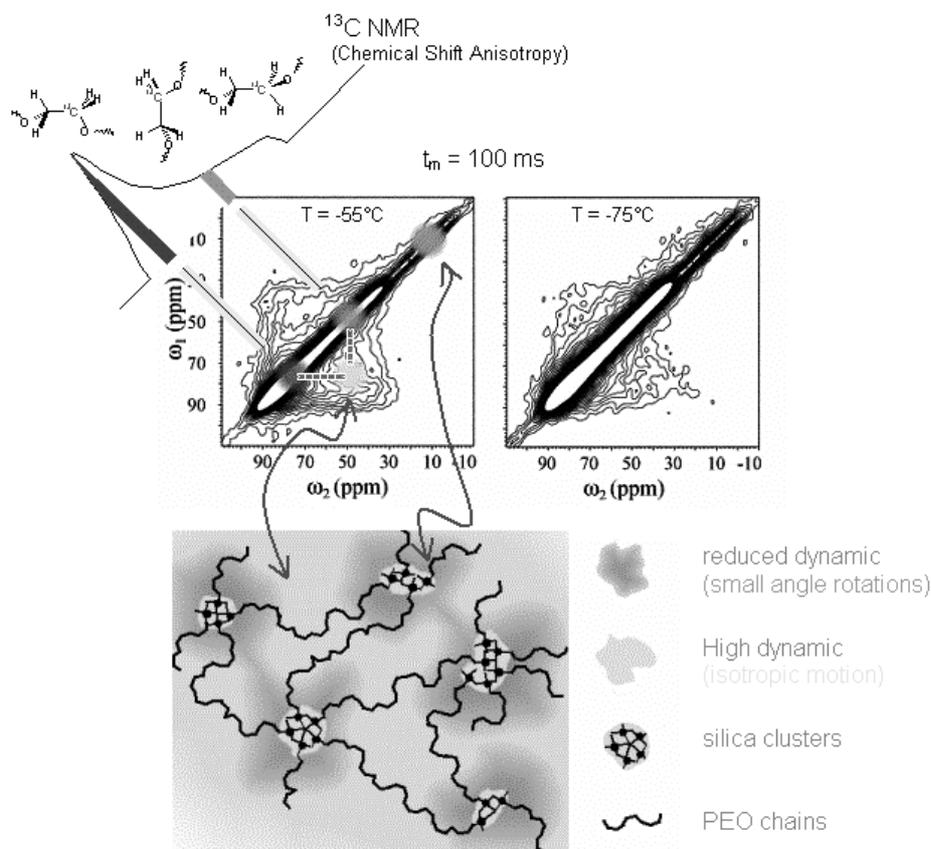


Figura 16: Applicazione di una tecnica ^{13}C NMR bidimensionale detta "di scambio" ad un materiale polimerico (PEO) mescolato con silice. Questa tecnica permette di individuare le regioni aventi una diversa mobilità in campioni eterogenei. (da: patoo.hope.free.fr/english/polymers.php)

I polimeri fanno parte di una categoria di materiali molto ampia, quella della *Soft Matter*, o materia “soft”, di cui fanno parte tra l’altro i colloidali, i solidi amorfi e i cristalli liquidi. Questi ultimi hanno rappresentato, e continuano a essere, un fertile campo di indagine e di sviluppo della spettroscopia NMR. La ragione risiede nella loro natura di materiali parzialmente orientati e facilmente orientabili se sottoposti a campi esterni (magnetici ed elettrici) o a semplici forze di contatto. Qui gli spettri NMR sono dominati dalle componenti anisotrope dei tensori delle interazioni tra nuclei, ma il vantaggio, rispetto ai materiali solidi, consiste nel poter “osservare” una singola orientazione e non una distribuzione di tante orientazioni, come nel caso di una polvere di un materiale cristallino. Tra i nuclei più interessanti un posto di rilievo è certamente quello del deuterio, ^2H , un isotopo dell’idrogeno, che ha spin $I=1$ e possiede quindi un’interazione aggiuntiva, detta quadrupolare. È questa a dominare e a giustificare la forma degli spettri NMR al Deuterio, dalla cui analisi si possono ricavare molte informazioni: sulla geometria e conformazione molecolare media, sull’orientazione media delle molecole del campione e anche sulle proprietà dinamiche.²³ Un esempio di applicazione è mostrato in *Figura 17* e si riferisce a un cristallo liquido colesterico. Tra i cristalli liquidi più diffusi quelli colesterici sono forse anche quelli più studiati per le importanti applicazioni tecnologiche, che spaziano dai display a cristalli liquidi (LCD) ai laser, dai sensori termici ai cristalli fotonici.²⁴ Dallo studio della forma di riga di uno spettro NMR al Deuterio e dai cambiamenti della forma di riga in funzione della temperatura, ad esempio, si ricavano informazioni sulla diffusione delle molecole in una direzione particolare, quella che definisce la simmetria elicoidale delle fasi colesteriche e che è responsabile delle sue importanti applicazioni tecnologiche.

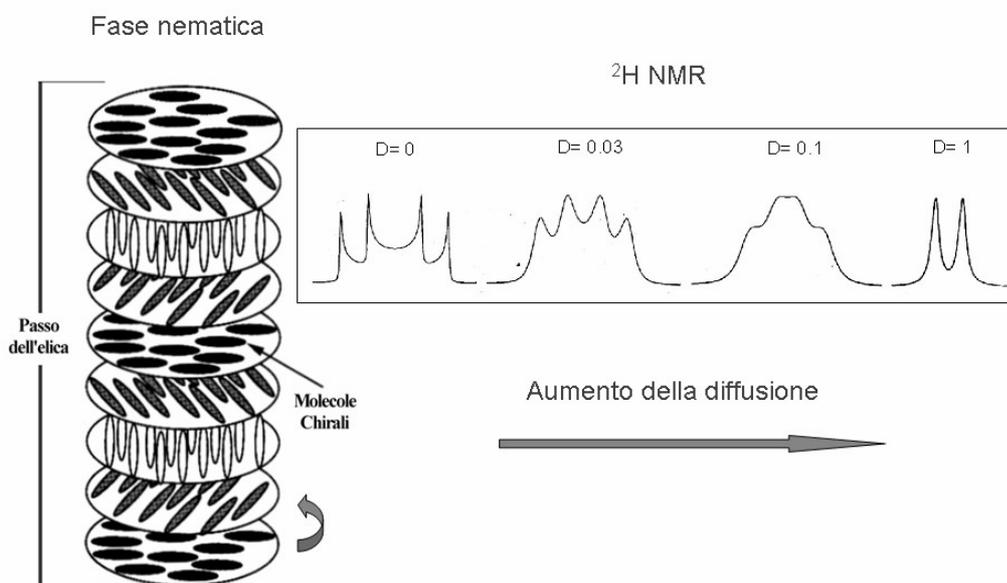


Figura 17: Esempio di applicazione della spettroscopia ^2H NMR allo studio dei cristalli liquidi. Caso di una fase colesterica e dell’effetto della diffusione delle molecole nella direzione del passo dell’elica.

I materiali solidi

La spettroscopia NMR applicata allo stato solido viene comunemente impiegata per studiare le proprietà fisiche e chimiche di nuovi materiali di grande importanza tecnologica. Tra questi ricordiamo i vetri, le ceramiche, i materiali superconduttori, ferromagnetici e i nuovi materiali dalle proprietà ottiche innovative. Per studiare i materiali nel loro stato solido, come abbiamo già visto nei precedenti paragrafi, è stata sviluppata una intera branca della spettroscopia NMR, detta appunto NMR di stato solido, che si avvale di una strumentazione specifica e di tecniche *ad hoc* per lo stato solido.²⁵ Tra le informazioni e proprietà che possono essere studiate con queste tecniche ricordiamo: geometria e caratteristiche della struttura dei materiali, presenza di eterogeneità nella composizione dei materiali, studio del polimorfismo dei materiali cristallini. E ancora: mobilità intra e intermolecolare, individuazione di forme tautomeriche (particolarmente importanti nei farmaci) e presenza di inclusione di altri componenti, oltre a quello principale, in materiali ibridi e compositi.²⁶

Soprattutto negli anni recenti, con il progresso nel campo della sintesi chimica di nuovi materiali compositi, l’NMR a stato solido ha dato il suo contributo. Spesso la chimica dei materiali è guidata dalla necessità di aumentare le prestazioni dei materiali, ad esempio la resistenza alle temperature estreme o alle sollecitazioni meccaniche nel caso di materiali da costruzione. Tuttavia, non sempre gli avanzamenti nella sintesi chimica vanno di pari passo con la conoscenza

Risonanza magnetica nucleare

approfondita delle proprietà chimico-fisiche dei materiali di nuova “progettazione”. L’NMR offre la possibilità di legare le nuove proprietà macroscopiche ai cambiamenti a livello molecolare, come la struttura, la composizione e la dinamica molecolare. In *Figura 18* una serie di spettri NMR al Cesio, ^{133}Cs , sono stati registrati su un materiale composito con componente inorganica di CsClO_4 e componente organica costituita da strati di ossido di polietilene (PEO) e di poliacrilato (PA).²⁷ Dall’analisi degli splitting quadrupolari del Cesio 133 (nucleo quadrupolare) si riesce a individuare la posizione degli ioni Cs^+ all’interno della struttura polimerica. In particolare, si trova che gli ioni Cesio sono in parte liberi di diffondere tra gli strati, in parte sottoforma di ioni complessi, in parte legati da interazioni elettrostatiche ai singoli strati. Le proprietà complessive del materiale derivano evidentemente dalla disposizione e dalla mobilità degli ioni Cesio all’interno della struttura lamellare del polimero.

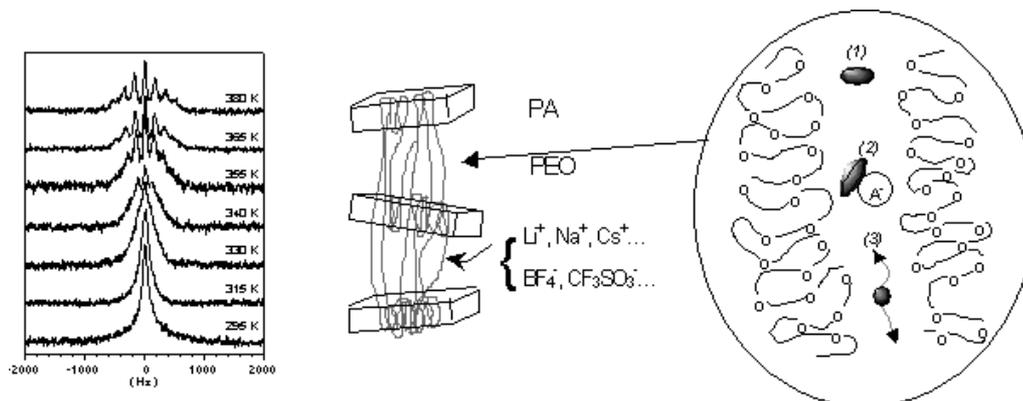


Figura 18: Serie di spettri ^{133}Cs NMR del CsClO_4 disciolto in un materiale polimerico composto da PEO e PA. Dall’analisi degli spettri NMR si individuano gli ioni Cesio Cs^+ posizionati in un intorno chimico diverso: ioni complessi (1), ioni appaiati (2), ioni liberi di diffondere tra gli strati polimerici (3).

Tra i materiali solidi di grande importanza ricordiamo i farmaci, che possono trovarsi sotto forma di polveri cristalline pure, di materiali solvatati, ovvero contenenti oltre al componente principale anche molecole di solvente che possono migliorare la solubilità dei farmaci stessi, o infine di solidi adsorbiti in matrici polimeriche che, anche in questo caso, possono influenzare le proprietà di trasporto e di solubilità del farmaco stesso. L’importanza della purezza cristallina dei farmaci è spesso cruciale per la loro efficacia e se, come spesso accade, un composto chimico può avere più forme cristalline, sarà fondamentale distinguerle. Il polimorfismo infatti influisce sulla stabilità, solubilità e anche tossicità dei farmaci e l’NMR è in grado di distinguere molto bene tra forme cristalline diverse.²⁸ Gli spettri di *Figura 19* si riferiscono a due forme polimorfe dell’acido flufenamico, il principio attivo di un analgesico. La tecnica detta CP-MAS, ovvero *cross polarization* combinata al *magic angle spinning*, permette di registrare assai velocemente gli spettri NMR al Carbonio 13 del solido dell’acido flufenamico, distinguendo tra la forma III (*Figura 19 a*) e la forma I (*Figura 19 b*).

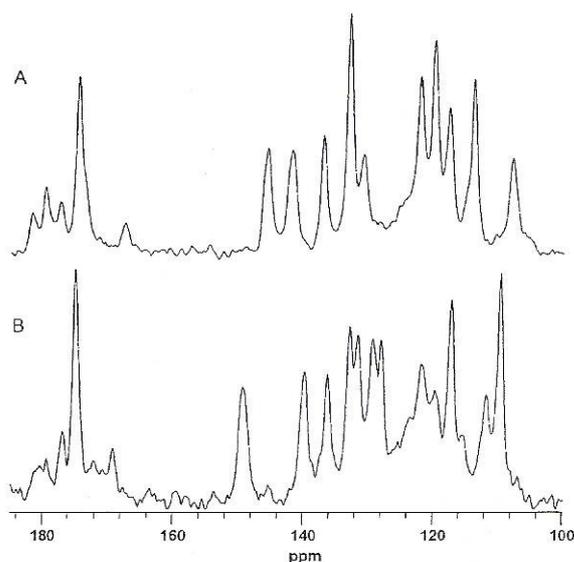


Figura 19: Due spettri NMR al Carbonio-13 ottenuti con la tecnica CP-MAS sulle due forme polimorfe dell’acido flufenamico. A: forma III. B: forma I. (dal riferimento n. 27)

La combinazione di tecniche NMR che fanno capo al cosiddetto “spectral editing” (CPPI, WIMSE, SS-APT e TPPM sono solo alcune delle sequenze NMR più usate a questo scopo) è utile all’assegnazione dei vari segnali ^{13}C nelle due forme I e III così da risalire alla diversa struttura cristallina dei due solidi polimorfi.

Analisi dei cibi

La varietà di sostanze, strutture e materiali presenti nei cibi è enorme. I cibi in fase liquida si presentano strutturalmente omogenei ma possono contenere migliaia di sostanze chimiche con una estrema varietà nelle concentrazioni; i cibi solidi possono avere un alto livello di complessità strutturale combinando quindi la possibile eterogeneità con un’elevata complessità. Non sorprende quindi che una grande varietà di tecniche sia stata applicata per risolvere vari tipologie di problemi analitici e strutturali, per affrontare in vario modo l’inerente scarsa sensibilità dell’NMR e di sfruttarne al massimo la capacità di speciazione. La sfida che i cibi rappresentano per la spettroscopia NMR è stata affrontata quindi con tecniche sia mono che bidimensionali che con tecniche a stato solido, sia a bassa che ad alta risoluzione (CP-MAS), sia con metodi di *magnetic resonance imaging* di cui parleremo ampiamente nell’ultima parte dell’articolo.

Le tematiche affrontate vanno dalla autenticità e quantificazione, alla “*sensory science*” per l’individuazione degli aromi e dei sapori, alla struttura e funzionalità degli ingredienti alle applicazioni di stato solido per la determinazione del grado di idratazione e del contenuto di grassi, allo studio e speciazione dei metaboliti, alla localizzazione spaziale e alla diffusione dei diversi componenti.

La letteratura prodotta è estremamente vasta e molti sono i lavori di *review* sull’argomento.^{29,30}

Spesso i lavori in questo campo si basano sulla sempre più elevata sensibilità degli strumenti ad alto campo per la rivelazione di piccole quantità di sostanze o metaboliti in miscele complesse (vini, birra latte). Nel caso di prodotti solidi (farine, paste, lieviti, frutta, semi) si sfruttano le sempre più sofisticate potenzialità degli strumenti ad alta risoluzione a stato solido.

La spettroscopia NMR di nuclei diversi dal protone si è rivelata spesso fonte preziosa di informazione per individuare le sofisticazioni o l’aggiunta di prodotti non naturali. La tecnica a cui è stato dato il nome di SNIF-NMR, per esempio, fa uso delle deviazioni dalla distribuzione statistica dei nuclei di deuterio nei differenti siti delle molecole per individuare la sorgente biologica o la provenienza geografica dei composti naturali presenti nelle bevande (vini, birra, succhi di frutta, caffè...). L’abbondanza del deuterio nei composti organici viene eseguita normalmente con la spettroscopia di Massa: l’analisi comporta la combustione seguita dalla riduzione dell’acqua per produrre l’idrogeno gassoso il cui contenuto isotopico viene poi determinato. Questo metodo basato sulla spettroscopia di massa serve tuttavia per il contenuto totale di ^2H , ma non per la sua distribuzione nei siti molecolari. La procedura SNIF-NMR si basa su un’analisi automatizzata degli spettri ^2H NMR di alcune molecole (es. l’alcol) a seguito dei processi di distillazione o fermentazione e offre un potente mezzo per l’autenticazione e la caratterizzazione di cibi e bevande (si veda ad esempio *Figura 20*). Per gli oli d’oliva è la spettroscopia NMR al ^2H che rivela impurezze o sostanze derivanti da sofisticazioni per aggiunta di oli di altra origine. La procedura SNIF-NMR può essere inoltre applicata anche al ^{13}C , anche se determinazioni quantitative del ^{13}C sono sperimentalmente più difficili a causa dell’effetto Overhauser (NOE) e della possibilità accresciuta di arricchimento in due siti a causa della maggior abbondanza naturale del ^{13}C .³¹

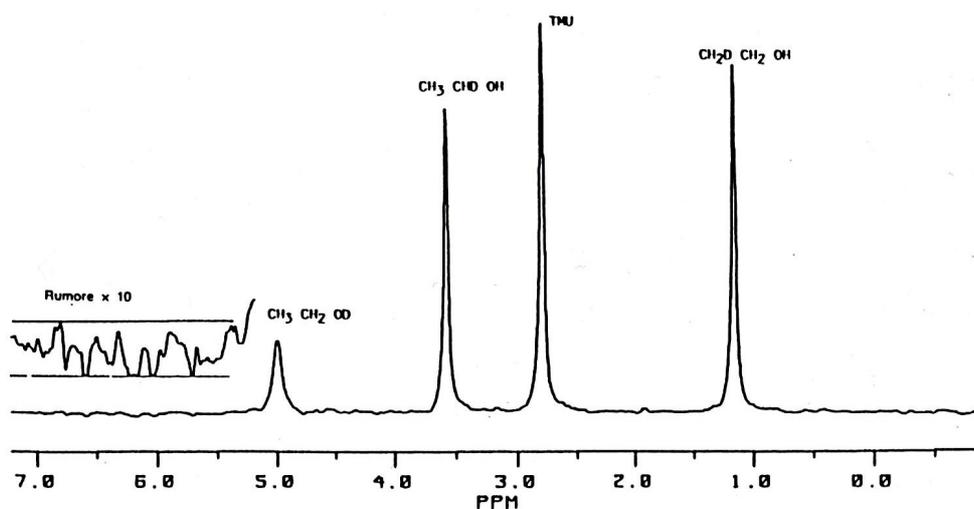


Figura 20: Esempio di spettro al ^2H NMR dell’alcol etilico, registrato secondo la procedura SNIF-NMR per individuare dall’intensità relativa dei segnali l’origine di un prodotto alimentare (in questo caso il vino).

Risonanza magnetica nucleare

La rilassometria NMR a bassa risoluzione è impiegata così universalmente che è riconosciuta come un “*International Standard Method*”. Lavorando semplicemente sul FID (ovvero sul dominio temporale, senza applicare la trasformata di Fourier), in particolare dal suo decadere temporale, è possibile determinare l’acqua libera, o legata, e il contenuto di grassi di cibi, semi e altri prodotti. Per citare una semplice applicazione a titolo di esempio il metodo viene impiegato per stimare il contenuto di olio nelle olive non seccate.

I metodi di *imaging* (localizzazione spaziale e mobilità del protone) sono applicati a varie matrici solide complesse che vanno dal pane e prodotti da forno alla carne ai formaggi e prodotti caseari. Le immagini, che possono essere pesate dai rilassamenti, danno una visione delle omogeneità o disomogeneità del prodotto intero che servono, per esempio nel caso dei formaggi, a studiarne la maturazione nel tempo.

Applicazioni cliniche e biochimiche

La spettroscopia NMR ha trovato molte applicazioni per la determinazione e la localizzazione di metaboliti *in vivo* e *in vitro* ed è per questo che può essere usata anche per la diagnosi di molte malattie. Molte sono le applicazioni allo studio di tessuti, di sistemi cellulari, sia nel mondo vegetale e animale che nell’uomo.

Una delle caratteristiche più importanti dell’NMR è infatti l’elevata selettività. Prendiamo per esempio le cellule di *Saccharomyces Cerevisiae*, tenuto vitale in un adatto mezzo di per fusione e poniamoci una domanda: perché in questo sistema cellulare noi possiamo osservare mediante NMR i segnali dei metaboliti derivanti dagli zuccheri fosforilati (Fosfocreatina, ATP ed ADP inclusi) e non il segnale dei nuclei di ^{31}P delle membrane cellulari? Questo si spiega con la differente mobilità delle molecole del metabolita e delle membrane. L’alta mobilità dei metaboliti infatti ne strettisce le righe di risonanza, le rende sottili e ben visibili nel larghissimo, e per questo appiattito, spettro, quasi con caratteristiche a stato solido, delle membrane cellulari, che al contrario hanno una scarsa mobilità.

Per studi analoghi a questo, che vanno sotto il nome di Metabolomica, l’NMR usa una varietà di nuclei: i più importanti, oltre ^1H , sono il ^{31}P , che funziona da nucleo sonda per i metaboliti fosforilati, il ^{13}C e in qualche misura il ^{23}Na .

Volendo osservare il carbonio, comunemente si arricchisce un sito molecolare specifico (es: uno zucchero, un metabolita) e se ne seguono i flussi metabolici, come nel caso del complesso cammino nella Glicolisi, sia aerobica che anaerobica, oppure nel cammino inverso della Glucogenesi. Nel cervello umano e di ratto, con misure dei flussi del Glucosio marcato con il ^{13}C si seguono simultaneamente il Glutammato e la Glutamina, si determina la velocità di ossidazione del Glucosio e il riciclo del neurotrasmettitore glutammato rivelando una stechiometria 1:1 dei due flussi.

Lo studio dei flussi metabolici e dei metaboliti intermedi, misurati da un metodo non invasivo quale la spettroscopia NMR, permettono così di mettere in connessione la Biochimica con la Fisiologia Sistemica. Particolarmente importante per usi clinici è l’applicazione della Metabolomica NMR allo studio dei fluidi fisiologici quali: sangue, siero sanguigno, urine, fluido spermatico. Per le urine, ad esempio, gli spettri protonici ad alto campo possono dare informazioni su l’identità di un veleno che risulta negli spettri in un *pattern* anormale dei metaboliti endogeni. Naturalmente gli spettri ad alto campo (600 MHz e oltre) appaiono con dettagli molto complessi e non è un facile esercizio da questi spettri seguire un metabolita di interesse (per esempio un metabolita *marker* di una malattia). Analisi statistiche comparate sono assolutamente necessarie per l’analisi dei dati NMR.

L’uso dell’NMR come un microscopio

In molte delle applicazioni la risonanza NMR è una tecnica potente per studiare la composizione, la struttura e la dinamica delle molecole a uso dei chimici, dei fisici e dei biologi. Per questo scopo è bene avere una omogeneità del campo magnetico più alta possibile per guadagnare segnale e risoluzione producendo righe più strette. A questo proposito sono state inventate le bobine di “shim” cioè quelle bobine che apportando correzioni al campo, originato da un elettromagnete o un superconduttore, cercano di minimizzare i gradienti e massimizzare l’omogeneità. Per lo stesso scopo molti campioni nelle tecniche ad alta risoluzione vengono ruotati velocemente attorno all’asse del tubicino che li contiene (“spinning”).

Mentre quindi la quasi totalità dei ricercatori concentrava i suoi sforzi all’ottenimento della migliore omogeneità annullando i gradienti di campo, alcuni pionieri, fra cui Mansfield e Lauterbur hanno avuto il coraggio di guardare dalla parte opposta: cosa sarebbe successo introducendo opportuni gradienti? Si può vedere dalla *Figura 21* cosa si ottiene sovrapponendo al campo B_0 un gradiente lineare, per esempio lungo x , ed eseguendo una misura impulsata con un campione di acqua contenuta in 2 compartimenti identici ma separati lungo x . La trasformata di Fourier del segnale rivela 2 picchi identici separati in frequenza da un incremento $\Delta\omega_0$. La separazione deriva dal fatto che la frequenza di Larmor è proporzionale all’intensità del campo magnetico e quindi, se il primo dei due campioni sente un campo B_0 , e risuonerà quindi a ω_0 , il secondo sentirà il campo $B_0 + \Delta B_0$, risuonando a $\omega_0 + \Delta\omega_0$. La separazione in frequenza dipende quindi linearmente dal campo che a sua volta è funzione lineare della distanza: la connessione segnale – distanza è fatta.

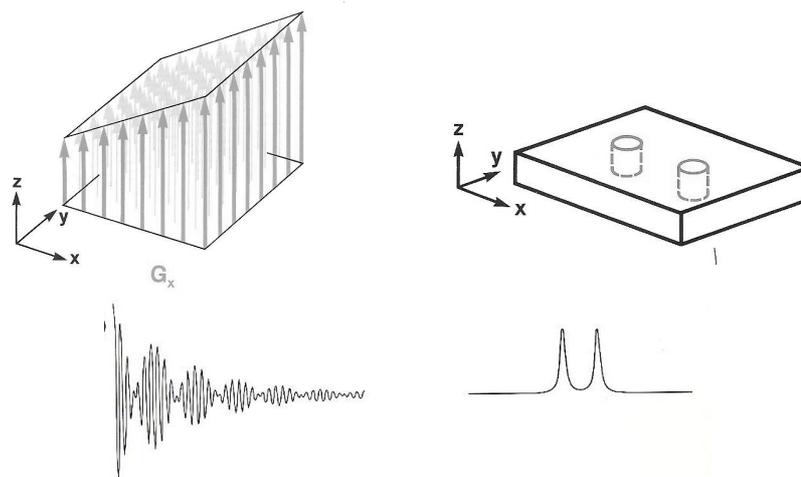


Figura 21: Applicazione di un gradiente di campo lungo la direzione x (G_x). Osservazione dello spettro registrato nel caso di due campioni di acqua posti lungo la direzione x ad una certa distanza: la trasformata del FID (in basso a sinistra) consiste in due picchi separati in frequenza da $\Delta\omega_0$ (in basso a destra).

Si tratta ora di estendere il risultato in tre dimensioni il che è possibile con gradienti in opportune direzioni. Per ottenere questo si può prima applicare un gradiente G_x , raccogliere e trasformare i segnali risultanti e poi ripetere il processo imponendo un gradiente G_y , come è mostrato nella *Figura 22*. Si può vedere tuttavia che la retro-proiezione di questi profili è ambigua. Almeno un'ulteriore proiezione, usando un ulteriore gradiente, è necessaria per individuare univocamente la posizione del campione. Questo metodo di ricostruzione dell'immagine per retroproiezione è analogo al procedimento per la tomografia a raggi X: la costruzione di un'immagine consistente in $N \times N$ pixel richiede almeno N viste indipendenti ciascuna definita da N punti. Abbiamo descritto così la localizzazione spaziale in un piano: la densità dei campioni di acqua rimane costante lungo z . In campioni reali, quale un piccolo animale, un frutto, una foglia, l'uomo, un solido poroso imbevuto di liquido, la densità protonica legata all'acqua, o a un solvente, cambia nelle tre direzioni. Lo scopo di selezionare una "fetta" del campione si può raggiungere rendendo la frequenza di eccitazione selettiva nello spazio. Questo si può ottenere imponendo al campione un gradiente G_z e operando un'eccitazione selettiva nel dominio della frequenza: la larghezza di banda dell'impulso di eccitazione si può restringere allungando il tempo dell'impulso. Se l'eccitazione selettiva si attiva assieme al gradiente si confina l'eccitazione ai nuclei di una fetta mentre non si hanno segnali da aree vicine.

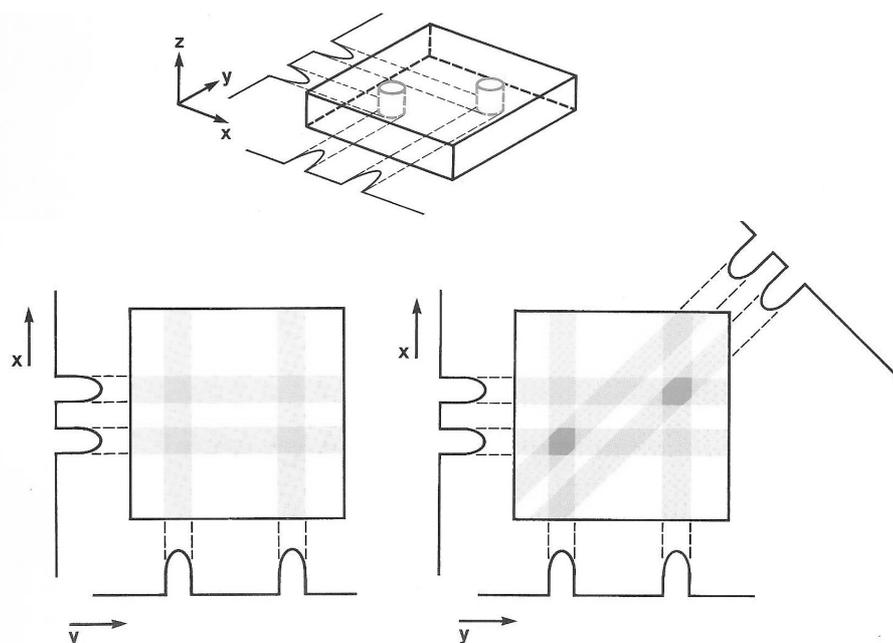


Figura 22: L'applicazione di due gradienti, G_x e G_y , lungo x e y rispettivamente, permette di localizzare zone diverse del piano xy , come due campioni di acqua (figura in alto). Tuttavia per distinguere correttamente le coordinate relative alle due zone occorre una terza misura indipendente, come mostrato in basso a destra.

Risonanza magnetica nucleare

La tomografia magnetica (MRI)

E' su questo principio che si basa la tomografia magnetica, o *imaging* di risonanza magnetica, abbreviata con MRI (*magnetic resonance imaging*), usata come tecnica di diagnosi clinica in moltissime strutture ospedaliere. Nel 2003 è stato stimato che le unità MRI presenti nel mondo sono circa 10000 e che si effettuano in un anno circa 75 milioni di esami diagnostici.³²

L'MRI permette la ricostruzione di immagini, bi e tridimensionali, di organi e di intere parti del corpo (*Figura 23*) sfruttando i principi del campo disperso, descritti brevemente nel paragrafo precedente. Per distinguere tra tessuti diversi, o individuare un tessuto malato rispetto a uno sano, si sfrutta la sensibilità dei tempi di rilassamento dei protoni (^1H) delle molecole d'acqua al tipo di tessuto nel quale si trovano. Per aumentare la discriminazione tra i tessuti si fa anche uso di mezzi di contrasto, che sono sostanze con proprietà paramagnetiche che formano dei complessi con le molecole d'acqua di certi tessuti e non di altri. I tempi di rilassamento vengono fortemente influenzati aumentando la risoluzione e il contrasto tra i diversi tessuti.



Figura 23: Immagine di una colonna vertebrale ottenuta mediante MRI.

Tra le applicazioni più interessanti dell'MRI ricordiamo il cosiddetto MRI funzionale, una tecnica introdotta per evidenziare le diverse aree del cervello deputate a funzioni diverse. Quando una zona del cervello viene attivata, ad esempio quella deputata al linguaggio o alla coordinazione motoria, si assiste a una variazione del flusso sanguigno, perché questa zona richiede una quantità maggiore di ossigeno. La diminuzione di deossiemoglobina fa aumentare il tempo di rilassamento (T_2^*) di questa area del cervello, aumentando l'intensità del segnale. Questa tecnica è sensibile alle variazioni del flusso sanguigno nelle varie aree del cervello, variazione che può essere anche associata ad anomalie cerebrali, motivo per cui la tecnica di MRI viene usata per la diagnosi di tumori e altre malattie.

Un'altra applicazione è l'angiografia (*Figura 24*). Con l'MRI si possono ricostruire le immagini dell'apparato circolatorio in tempo reale, individuando eventuali anomalie, ingrossamenti di arterie e presenza di placche. Anche in questo caso si fruttava la variazione di flusso sanguigno nello spazio e nel tempo.

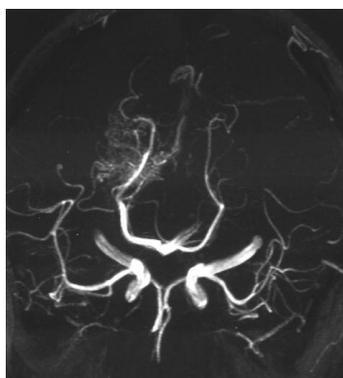


Figura 24: Immagine in alta risoluzione di MRI funzionale di una angiografia.

Uno sguardo sul futuro

In un lavoro⁹ di “review” del 1980, Gutowski e Jonas definivano la spettroscopia NMR un “evergreen”, cioè un sempreverde. Così appare ancora oggi: non sembra infatti che sia stato raggiunto un limite né nel progresso strumentale né in quello teorico né tanto meno nel campo delle applicazioni. Per citare solo alcuni recenti progressi ricordiamo che i campi magnetici operativi per l’NMR si stanno spingendo molto in alto, permettendo ormai di raggiungere il GHz per la frequenza di risonanza del protone. L’uso di sonde, tecnicamente chiamate “probes”, stabili alle basse temperature in cui il gas elio è allo stato liquido, permettono di raggiungere sensibilità (e quindi un rapporto segnale/rumore) prima impensabili. L’uso di gas nobili iperpolarizzati o del paraidrogeno consentono anch’essi alte sensibilità.

Anche nel campo dell’*imaging* di risonanza magnetica (MRI) sono stati raggiunti campi magnetici molto alti per questa tecnica, superando ormai i 7 Tesla negli apparati usati per le ricerche mediche necessarie per comprendere il funzionamento del cervello (*functional imaging, fMRI*). E mentre la spettroscopia NMR a stato solido fa progressi enormi nello studio di materiali e biopolimeri, le applicazioni dell’NMR a stato liquido in chimica, biologia e agraria non si contano.

A questo vanno aggiunti i recenti risultati nell’uso dell’NMR nella “*quantum computer science*” che si prevede rivoluzionerà la velocità di calcolo dei moderni sistemi informatici.

Riferimenti Bibliografici

- [1] J.A. Pople, W.G. Schneider, H. J. Bernstein, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York 1959.
- [2] J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford 1965.
- [3] A. Carrington, A. D. McLachlan, *Introduction to magnetic resonance with applications to chemistry and chemical physics*, Harper and Row, New York 1967.
- [4] C. P. Slichter, *Principle of Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York 1963.
- [5] R. M. Lynden Bell, R. K. Harris, *Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare*, Casa Editrice Ambrosiana, Milano 1972.
- [6] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford Press, Clarendon, London 1961.
- [7] I. P. Gerathanassis, A. Troganis, V. Exarchou, K. Barbarossou, *Chem. Educ. Res. Pract. Eur.* 2002, 3, 229.
- [8] R. A. Hoffman, S. Forsen, *Prog. Nucl. Magn. Res. Spect.* 1966, 1, 15.
- [9] J. Jonas, H. S. Gutowsky, “*NMR in Chemistry--An Evergreen*”, in Annual Review of Physical Chemistry, 1980, 31, 1.
- [10] R. K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. A physicochemical view*. Massachusetts, Pitman Publishing 1983.
- [11] P. J. Hore, *Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford University Press, New York 1995.
- [12] H. Gunther, *NMR Spectroscopy – Basic Principles, concepts and applications in chemistry*. Wiley, Chistester 1995.
- [13] I. P. Gerathanassis, C. G. Kalodimos, *J. Chem. Edu.* 1996, 73, 801.
- [14] “*NMR in the post-genomic era: from molecular structure to biological function*”, report per la Training and Mobility of Researchers (TMR) “NMR in Concert”, gennaio 2000.
- [15] http://www.mol.biol.ethz.ch/groups/wuthrich_group/wu_people/wkurt/res_highs
- [16] K. Wuthrich, “*NMR in Biological Research: Peptides and Proteins*”, North-Holland, Amsterdam, 1976.
- [17] F. M. Marassi, A. Ramamoorthy, S. J. Opella, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1997, 94, 8551.
- [18] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature*, 1958, 182, 1659.
- [19] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, “*Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*”, Academy Press, San Diego 1994.
- [20] T. Nakai, J. Ashida, T. Terao, *Magn. Reson. Chem.*, 1989, 27, 666.
- [21] K. Schmidt-Rohr, J. Clauss, H. W. Spiess, *Macromol.*, 1992, 25, 3273.
- [22] C. Schmidt, S. Wefing, B. Blumich, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 130, 84.
- [23] “*Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*”, J. W. Emsley editore, Reidel, Dordrecht 1985.
- [24] P. Palfy-Muhoray, *Physics Today*, September 2007.
- [25] “*NMR basic principles and progress in solid state NMR*”, B. Blumich ed., Berlino, Springer: 1994.
- [26] <http://www.dur.ac.uk/solid.service/nmr.htm>
- [27] pato.hope.free.fr/english/polymers.php
- [28] P. A. Tishmack, D. E. Bugay, S. T. Byrn, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2003, 92, 577.
- [29] “*Applications of NMR to Food Science*”, P.S. Belton, I. J. Colquhoun, B.P. Hills, in “*Annual Reports on NMR*”, ed. G.A. Webb, 1993, 25, 1.
- [30] “*Magnetic Resonance in Food Science: From Molecules to Man*”, I. Farhat, P. Webb, G. Belton, Editors, Royal Society of Chemistry, London: 2007.
- [31] “*Analytical methods for Food Authentication*”, Eds. P. R. Ashurst, M. J. Tennis, London, Springer: 1998.
- [32] <http://www.cis.rit.edu/htbooks/mri.htm>

LA SCIENZA E I MISTERI

Come la scienza e la chimica possono gettare luce su alcuni presunti fenomeni inspiegabili

SILVANO FUSO

Istituto Tecnico Commerciale e Industriale Statale “Primo Levi” Ronco Scrivia (GE)
e CICAP (Comitato Italiano per il Controllo delle Affermazioni sul Paranormale)
e-mail: silvanofuso@tin.it

Riassunto: *è possibile fornire un'interpretazione naturalistica dei presunti fenomeni occulti e miracolosi utilizzando le conoscenze che la scienza e la chimica in particolare ci mettono a disposizione. Un simile approccio appare didatticamente utile per educare i giovani alla razionalità e al senso critico.*

Abstract: *it is possible to provide a naturalistic interpretation of the presumed occult and miraculous phenomena by using the knowledge that the science and the chemistry particularly give us. Such approach appears didactically useful to educate the young people to rationality and the critical thinking.*

Spesso si sente affermare che la scienza sarebbe del tutto incapace di spiegare certi fenomeni. Eventi occulti e miracolosi, a detta dei loro sostenitori, andrebbero oltre le possibilità della scienza e dimostrerebbero la sua limitatezza. È fuori discussione che la scienza abbia dei limiti. Innanzi tutto, per definizione, la scienza può occuparsi solamente di ciò che è empiricamente rilevabile e nulla può dire su tutte le questioni tipicamente metafisiche. Anche nell'ambito del mondo empirico essa ha ancora moltissime cose da comprendere e interpretare: ogni nuova scoperta genera inevitabilmente nuove domande e il progresso della scienza è per questo motivo incessante.

Riguardo ai presunti fenomeni occulti e miracolosi, tuttavia, ciò che viene spesso affermato non corrisponde affatto al vero. Analizzando questi fenomeni, quando reali e non frutto di suggestione o illusioni, la scienza può infatti consentire interessanti interpretazioni, facendoli apparire molto meno misteriosi di quanto si voglia far credere. Inoltre vale la pena sottolineare una piccola osservazione di carattere epistemologico. Supponiamo che venga dimostrata realmente l'esistenza di un fenomeno prodigioso, ovvero non interpretabile con le attuali conoscenze scientifiche. Cosa dovrebbe fare la scienza? Dovrebbe forse unirsi al coro di coloro che gridano al miracolo e al paranormale? Evidentemente, se così facesse, la scienza verrebbe meno al suo compito. La scienza ha il dovere di essere scettica e di ricercare spiegazioni naturalistiche: a costo di rivedere se stessa e le proprie convinzioni. Le stranezze della meccanica quantistica, ad esempio, hanno indubbiamente aspetti “prodigiosi” rispetto alle conoscenze elaborate dalla fisica classica. Tuttavia tali aspetti sono stati accertati al di là di ogni dubbio. Anziché gridare al miracolo, la scienza ne ha preso atto e ha modificato le proprie concezioni relativamente alla realtà microscopica. Tale atteggiamento di rifiuto sistematico del “miracolistico” non deve essere considerato una pregiudiziale, ma una componente inevitabile cui la scienza deve la sua stessa esistenza.

Nel presente articolo vengono brevemente analizzati alcuni fenomeni ritenuti misteriosi da molti. Come vedremo è possibile fornire una spiegazione perfettamente naturalistica alternativa a quella miracolistica o paranormale utilizzando le conoscenze che la scienza ci consente di avere relativamente alla realtà. Come abbiamo già sottolineato in un precedente articolo¹, ancora una volta la chimica può svolgere un ruolo importante in tal senso. La scarsa conoscenza del comportamento della materia e delle sue proprietà spesso induce molta gente a conclusioni azzardate e precipitose. Un motivo in più per riconoscere e concedere alla chimica un suo adeguato ruolo culturale ed educativo.

S. Gennaro e la tissotropia

Secondo la tradizione² S. Gennaro, vescovo di Benevento, sarebbe un martire cristiano che venne ucciso nel 305 d.C. Le fonti storiche, tuttavia, gettano alcuni dubbi sulla sua reale esistenza. In ogni caso, ammettendo pure che sia realmente esistito, della sua vita si sa ben poco. Sempre la tradizione vuole che dopo il suo martirio, una pia donna raccogliesse una porzione del suo sangue che sarebbe tuttora conservata nel Duomo di Napoli. La reliquia è contenuta in una teca rotonda dotata di una lunga impugnatura. La teca contiene due ampole sistemate fra i due vetri. Solo una delle ampole contiene il presunto sangue del martire, l'altra invece è vuota. Le prime notizie relative alla reliquia risalgono solamente al 1389. Per oltre mille anni, quindi, la sua esistenza sarebbe stata completamente ignorata. È piuttosto curioso che in quest'epoca medievale si verificò una vera proliferazione di reliquie che vanno dalle fedi nuziali della Madonna, alle fasce del bambino Gesù, fino alle piume dell'arcangelo Gabriele. Le stesse autorità ecclesiastiche disconoscono l'autenticità di molte di queste reliquie.

Tre volte l'anno, il primo sabato di maggio, il 19 settembre (anniversario del martirio del santo) e il 19 dicembre (anni-

versario dell'eruzione del Vesuvio del 1631), l'arcivescovo di Napoli officia una solenne cerimonia durante la quale si verificherebbe l'evento prodigioso. Mostrando la teca ai fedeli, il sangue rappreso lentamente si liquefa in modo ben visibile all'interno dell'ampolla. Dalla riuscita del miracolo, l'arcivescovo e i fedeli, traggono buoni auspici per il futuro. Sulla reliquia, purtroppo, sono state fatte scarse indagini scientifiche. Solamente nel 1902 il presunto sangue venne sottoposto a un'indagine di tipo spettroscopico e gli autori dello studio conclusero che nella reliquia era contenuta emoglobina e che quindi, presumibilmente, si trattava di sangue autentico³. La stessa analisi venne ripetuta nel 1989 e le conclusioni furono analoghe⁴. Tuttavia queste analisi, peraltro mai pubblicate su riviste scientifiche qualificate, sono state oggetto di numerose critiche. La principale critica è rivolta all'uso di un antiquato spettroscopio a prisma, quando sarebbe stato possibile utilizzare, almeno nel 1989, un ben più attendibile spettroscopio a reticolo. L'uso dello strumento antiquato, infatti, non consente di raggiungere una risoluzione sufficientemente elevata per ottenere risultati attendibili. Quindi, in definitiva, non esiste nessuna dimostrazione certa che la reliquia contenga autentico sangue. Le autorità ecclesiastiche, per vari motivi, non hanno mai consentito che si ripettesse un'analisi più meticolosa.

Di fronte all'impossibilità di un'analisi diretta della sostanza contenuta nelle ampole, non resta che affidarsi a ipotesi interpretative e cercare, eventualmente, di riprodurre una sostanza che si comporti esattamente come il presunto sangue miracoloso. È quanto è stato fatto da tre ricercatori del CICAP, (Comitato Italiano per il Controllo delle Affermazioni sul Paranormale) che hanno pubblicato i risultati della loro ricerca sull'autorevole rivista scientifica *Nature*⁵. Gli autori ipotizzano che alla base del presunto miracolo possa esserci una ben nota proprietà chimico-fisica chiamata *tissotropia* (o *tixotropia*). Le sostanze che presentano questa proprietà, se vengono sottoposte a sollecitazioni meccaniche, possono aumentare la loro fluidità e, in certi casi, possono passare da uno stato pastoso, quasi solido, allo stato liquido. La sostanza più comune che presenta questa singolare proprietà è sicuramente la salsa ketchup. Se il contenitore è lasciato fermo la salsa ha un aspetto semisolido. Quando invece il contenitore viene agitato, la salsa diventa fluida al punto di fuoriuscire facilmente. La tissotropia è pure utilizzata nella preparazione di particolari vernici che "non colano". Infatti, finché esse vengono spennellate sono fluide, quando si cessa la spennellazione solidificano evitando in tal modo di colare.

Gli autori dell'articolo di *Nature* sono riusciti a riprodurre, con tecniche molto semplici, una sostanza che come aspetto, colore e comportamento riproduce esattamente il sangue di S.Gennaro. Va osservato che durante la funzione officiata dall'arcivescovo di Napoli, la teca contenente il sangue viene ripetutamente manipolata con diversi capovolgimenti finalizzati a controllare la liquefazione del sangue. Queste sollecitazioni meccaniche indurrebbero la fluidificazione del contenuto, esattamente come succede per la sostanza prodotta in laboratorio dai tre ricercatori del CICAP.

Dal punto di vista chimico la sostanza prodotta dai tre ricercatori è una sospensione colloidale di idrossido ferrico in acqua con ioni sodio e cloro. La sua preparazione è piuttosto semplice e richiede l'uso di sostanze facilmente reperibili: carbonato di calcio, sale comune, acqua e cloruro ferrico. È un fatto piuttosto significativo che quest'ultimo composto si trovi abbondantemente sul Vesuvio, sotto forma di un minerale chiamato "molisite". Tutti e quattro i componenti potevano quindi benissimo essere disponibili a qualche alchimista medievale che, con le tecniche dell'epoca, avrebbe potuto preparare la singolare sostanza tissotropica. La sospensione colloidale di idrossido ferrico presenta inoltre una colorazione perfettamente uguale a quella del presunto sangue del martire, senza bisogno di aggiungere alcun colorante. La presenza del ferro, infine, consentirebbe di interpretare i risultati ottenuti dall'analisi spettroscopica. Infatti, la presunta emoglobina sarebbe stata identificata proprio grazie ai picchi di assorbimento del ferro e la sospensione di idrossido di ferro presenta spettri molto simili a quelli registrati nelle analisi del 1902 e del 1989 sulla reliquia del santo napoletano.

Come già detto l'ultima parola sul presunto miracolo potrebbe essere pronunciata solamente analizzando il contenuto dell'ampolla. Con le tecniche odierne è senz'altro possibile condurre questa analisi senza danneggiare minimamente la reliquia. Non si capisce proprio come mai le autorità ecclesiastiche non lo consentano. Fare luce sul presunto miracolo servirebbe, infatti, non solo agli scettici, ma anche agli stessi credenti e alla stessa Chiesa cattolica che, almeno ufficialmente, si mostra sempre estremamente cauta prima di avvallare un presunto miracolo.

In un qualunque laboratorio scolastico è piuttosto semplice preparare una sostanza tissotropica di sicuro effetto. Il materiale occorrente è il seguente: cloruro ferrico esaidrato ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), carbonato di calcio (CaCO_3), cloruro di sodio (NaCl), acqua distillata e un tubo da dialisi. Quest'ultimo è un tubo di cellophane, disponibile in diversi diametri, che si può tagliare della lunghezza desiderata. In alternativa al tubo da dialisi si possono utilizzare dei budelli animali, reperibili presso una macelleria (vanno benissimo quelli utilizzati per gli insaccati). La membrana da dialisi permette la purificazione di una miscela di particelle colloidali e di sali disciolti perché solo gli ioni dei sali disciolti passeranno attraverso i suoi pori, mentre le particelle colloidali no.

Occorre sciogliere 25 grammi di $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 mL di acqua distillata, ottenendo una soluzione color arancio. Si aggiungano quindi 10 g di CaCO_3 agitando in continuazione. Si otterrà una sospensione marrone scuro a causa della presenza di $\text{FeO}(\text{OH})$ colloidale. Tale sospensione dovrà essere sottoposta a dialisi per eliminare il cloruro ferrico che non ha reagito e il cloruro di calcio formatosi. Per fare questo la sospensione deve essere introdotta in uno spezzone di circa 30 cm di tubo da dialisi, preventivamente bagnato e chiuso a una estremità con un nodo. Lo spezzone di tubo deve essere riempito fino a metà con la so-

La scienza e i misteri

sospensione e deve essere immerso in acqua distillata, appendendolo a un sostegno, in modo tale che il livello della sospensione coincida con quello dell'acqua distillata. Il tutto deve essere lasciato a riposo per circa 24 ore, cambiando tre o quattro volte l'acqua distillata, fino a quando non sarà più gialla. Il livello interno al tubo aumenterà a causa dell'osmosi e occorrerà prestare attenzione affinché non trabocchi. Alla fine si otterrà un volume di sospensione circa doppio rispetto a quello iniziale. Tale sospensione, per ottenere risultati più efficaci, deve in genere essere concentrata. La concentrazione finale in FeO(OH) dovrebbero essere tra il 5 e il 10%. Per controllare la concentrazione si può prelevare un campione di sospensione, portarlo a secco a 110° C e pesare il residuo.

In genere si ottengono buoni risultati portando il volume della sospensione a circa 100 mL, pari a quello iniziale prima della dialisi.

Una certa quantità di sospensione va ora versata in una bottiglietta di vetro rotonda, possibilmente schiacciata, con un volume di circa 50 mL (vanno bene le bottigliette da liquore mignon). Aggiungere una piccola quantità di cloruro di sodio (una punta di spatola) e agitare bene. Lasciare riposare la sospensione per circa 2 ore evitando assolutamente di muoverla. Se dopo tale tempo la sospensione non è ancora gelatinizzata, aggiungere altro sale e ripetere il controllo. Il gel ottenuto dopo il riposo tornerà allo stato liquido dopo agitazione, o in seguito piccole scosse. Lasciandolo nuovamente riposare, tornerà allo stato solido. (Se la sospensione è molto concentrata o se si aggiunge troppo sale, il sol tissotropico solidificherà velocemente e sarà difficile liquefarlo per agitazione. Se invece è troppo diluita o se si aggiunge meno sale, il sol impiegherà più tempo a gelatinizzare. È consigliabile quindi procedere per tentativi fino a raggiungere il risultato ottimale).

Altro sangue miracoloso

Quello di S. Gennaro non è l'unico sangue al quale si attribuiscono proprietà miracolose. Altri santi, S. Pantaleone (Ravello, provincia di Avellino) e S. Lorenzo (Amaseno, provincia di Frosinone), condividono con S. Gennaro l'insolito privilegio di possedere sangue che periodicamente passa dallo stato solido a quello liquido. In questi casi la liquefazione avviene anche in assenza di sollecitazioni meccaniche, quindi l'ipotesi tissotropica deve essere scartata. Tuttavia è significativo che entrambi i miracoli della liquefazione del sangue di S. Pantaleone e di S. Lorenzo avvengano in piena estate (il 27 luglio il primo, il 10 agosto il secondo) e che già qualche giorno prima delle date canoniche sia stata osservata la liquefazione. In questi casi l'ipotesi più plausibile è che si tratti di sostanze a bassa temperatura di fusione e che le temperature estive siano la causa dei "prodigiosi" eventi. L'ipotesi è suffragata da uno studio che il Dott. Garlaschelli del CICAP ha potuto compiere sulla reliquia del sangue di S. Lorenzo nel 1996⁶. È stato effettivamente verificato che ciò che determina la fusione della sostanza è proprio la temperatura. Presumibilmente quindi ciò che viene ritenuto sangue dei due santi è una miscela di grassi e/o cere con l'aggiunta di una sostanza colorante.

Altri miracoli ...ematici

Oltre alla chimica anche il progresso delle conoscenze biologiche ha permesso di interpretare diversi fenomeni apparentemente miracolosi e un tempo inspiegabili. Un caso particolarmente interessante riguarda il cosiddetto "miracolo di Bolsena".

Nel 1263 un prete boemo diretto a Roma si fermò per celebrare la messa nella chiesa di Santa Cristina a Bolsena. Si narra che il sacerdote nutrisse qualche dubbio sul dogma della transustanziazione. Durante la funzione, tuttavia, aprendo il tabernacolo trovò le ostie insanguinate. Addirittura il marmo dell'altare e la veste del sacerdote vennero macchiate dal liquido rosso (le reliquie sono tuttora esistenti nella cattedrale di Orvieto). Anche se i particolari della vicenda non sono perfettamente provati dal punto di vista storico, indubbiamente qualcosa di insolito accadde. Nel 1324 papa Urbano IV emanò la bolla *Transiturus de hoc mundo*, nella quale si istituiva una festività in memoria dell'evento. Inoltre sembra abbastanza certo che l'episodio indusse lo stesso papa ad accelerare l'istituzione del *Corpus Domini*, quale solenne festività per tutta la Chiesa.

Nel 1994 un articolo pubblicato sull'*American Society of Microbiology News*⁷, propone un'interessante interpretazione dell'evento miracoloso. L'autrice Johanna C. Cullen, ipotizza che responsabile dell'insolito sanguinamento delle ostie sia stato un particolare microorganismo, identificato fin dall'Ottocento, chiamato *Serratia Marcescens*, in memoria del fisico fiorentino del settecento Serrati. Questo microorganismo ha la caratteristica di vivere e riprodursi su substrati ricchi di amido. Durante il suo ciclo vitale produce un pigmento fortemente colorato in rosso e, giunto a maturazione, si decompone originando una massa fluida. Il ciclo vitale del microorganismo è favorito da condizioni di caldo umido. Tutto ciò concorda perfettamente con quello che si sa relativamente al miracolo di Bolsena. Inoltre sono storicamente documentati molti altri episodi simili: macchie rossastre sono comparse ripetutamente su pagnotte, polenta e altri cibi contenenti amido. È chiaro che l'ultima parola relativamente al presunto miracolo si potrebbe pronunciare soltanto dopo un'analisi microbiologica delle reliquie. Tale analisi non è però mai stata consentita dalle autorità ecclesiastiche.

Mummificazioni

Un fenomeno che ha da sempre suscitato meraviglia e stupore è il ritrovamento di cadaveri che, a distanza di molti anni dalla morte, si presentavano perfettamente conservati, senza che l'uomo fosse intervenuto artificialmente per contrastare la decomposizione⁸. Questi ritrovamenti sono spesso stati dichiarati miracolosi all'interno di varie confessioni religiose, soprattutto se il cadavere apparteneva a un individuo che, in vita, si era particolarmente distinto per atteggiamenti vir-

tuosi e aderenza alla confessione religiosa professata. L'elenco delle reliquie "miracolose" è particolarmente lungo, soprattutto nell'ambito della religione cattolica che ha da sempre manifestato una particolare devozione per questo genere di reperti. Uno dei primi casi storicamente noti riguarda il corpo di santa Cecilia che venne martirizzata nel 177 d.C. La teca in cui venne rinchiuso il cadavere venne riaperta nel 1599 e il corpo apparve perfettamente intatto e, a detta di qualcuno, profumava di fiori. Un altro caso di perfetta conservazione è quello di santa Caterina da Genova, il cui cadavere venne ritrovato intatto nonostante fosse conservato all'interno di una cassa putrida e ammuffita. Un caso ancor più singolare è quello di sant'Antonio da Padova. Quando il corpo venne esumato lo si trovò completamente polverizzato, ma sul fondo della bara venne ritrovata la lingua perfettamente intatta e ancora morbida e rosa (la cosa curiosa è che da quel giorno sant'Antonio venne considerato un grande oratore, nonostante non vi sia alcun elemento storico che testimoni questa sua virtù). Occorre tuttavia osservare che in alcuni casi il corpo, ritrovato intatto a una prima esumazione, subì successivamente una più o meno rapida decomposizione. Un esempio celebre è quello di santa Bernadette Soubirous, la pastorella che sosteneva di aver visto la Madonna a Lourdes. La prima esumazione, avvenuta nel 1909 e quindi dopo trent'anni dalla morte, trovò il corpo ben conservato. In quell'occasione venne lavato e rivestito. Dopo altri dieci anni, a una successiva esumazione, il corpo mostrò però i primi segni di decomposizione, tant'è che si dovettero prendere provvedimenti per preservarlo.

Il verificarsi di una decomposizione tardiva in seguito a una prima esumazione fornisce buoni elementi interpretativi del fenomeno. È, infatti, ragionevole pensare che la conservazione del cadavere avvenga grazie al verificarsi casuale di particolari condizioni fisiche, chimiche e microbiologiche che ne arresta i processi di decomposizione, indipendentemente dal livello di santità dell'individuo cui il corpo appartiene (a questo proposito vale la pena notare che sono stati ritrovati cadaveri ben conservati anche di individui che, in vita, non si sono certamente distinti per virtù e santità). Tutto sommato il fenomeno della mummificazione è più comune di quanto si pensi ed è ben compreso nei suoi aspetti generali. Si tratta in pratica di un processo di disidratazione, durante il quale i tessuti organici perdono acqua senza che si verifichino decomposizioni. Molti fattori possono favorire questo processo: l'alta temperatura, la bassa umidità e una buona ventilazione sono sicuramente condizioni favorevoli. Inoltre conta molto anche il rapporto massa/superficie del corpo. Infine il processo avviene più facilmente se è presente una modesta quantità di microorganismi. Tutti i corpi ben conservati, infatti, erano stati inumati in casse o urne evitando rigorosamente il contatto con il terreno che, come è noto, è ricco di microorganismi che facilitano i processi decompositivi. Anche le famose mummie egiziane devono la loro straordinaria conservazione soprattutto al particolare clima caldo e secco che caratterizza l'Egitto, anche se i trattamenti cui i cadaveri venivano sottoposti ne limitavano indubbiamente la decomposizione.

Il profumo di fiori che avrebbe accompagnato l'esumazione di alcuni cadaveri, infine, può trovare sicuramente una spiegazione nell'uso di balsami e profumi usati al momento della tumulazione.

Ectoplasmi

Si narra spesso che durante le sedute spiritiche, in seguito all'invocazione del medium, gli spiriti dei defunti si manifestino attraverso le cosiddette materializzazioni ectoplasmatiche. In molti casi documentati tali materializzazioni altro non erano che pezzi di garza o tulle opportunamente illuminati e fatti apparire al momento opportuno da complici del medium. In altri casi tuttavia gli ectoplasmi emanavano una luce propria. Strane luminescenze sono talvolta apparse anche direttamente sulle mani del medium. È il caso ad esempio del medium italiano Roberto Setti (1930-1984) che operava nell'ambito del Cerchio Firenze.

In questi casi, anche se purtroppo non è mai stato possibile svolgere indagini dirette, si possono formulare possibili interpretazioni e ancora una volta la chimica può fornire validi contributi.

Produrre luminescenze per via chimica è una cosa possibile e ben nota da tempo. L'esempio naturale più conosciuto è quello relativo alle lucciole. Questi insetti, il cui nome scientifico è *Lamyris noctiluca*, sono dei veri e propri laboratori chimici in cui avvengono complesse reazioni che producono luce. Il meccanismo è oramai ben conosciuto. Una sostanza dal pittoresco nome di *luciferina*, per effetto di un coenzima chiamato *luciferasi*, subisce particolari reazioni di ossidoriduzione che liberano energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche, la cui frequenza cade nella regione del visibile. Oltre alle lucciole anche altri organismi viventi possiedono proprietà analoghe. Ad esempio: il dinoflagellato marino *Nocticula miliaris*, la scifomedusa *Pelagia noctiluca* e alcune varietà di vermi terrestri.

I chimici conoscono numerose reazioni che producono luce⁹. Il fenomeno, chiamato *chemiluminescenza*, è oramai ben compreso in tutti i suoi aspetti e, come noto, esiste una particolare disciplina chiamata *fotochimica* che studia le relazioni tra luce e reazioni chimiche. È possibile riprodurre in laboratorio reazioni chimiche simili a quelle delle lucciole. Ad esempio, una sostanza chiamata *luminolo* (5-ammino-1,2,3,4-tetraidrotalazin-1,4-dione) può essere facilmente ossidato in ambiente basico con acqua ossigenata, ottenendo in tal modo l'emissione di una bella luce azzurrina. Molto più facilmente ci si può procurare una di quelle lampade di emergenza, commercializzate con diversi nomi (ne esistono anche alcune molto piccole usate dai pescatori per evidenziare i galleggianti e facilmente reperibili nei negozi di articoli per pesca). Tali lampade sono costituite da un contenitore in cui i reagenti sono mantenuti separati

da un setto divisorio. Nel momento in cui il setto viene spezzato, i due reagenti vengono a contatto e la reazione che si origina emette luce. Con le dovute precauzioni si può anche procedere all'apertura di una di queste lampade in modo da recuperare i singoli reagenti. Unendo i due reagenti in un qualsiasi contenitore, si attiverà la straordinaria reazione luminescente.

Nel caso del citato medium Roberto Setti è stata anche formulata un'altra ipotesi¹⁰. Una soluzione in toluene di fosforo bianco, opportunamente strofinata tra le mani, produce vapori debolmente luminosi con emissione di un caratteristico odore agliaceo. Una dimostrazione di questo tipo svolta di fronte a testimoni che avevano assistito alla performance di Setti decenni prima ha confermato la plausibilità di tale ipotesi.

L'olio e il malocchio

Il termine "malocchio" significa letteralmente "occhio che getta il male" con riferimento al potere attribuito a certi individui, di provocare malefici con il semplice sguardo. La credenza nel malocchio è una delle tante superstizioni che sopravvivono ancora oggi in certe aree culturali e che rivestono interesse esclusivamente dal punto di vista antropologico¹¹. Nelle zone dove tale credenza è ancora diffusa esistono individui (perlopiù donne anziane) che sostengono di poter diagnosticare l'eventuale presenza del malocchio in un individuo attraverso una curiosa procedura, che presenta un certo interesse dal punto di vista fisico. Una goccia d'olio viene lasciata cadere in un piatto contenente acqua. A seconda che la goccia d'olio resti a galla nel piatto o apparentemente scompaia se ne traggono conclusioni circa l'eventuale presenza del malocchio (sull'interpretazione del risultato non c'è tuttavia unanimità).

Per cercare di comprendere meglio ciò che succede si può fare un esperimento. Si prendano due piatti fondi uguali, si lavino accuratamente con detersivo e si risciacquino con acqua calda. Su uno dei due piatti si passi quindi un batuffolo di cotone leggermente imbevuto d'olio. Si introduca una uguale quantità d'acqua nei due piatti. Si lasci quindi cadere una goccia d'olio da uguale altezza nell'acqua dei due piatti. In quello che è stato preventivamente unto con il batuffolo di cotone, la goccia d'olio rimarrà localizzata in una zona molto ristretta. Viceversa in quello accuratamente sgrassato la goccia sembrerà sparire. In realtà la goccia d'olio non sparisce, ma si spande sulla superficie dell'acqua in un sottilissimo strato che possiamo considerare con buona approssimazione monomolecolare (guardando contro luce la superficie è possibile vedere la chiazza d'olio). La differenza di comportamento nei due piatti è interpretabile in termini di tensione superficiale, modificata dalla presenza di tracce d'olio nel piatto trattato con il batuffolo di cotone.

Coloro che basano la "diagnosi" del malocchio sulla caduta di una goccia d'olio in un piatto si affidano quindi, se in buona fede, al caso. L'esito, infatti, dipende dal modo più o meno accurato con cui il piatto è stato lavato.

Conclusioni

Quelli illustrati nel presente articolo sono solo alcuni esempi di fenomeni, ritenuti da molti misteriosi, che all'occhio della scienza appaiono invece perfettamente interpretabili in un quadro naturalistico coerente con le conoscenze che abbiamo relativamente alla realtà. Purtroppo la tendenza al pensiero magico, animistico e sovranaturalistico è ancora molto diffusa nella nostra società, nonostante lo straordinario sviluppo delle conoscenze scientifiche.

L'educazione scientifica, al di là degli aspetti puramente contenutistici, dovrebbe sforzarsi di promuovere una cultura razionale e un senso critico che abitui i giovani ad accettare certe affermazioni solamente se ci sono validi motivi per farlo. Questo non significa naturalmente soffocare le istanze metafisiche che possono benissimo essere compatibili con una mentalità scientifica e razionale. Significa solamente abituare le giovani menti a tenere ben distinti gli ambiti empirici da quelli metafisici. La confusione tra i due ambiti infatti non può che creare un rigurgito di oscurantismo e superstizione da cui la scienza, la metafisica e l'intera società non possono che ricevere danni.

Note:

- 1) S. Fuso, "Tra provette e medium. Il ruolo dei chimici nelle indagini sul presunto paranormale", *La chimica nella scuola*, 2007, **1**, 8;
- 2) Si veda ad esempio: M. Straniero, *Indagine su S. Gennaro*, Bompiani, Milano 1991;
- 3) G. Sperindeo, *Il miracolo di S. Gennaro*, D'Auria, Napoli 1903;
- 4) F. D'Onofrio, P.L. Baima Bollone, M. Cannas, *Atti del convegno nel VI centenario della prima notizia della liquefazione del sangue (1389-1989)*, Napoli, 16 dicembre 1898, Torre del Greco (Napoli) 1990;
- 5) L. Garlaschelli, F. Ramaccini, S. Della Sala. "Working bloody miracles", *Nature*, 1991, **353**, 507. Si veda anche: L. Garlaschelli, "La chimica dei miracoli", *Micromega*, 1999, **1**, 95;
- 6) L. Garlaschelli, "La chimica dei miracoli", op.cit.;
- 7) J.C. Cullen, "The miracle of Bolsena", *American Society of Microbiology News*, 1994, **60**, 187;
- 8) Sull'argomento si può vedere: J. C. Cruz, *The incorruptibles: a study of the incorruption of the bodies of various catholic saints and beati*, Rockford, Illinois, Tan Books, 1995. Si veda inoltre: J. Nickell, *Looking for a miracle: weeping icons, relics, stigmata, visions and healing cures*, Prometheus Books, Buffalo 1993;
- 9) Si veda: B.Z. Shakhshiri, *Chemical demonstration. A handbook for teachers of chemistry*, University of Wisconsin, Madison Londra 1983;
- 10) L. Garlaschelli, "Indagine su Roberto Setti", *Scienza & Paranormale*, 1995, **7**, 12;
- 11) Si veda: A.M. Di Nola, *Lo specchio e l'olio. Le superstizioni degli italiani*, Laterza, Roma-Bari 1993.

***SHOULD'VE*, LA NUOVA OPERA TEATRALE DI ROALD HOFFMANN**

L'etica pone dei limiti alla libertà di ricerca degli scienziati e alla creatività degli artisti?

LIBERATO CARDELLINI

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università Politecnica delle Marche
libero@univpm.it

Etica e responsabilità sociale non sono argomenti facili da discutere. Tuttavia, più la comunità scientifica approfondisce le sue conoscenze, più queste questioni diventano centrali. E il palco è ciò che Roald Hoffmann usa per esplorare le dimensioni etiche della scienza nella sua ultima opera teatrale *Should've*. L'opera è un mistero, un sapiente miscuglio (cos'altro ci si poteva aspettare da un chimico?) di personaggi appartenenti a generazioni diverse e con differente background, che si trovano ad affrontare questioni del passato e del presente riguardanti la scienza, l'arte e la vita. Lo spettacolo inizia con un suicidio fuori scena che rimescola la vita dei personaggi coinvolti e lascia numerose domande senza risposta. Nel dipanarsi della storia vengono toccati vari aspetti della responsabilità sociale e portati alla ribalta dilemmi e conflitti.

Gli ingredienti della rappresentazione sono adeguati e riproducono il dramma con un'ottima mescolanza delle umane debolezze e dei dubbi che certamente darà origine ad un dibattito. Un sommario e il testo completo del dramma si possono trovare nel sito web di Hoffmann [1]; recentemente è anche stata pubblicata la traduzione italiana [2]. L'opera teatrale è stata messa in scena a Torino, durante il Congresso mondiale IUPAC (4-12 agosto 2007) a cui è seguito un dibattito sull'etica nella scienza. Tutti possiamo riflettere e gustare questo breve viaggio nella "Terra di Hoffmann tra Chimica, Poesia e Filosofia" (citazione da [1]).

Liberato Cardellini (LC): Friedrich Wertheim, un chimico che ha inventato la sintesi della sassotonina, si è suicidato. Siamo forse responsabili per il cattivo uso delle molecole che creiamo?

Roald Hoffmann (RH): Prima di rispondere, lasciami fare un commento ovvio: una commedia con tutti i personaggi che riflettono le opinioni dell'autore è priva di valore. O per metterla in un altro modo: nei "Sei personaggi in cerca d'autore" [3], quale dei sei rivela il modo di pensare di Pirandello? Così i personaggi nella commedia differiscono nella loro risposta alla tua domanda. Ma forse mi stai chiedendo la mia opinione personale circa la responsabilità sociale degli scienziati. Ecco ciò che penso (da: *The Same and Not the Same* [4]):

Non ci sono molecole cattive, ci sono solo esseri umani malvagi. La talidomide è molto dannosa nel primo trimestre di gravidanza, ma è utile nel trattamento delle infiammazioni associate alla lebbra. Studi recenti affermano che la talidomide può inibire la replicazione dell'HIV-1 (il virus che causa l'AIDS). L'ossido di azoto, NO, è un inquinante dell'aria ma anche un neurotrasmettitore assolutamente naturale. L'ozono nella stratosfera svolge (per noi) una funzione essenziale; un suo strato sottile assorbe gran parte delle radiazioni ultraviolette pericolose. Al livello del mare la stessa identica molecola è un cattivo attore dello smog fotochimico, l'inquinamento atmosferico causato principalmente dal tubo di scappamento delle automobili. L'ozono distrugge i pneumatici delle auto (sottile vendetta), la vita delle piante e i nostri tessuti.

Le molecole sono molecole. I chimici e gli ingegneri ne fanno di nuove e trasformano quelle vecchie. Altri ancora nella catena dell'economia le vendono e tutti noi le vogliamo e le usiamo. Ciascuno di noi ha un ruolo nell'uso e nell'abuso delle sostanze chimiche. Ed ecco il mio punto di vista rispetto alla nostra responsabilità sociale verso gli altri esseri umani.

Vedo gli scienziati come attori in una tragedia classica. Essi (noi) sono condannati dalla loro natura a creare. Non esiste la maniera di evitare di indagare su ciò che è in noi o attorno a noi. Non possiamo chiudere gli occhi davanti alla creazione o alla scoperta. Se tu non sintetizzi quella molecola, lo farà qualcun altro. Allo stesso tempo credo che gli scienziati hanno la grandissima responsabilità di riflettere sugli usi della loro creazione, persino sugli abusi che altri possono fare. E devono fare tutto ciò che è loro possibile per rendere pubblici sia i pericoli che gli abusi. Se non lo faccio io, chi lo farà? Anche a rischio di perdere il lavoro, di venir umiliati, essi devono vivere con le conseguenze delle

Should've

proprie azioni. E questo ne fa attori tragici, non eroi comici né li pone su un piedestallo. Ed è questa responsabilità verso l'umanità che li rende umani.

LC: In un modo o in un altro, tutti i personaggi di "Should've" sono colpevoli. Se giudichiamo colpevoli sia il persecutore che la vittima, non commettiamo forse un'ingiustizia verso quest'ultima?

RH: Sono convinto che è ingiusto giudicare entrambi colpevoli. E questo, incidentalmente, è l'errore morale di "Copenaghen" di Frayn, rappresentare un Bohr altrettanto colpevole, se non di più, di Heisenberg. Colpa forse non è la parola giusta per i miei personaggi. Penso che tutti hanno delle debolezze, che sono svelate dallo svolgersi della trama. Questa è la condizione di noi esseri umani.

LC: Più di Stefan, Julia riflette i tuoi punti di vista. Quanto avete in comune voi due?

RH: Ci sono certamente differenze, sia di sesso che di professione. Ma entrambi cerchiamo posizioni mediane e diamo loro valore. (si veda lo scritto riportato nel box e trasmesso alla radio – *QUESTO IO CREDO*). Cerchiamo di evitare le lotte, ma quando ci veniamo trascinati agiamo di conseguenza.

LC: Nella commedia viene sollevata la questione della libertà di ricerca. È forse necessario un codice di condotta? Senza limitazioni etiche, non potrebbe succedere che gli esperimenti fatti nel Blocco 41 di Birkenau e nel Blocco 10 di Auschwitz vengano ripetuti?

RH: Sì, credo che un codice etico sia necessario per tutti gli scienziati (nella commedia viene sostenuto, tra l'altro, che anche gli artisti sono portati a credere al sofisma romantico che tutto ciò che essi fanno sia giusto). Gli scienziati non nascono con saldi principi etici, né la scienza è eticamente neutrale. Corsi di etica, o meglio ancora gruppi di discussione su casi realmente avvenuti, devono far parte della formazione per tutti gli scienziati – penso – e le discussioni devono continuare per tutta la vita. Anzi, sosterrai una tesi ancor più forte, con la quale molti dei miei colleghi non sarebbero d'accordo: alcune ricerche non dovrebbero essere fatte.

LC: L'opera riguarda l'etica e la condotta morale, che obbligano a dare giudizi. Come giudica il comportamento del famoso chimico ebreo tedesco Fritz Haber, responsabile dello sviluppo di agenti per la guerra chimica? E, se posso chiedere, come differisce il suo giudizio da quello del famoso fisico ebreo tedesco Albert Einstein che ha chiesto di sviluppare la bomba atomica?

RH: Haber è stato ingenuo, secondo me, a pensare che la guerra chimica sarebbe stata un catalizzatore per il cambiamento, e in quel periodo della sua vita, l'ingenuità e l'arroganza lo hanno condotto a una decisione terribilmente sbagliata. Credo in un'etica che nasca dal dialogo tra le persone, non in regole prescrittive. Così il sostegno di Einstein per le armi nucleari, nella sua lettera a Roosevelt, può essere giustificato come atto di autodifesa davanti all'aggressione e all'immoralità della Germania nazista.

LC: Dopo aver costruito la bomba atomica, Robert Oppenheimer ha detto: "I fisici hanno conosciuto il peccato". [5] Anche i chimici hanno conosciuto il peccato? La tua commedia è un modo di cercare l'espiazione per i peccati attribuiti a noi chimici?

RH: I chimici e i fisici mettono nelle mani di tutti strumenti di grande beneficio, ma anche di potenziale distruzione. Coloro che ne possono abusare, o, come nel caso della bomba atomica costruirla a fin di bene, si ritrovano attori in una tragedia greca. Ci sono momenti dove questo diventa manifesto, come ha notato Oppenheimer. In chimica abbiamo conosciuto il peccato quando i soldati di Fritz Haber hanno aperto una tanica di cloro sul fronte occidentale. No, l'opera teatrale non è un'espiazione. Invece è, tra le altre cose, un tentativo di farci vedere gli estremi (del punto di vista di Katie, di suo padre), i ragionamenti condivisibili e forse la tragedia potenziale che cova sotto ad essi. Per come la vedo io, non penso di essere ancora riuscito a mostrare queste cose nel personaggio di Katie; devo continuare a lavorarci su. Desidero che la gente esca dalla rappresentazione senza alcuna risposta riguardo a cosa fare, ma con il sentimento che questo – la responsabilità sociale degli scienziati – è un argomento su cui vale la pena di tormentarsi.

LC: Katie dice: "Senza la mia scienza non sono niente". Gli scienziati sono forse differenti dai dottori o dai meccanici? Perché per noi è facile credere (o nutrire la falsa speranza) che la scienza ci darà l'immortalità?

RH: Domanda interessante ... Quando Katie pronuncia questa frase, è quasi un'affermazione disperata; lei (come molti altri dediti alla scienza) definisce se stessa e il proprio valore di essere umano in termini della sua professione. Ma molte cose fanno di noi ciò che siamo – i genitori, i figli, gli amici, il bene (e il male) che abbiamo fatto. Ci si chiede: da dove viene la spinta per cercare di fare grande arte o scienza? Forse è per lasciare dietro di noi qualcosa in più di ciò che l'entropia dispone. Forse è un desiderio inconscio di sconfiggere la mortalità. In ciò che faccio cerco di divertirmi. E di comprendere.

QUESTO IO CREDO (Roald Hoffmann)

Io credo che nel punto medio stia la tensione, che il punto intermedio sia interessante. Potrebbe non essere ciò che il mondo vuole, e ancor meno ciò che i giornalisti vogliono. “È l’uragano peggiore di cui tu abbia avuto esperienza?” Opinioni forti, estremi fanno notizia. E ... per il narratore, l’estremo è il porticciolo in cui riparasi. Dove l’acqua è calma, dove la schiena è al sicuro contro un muro.

Perché allora preferisco l’ansioso punto di mezzo? Perché sono fatto così e forse perché sono un chimico.

Son fatto così: nato nel 1937 nel Sud Est della Polonia, ora in Ucraina. La nostra felice famiglia ebrea venne intrappolata nella distruttiva macchina anti-semitica nazista. Morirono in molti, mio padre, tre dei quattro nonni e così via. Mia madre e io sopravvivemmo, nascosti per gli ultimi quindici mesi della guerra da un affabile insegnante ucraino, Mikola Dyuk. Ho di recente appreso che il Ministro degli Esteri polacco, Adam Daniel Rotfeld, viveva sotto una falsa identità nel

**Roald Hoffmann**

(Per cortesia di: Creative Eye-mages Photography)

monastero cattolico greco di quel piccolo villaggio, andava a scuola proprio nello stesso edificio in cui ero nascosto. Probabilmente l’ho visto quando giocavo all’esterno.

Triste a dirsi, la maggior parte della popolazione ucraina in quella regione si comportò male in quei tempi terribili. Aiutò i nazisti ad ucciderci. E tuttavia, e tuttavia, alcuni ci salvarono, mettendo in serio pericolo le loro vite.

Non riuscii a formularlo allora, ma lo sapevo, semplicemente lo sapevo, dalla nostra esperienza – che la gente non era solamente buona o cattiva. C’era il potenziale per entrambi.

Col tempo giungemmo in America e divenni un chimico. La chimica tratta delle sostanze e delle loro trasformazioni, è una scienza di mezzo per molte ragioni. Non i quark, non le galassie, la cosa intermedia sono le molecole, bilanciate tra varie polarità. Una è il loro danno e beneficio, un’altra è il loro essere pure/impure, naturali/innaturali, oggetti classici o quantici, separate o unite.

Consideriamo la morfina. Chiunque abbia subito un’operazione ne conosce i vantaggi. Ed è anche una droga mortale. Consideriamo l’ozono. In alta quota, forma uno strato che ci protegge dalle dannose radiazioni ultraviolette (del nostro sole che dà la vita). Al livello del mare, è prodotto come smog fotochimico, che consuma gomme e polmoni. Eppure è la stessa molecola.

Un’idea fondamentale in chimica è l’equilibrio. Che non significa star fermi e tranquilli. La chimica riguarda il cambiamento, $A + B$ che diventano $C + D$, ed il tornar indietro. All’equilibrio c’è un po’ di A e B, un po’ di C e D, tutto **sembra** tranquillo, ma il punto medio è dinamico, pronto al cambiamento. Si vuole che la reazione vada in una direzione, o nell’altra? Possiamo turbare quell’equilibrio.

Il punto medio non è statico, né lo è l’equilibrio psicologico o chimico. Ha il potenziale, io ce l’ho, tutti noi l’abbiamo, di andare da una parte o da un’altra.

E questo mi piace. Sì, voglio anche stabilità. Ma credo che le posizioni estreme – tutti reagenti, tutti prodotti, tutte persone A cattive, tutte persone B buone, niente tasse, tasse rovinose – sono impraticabili, innaturali, noiose, il rifugio di chi non vuole mai cambiare. Il mondo non è semplice, eppure sa Dio quanto le propagande politiche (di qualsiasi parte) cercano di farlo sembrare tale. Mi piace la tensione del punto medio e sono grato a un mondo che mi offre il potenziale per il cambiamento.

La trama dell'opera

Come *Should've* apre la scena, Friedrich Wertheim, un chimico di origine tedesca si è suicidato, prendendosi la colpa per l'uso da parte di terroristi di una neurotossina di sua invenzione. Le circostanze e le cause di questa morte turbano profondamente le vite di tre persone – la figlia Katie (anche lei una scienziata, una biologa molecolare, ma con idee molto differenti sulla responsabilità sociale degli scienziati), il fidanzato di Katie, Stefan (un artista concettuale), e Julia, la seconda moglie ormai estraniata di Wertheim.

In 26 scene molto dinamiche, le vite di questa gente sono spezzate dal suicidio. Il motivo dell'azione di Wertheim non è così semplice come sembra; emerge una storia che riguarda la sopravvivenza dei suoi genitori nella Germania nazista. Un'opera che solleva il tema della responsabilità sociale degli scienziati e degli artisti, *Should've* riguarda anche la vita di tre persone che tentano di resistere alla capacità trasformatrice della morte. Ma sono incapaci di farlo, separati come sono dalle memorie e dal passato che emerge dalla morte. Alla fine, le conseguenze sviluppano relazioni differenti tra i tre.

Prodotta dal The King's University College, *Should've* è diretta da Stephen Heatley dell'University of British Columbia e progettata da Daniel vanHeyst of The King's. Gli attori professionisti Robert Clinton, Maralyn Ryan, e Michele Brown provengono da Edmonton.

L'intervista nella sua forma originale è stata pubblicata sul numero di maggio di *Chemistry International* (<http://www.iupac.org/publications/ci/>).

Ringraziamenti

Ringrazio Richard N. Zare della Stanford University per i consigli e i suggerimenti che mi ha dato per migliorare le domande dell'intervista e per l'assistenza durante l'intervista.

Bibliografia

1. www.roaldhoffmann.com
2. Hoffmann R. *Se si può, si deve?*, Di Renzo Editore, Roma, 2007.
3. L. Pirandello, *Six Characters in Search of an Author*, Translated by Stephen Mulrine, Nick Hern Books: London, 2003.
4. R. Hoffmann, *The Same and Not the Same*, Columbia University Press, New York, 1995.
5. P. Goodchild, *J. Robert Oppenheimer; Shatterer of Worlds*, Fromm International Publishing Corporation, New York, 1985, p. 174.

Liberato Cardellini è membro del Committee on Chemistry and Education della IUPAC.

Roald Hoffmann (rh34@cornell.edu) è il Frank H. T. Rhodes Professor of Humane Letters alla Cornell University, ed ha ricevuto il premio Nobel per la Chimica nel 1981 (condiviso con Kenichi Fukui).

La scomparsa dei quattro elementi

RAFFAELLA SELIGARDI

CIS – Dipartimento di Filosofia , Università di Bologna
raffaella.seligardi@comune.re.it

La teoria dei quattro elementi (più uno, chiamato, appunto, Quinta essenza, o etere), al pari di altre teorie esplicative originatesi in ambito greco classico e raffinate in ambito greco ellenistico (come ad esempio la teoria cosmologica geocentrica), ha esercitato una presa salda sull'intelletto umano, dimostrandosi dura a morire e versatile nell'adattarsi alle difficoltà. Analogamente al percorso della dottrina geocentrica, anche la teoria dei quattro elementi non fu eliminata di colpo; ciascuno dei suoi singoli elementi subì varie modificazioni nel corso del tempo, fino a diventare lentamente qualcosa di diverso o addirittura di inesistente. Ma se la rinuncia definitiva ai quattro elementi da parte di molti scienziati dovrà attendere l'inizio del XIX secolo, un elemento, il più sfuggente, sarà eliminato solo all'inizio del secolo successivo. Infatti, è molto più facile dimostrare che qualcosa esiste, che dimostrare che qualcosa non esiste, e più questo qualcosa è sottile ed impalpabile, più la dimostrazione della sua inesistenza diventa complicata.

1. Le origini

Com'è noto, la prima formulazione della teoria dei quattro elementi è attribuita ad Empedocle di Agrigento (492 a.C. – ca. 430 a.C.):

[...] e in mezzo porterò questo tema degli elementi non generati,
il fuoco e l'acqua e la terra e l'immenso culmine dell'aria,
che mai non hanno inizio né termine alcuno,
e l'astio rovinoso, da una parte, e la concordia conciliatrice.
Di qui tutte le cose che furono e saranno, e le cose che sono:
<gli uomini e le fiere ed i pesci ed i virgulti>;
perché, quanto esisteva prima, anche sussiste sempre; né mai per causa di uno solo
di entrambi, il tempo infinito resterà deserto. [...]
E un'altra cosa ti dirò, che non esiste generazione per nessuno
di tutti i mortali, né un termine di morte che li distrugge;
esiste solo mescolanza di elementi e separazione di elementi
mischiati, ma questo gli uomini lo chiamano generazione.
[...] Così non finiscono mai questi elementi che si permutano di continuo,
a volte concorrendo tutti quanti nell'uno per la concordia,
a volte poi dalla disfida dell'astio per vie distinte trasportato. [...]

(DK 31 B 17, cit. in AA.VV., pp. 85-86)

In questo celebre frammento, tratto dal poema *Sulla Natura* di Empedocle, sono contenute sia la teoria dei quattro elementi sia il principio di conservazione della materia, che con successivi perfezionamenti e modificazioni diventeranno per molti secoli i fondamenti della chimica. Gli elementi empedoclei sono eterni, indistruttibili, immutabili, e vengono da lui chiamati radici (*rhizomata*). Inoltre, Empedocle individua anche due forze cosmiche responsabili della mescolanza e della separazione degli elementi: una aggregatrice, o attrattiva, la concordia (*Philia*), e una disgregatrice o repulsiva, la contesa (*Neikos*). Gli elementi di Empedocle, ovviamente, così come le due forze sopra delineate, non hanno nulla a che fare con ciò che attiene alla chimica odierna; ma, *mutatis mutandis*, diventeranno importantissimi per gli sviluppi successivi della scienza.

I quattro elementi si ritrovano anche nella dottrina cosmologica di Platone (428-347 a.C.), così come egli la delinea del *Timeo*. Nel tentativo di determinare la struttura matematico-geometrica dell'universo, Platone attribuisce a ciascuno dei quattro elementi la struttura di un solido geometrico regolare: il tetraedro al fuoco, l'ottaedro all'aria, l'icosaedro all'acqua, il cubo alla terra. Resta il dodecaedro da abbinare all'etere, al quale lo stesso Empedocle aveva accennato¹; ma Platone considera questo ultimo (e nuovo) elemento ancora solo come la parte più pura dell'aria. Intuitivamente, è facile capire le ragioni di questi abbinamenti: il tetraedro ha solo quattro facce, quindi è "leggero";

¹ "Noi conosciamo la terra con la terra, l'acqua con l'acqua, l'etere divino con l'etere, il fuoco distruttore col fuoco, l'amore con l'amore e l'odio funesto con l'odio." (DK B 109)

La scomparsa dei quattro elementi

inoltre ha la forma di una piramide regolare, con il vertice che punta sempre verso l'alto: chi meglio del fuoco può corrispondere a queste caratteristiche? Il cubo, è vero, ha solo sei facce, ma la sua figura è pesante e massiccia come lo è la terra. Il dodecaedro, il solido regolare in eccedenza, ha facce pentagonali; a differenza degli altri, che hanno facce triangolari o immediatamente scomponibili in triangoli (il cubo), rappresenta un grado di complessità più elevato, nell'ambito della aritmo-geometria platonica basata sui triangoli. Questo, assieme al fatto che i solidi regolari siano cinque e siano abbinabili agli elementi, facilita l'accettazione di un quinto elemento, più puro e più divino degli altri.

Il passo definitivo per far entrare la quinta essenza nel novero degli elementi fondamentali viene compiuto nella *Fisica* da Aristotele (384/3-322/1 a.C.), che contemporaneamente, però, istituisce una rigida separazione tra questo elemento e gli altri quattro: la separazione cosmologica tra mondo celeste e mondo sublunare. L'etere non si mescola con gli altri quattro elementi ed occupa tutto lo spazio compreso tra la sfera della Luna e quella delle Stelle Fisse, costituendo l'unica materia di cui sono fatti tutti i corpi celesti, mentre i restanti quattro elementi si trovano solo sulla Terra, in perenne rimescolamento. C'è una differenza fondamentale rispetto ad Empedocle: per quest'ultimo esistevano le due forze cosmiche responsabili del divenire, mentre per Aristotele ogni elemento ha in sé la ragione del suo movimento. Si tratta della celebre teoria dei luoghi naturali: ogni elemento ha la tendenza a muoversi verso il suo luogo naturale, cioè a disporsi secondo il maggiore o minore peso. Così, la terra avrà la tendenza a disporsi al centro dell'universo (che, lo ricordiamo, è sferico, chiuso, e finito), mentre l'acqua si disporrà sopra la terra, l'aria sopra l'acqua, il fuoco sopra l'aria, e infine l'etere avvolgerà tutto quanto, coerentemente con la dottrina cosmologica geocentrica.

Da un punto di vista fisico-chimico, questa dottrina riesce a spiegare svariati fenomeni. Facciamo un esempio: la combustione di un pezzo di legno. Il legno brucia perché contiene fuoco, e fa fumo perché contiene aria; entrambi, durante la combustione, si separano dal composto originario e sfuggono verso l'alto, per andare a disporsi nel loro luogo naturale, lasciando in basso solo la cenere (l'elemento terra).

La fisica di Aristotele è una dottrina non-quantitativa e non-corpuscolare, ma squisitamente qualitativa. Ad ogni elemento corrispondono precise qualità (l'acqua è fredda e umida, la terra è fredda e secca, l'aria è calda e umida, il fuoco è caldo e secco), e i mutamenti in queste qualità consentono ai quattro elementi di trasmutarsi gli uni negli altri. Il primo passo critico nei confronti di questa concezione verrà compiuto da Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), il quale nel 1770 dimostrerà sperimentalmente l'impossibilità di trasmutare l'acqua in terra, risultato confermato qualche anno dopo anche dal grande chimico italiano Felice Fontana (1730-1805).

Ma la vera forza della teoria dei quattro elementi, nella veste datale da Aristotele, fu proprio il suo essere basata su una combinatoria di pochi elementi e di poche qualità fondamentali. Non dimentichiamo, infatti, che accanto alla teoria qualitativa esisteva già in antichità una teoria alternativa della materia, quella atomistica o corpuscolare, che nel '600 conoscerà una nuova grande stagione (Seligardi, a). Ma questa teoria alternativa, quantitativa e meccanicistica, non rendeva ragione in maniera soddisfacente dei cambiamenti nelle qualità delle sostanze; gli atomi non si potevano vedere ma solo ipotizzare, e pertanto non si potevano contare o misurare per poter rendere ragione quantitativamente delle proprietà dei corpi. Si doveva fare un "atto di fede" per accettare che variazioni a livello microscopico potessero avere ripercussioni a livello macroscopico. Era invece molto più semplice attribuire a ciascun elemento determinate qualità e proprietà, che si potevano riscontrare quasi immediatamente nei corpi a livello macroscopico. La visione corpuscolare della materia, tipica del Seicento, assunse così un ruolo semplicemente strumentale per le varie filosofie chimiche. In particolare, fu proprio la scoperta della chimicità dell'aria (vedi più avanti) che segnò un ritorno ai quattro elementi di Aristotele, grazie al francese Guillaume François Rouelle (1703-1770) (Abbri, p. 44).

La chimica qualitativa di Aristotele si salderà così con la chimica dei principi dell'età moderna. Il medico svizzero Paracelso (1493-1541), nel suo tentativo di rompere definitivamente con le dottrine del passato, sostituì ai quattro elementi tre nuovi principi, i *tria prima* (Sale, Zolfo, Mercurio), ciascuno portatore di precise proprietà. In realtà, dopo di lui, i chimici conciliarono la teoria dei quattro elementi con quella dei *tria prima*, attraverso l'ingegnosa distinzione tra strumenti (passivi) ed elementi (attivi). In particolare, Nicolas Lémery (1645-1715) adottò cinque principi fondamentali costituenti la materia: flegma o acqua, spirito o mercurio, olio o zolfo, sale, terra (Tugnoli Pattaro, p. 36). Successivamente, Georg Ernst Stahl (1659-1734) considererà aria e fuoco solo come strumenti, mentre acqua, terra, sale e zolfo saranno gli elementi in senso proprio (Ciardi p. 42).

2. Terra

L'elemento terra scomparve dal dominio della chimica per frammentazione, nel senso che i chimici passarono dalla considerazione dell'esistenza di un'unica terra-elemento all'esistenza varie terre distinte, intese come modificazioni dell'elemento originario. Questo processo portò alla dissoluzione del concetto di terra elementare, perché la moltiplicazione degli enti conduce inevitabilmente a diminuire la loro importanza e il loro significato.

Nella seconda metà del XVII secolo Johann Joachim Becher (1635-1682) distinse l'elemento terra in tre specie: la terra vitrescibile (impropriamente detta sale), principio di diafanità, petrosità e friabilità; la terra pingue (impropriamente detta zolfo), principio di infiammabilità, deflagrazione, untuosità, acidità, colore; la terra fluida (impropriamente detta mercurio), principio di volatilità, opacità, malleabilità (Tugnoli Pattaro, p. 65). Ovviamente, que-

ste tre terre non erano isolabili allo stato puro, analogamente a quanto avveniva per i quattro elementi o per i *tria prima*. Tuttavia, in base alle proprietà conferite da ciascuna di queste terre si potevano spiegare le varie caratteristiche dei corpi composti.

Il vero problema dell'elemento terra, però, provenne dalla mineralogia e in parte dalla metallurgia. I chimici tedeschi e svedesi del XVIII secolo, infatti, avevano a disposizione ricche quantità di minerali da analizzare, grazie ai giacimenti presenti nei loro paesi di origine. Attraverso numerose e ripetute analisi, personaggi come Johan Gottschalk Wallerius, Johann Heinrich Pott, Andreas Sigismund Marggraaf, Axel Frederik Cronstedt e altri cercarono di classificare le produzioni del regno minerale secondo criteri chimici empirici, più che filosofici. Queste classificazioni prevedevano la distinzione tra pietre, sali, terre, metalli, ecc. Nel 1782 lo svedese Tobern Bergman, nel suo libro *Sciagraphia regni mineralis*, individuò definitivamente cinque terre primitive, cioè non riducibili le une alle altre: terra pesante, calce, magnesia, argilla, terra silicea. Allo stesso risultato pervenne anche il chimico di origine irlandese Richard Kirwan nei suoi *Elements of mineralogy* del 1784. (Abbri, pp. 55-62)

Secondo la tradizione aristotelica, i metalli erano considerati composti da acqua e aria, mentre i minerali erano composti da terra e fuoco (Ciardi, p. 14). Ma già Georg Agricola (1494-1555) nel suo *De re metallica* (1556) aveva assegnato definitivamente i metalli al regno minerale assieme alle pietre, alle terre, ai "succhi solidificati", alle rocce e ai composti come i minerali metallici (Cardone, p. 196). Quando ai sette metalli della tradizione astrologica e alchemica (oro, argento, rame, stagno, zinco, piombo e mercurio), che si credeva possibile tramutare gli uni negli altri grazie alla pietra filosofale, cominciarono ad aggiungersi altri nuovi metalli scoperti in particolare nel '700 (platino, 1736; nichel, 1751; tungsteno, 1783, ecc.), fu chiaro che ciascuno di essi aveva caratteristiche proprie e non era riconducibile a, o trasformabile in, altri metalli. I metalli cominciarono a costituire una classe a sé stante di sostanze con proprietà chimiche simili ma anche con precise differenze tra loro. Concomitantemente con il declino dell'alchimia, nel XVIII secolo fu sempre più difficile giustificare l'esistenza di svariati metalli con la credenza nella possibilità della loro trasmutazione gli uni negli altri. Allo stesso modo, le cinque terre primitive avevano frammentato l'unicità dell'elemento terra. Questa divenne quindi una parola vuota, una macro-categoria all'interno della quale rientravano le terre, i metalli e i sali, nonché altri corpi solidi non classificabili nelle categorie precedenti, come il fosforo, lo zolfo, il diamante e il carbone.

3. Aria

Considerata da Stahl una sostanza passiva e priva di proprietà chimiche, cioè uno strumento, l'aria riacquistò il suo *status* di elemento nel 1727, quando Stephen Hales (1677-1761) scoprì che essa aveva la capacità di "fissarsi" nei corpi, in particolare nei vegetali. Hales non indagò più a fondo le proprietà chimiche dell'aria, ma la sua scoperta diede il via ad una serie impressionante di ricerche, svolte da tutti i chimici nel corso del '700. Si apriva infatti un territorio inesplorato, perché la chimicità dell'aria richiedeva da un lato la reinterpretazione di tutti gli esperimenti relativi alle reazioni che ne richiedevano la presenza, e dall'altro l'ideazione di nuovi esperimenti relativi a campi inesplorati come la respirazione o altri processi fisiologici. E così Joseph Black nel 1756, studiando il carbonato di magnesio, scoprì l'aria fissa (CO₂); Henry Cavendish si occupò dell'aria che si liberava versando acidi sui metalli e scoprì l'idrogeno (1766), mentre Daniel Rutherford trovò l'azoto studiando la respirazione (1772). Rimestando i fondali paludosi Alessandro Volta scoprì il metano (1776); studiando la calcinazione del mercurio, Joseph Priestley (1733-1804), Antoine Laurent Lavoisier e Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) scoprirono l'ossigeno più o meno indipendentemente intorno al 1774. In particolare, Priestley e Scheele furono i due più grandi scopritori e studiosi di "arie", aggiungendo al loro *carnet* vari gas composti.

Analogamente a quanto accadde per l'elemento terra, all'inizio i vari chimici e fisici "pneumatici" interpretarono la natura di tutte queste nuove arie come modificazioni dell'elemento fondamentale aria; pertanto, teoricamente, era possibile tramutare i vari gas gli uni negli altri. Tuttavia fu presto chiaro che la cosa poteva avvenire solo in alcuni casi (ad esempio, con addizione di flogisto (vedi più avanti) si poteva passare da O₂ a CO₂), ma non in altri (era impossibile ad esempio trasformare l'ossigeno in idrogeno). Anche per questo elemento si prospettava la frammentazione interna subita quasi nello stesso periodo dall'elemento terra.

4. Acqua

A differenza degli altri elementi, solo per l'acqua si ha una data precisa per la sua scomparsa, almeno dal punto di vista sperimentale: il 1783. In questo anno Cavendish fece detonare assieme idrogeno e ossigeno e ottenne acqua. Questo tipo di combustione era già stato compiuto da Volta nel 1777, ma l'italiano aveva interpretato l'umidità formatasi dopo la detonazione come un residuo della reazione, cioè come un edotto, e non come un suo prodotto. Nel linguaggio dell'epoca, un edotto è una sostanza che è già presente nei reagenti, ma non si manifesta; mentre un prodotto è una sostanza che *si forma* a partire dai reagenti durante una reazione chimica.

Anche Cavendish negò che l'acqua fosse un composto, e considerò invece come composti l'idrogeno e l'ossigeno, così come moltissimi altri fisici e chimici a lui contemporanei. L'interpretazione più plausibile di questa re-

La scomparsa dei quattro elementi

azione, che fu anche quella più generalmente accettata, con qualche variante, era che l'idrogeno (chiamato allora aria infiammabile) fosse acqua unita al flogisto (vedi più avanti), mentre l'ossigeno (chiamato allora aria deflogisticata) fosse acqua priva di flogisto, ma unita al fluido del calore. In questo modo si spiegavano sia le differenze tra i due gas che il risultato della loro reazione, e soprattutto, si manteneva l'acqua allo stato di sostanza semplice. Schematicamente:

idrogeno = acqua + flogisto

ossigeno = acqua + fluido del calore

fiamma = flogisto + fluido del calore

idrogeno + ossigeno = (acqua + acqua) + (flogisto + fluido del calore)

Chi invece non ebbe nessun problema ad accettare la natura composta dell'acqua, e a dimostrarla sia per analisi che per sintesi fu Antoine Laurent Lavoisier, che già aveva abbandonato la credenza nell'esistenza del flogisto. Secondo il chimico francese:

gas ossigeno = ossigeno + fluido calorico (e forse luce)

gas idrogeno = idrogeno + fluido calorico

gas idrogeno + gas ossigeno = acqua + fluido calorico (e forse luce)

Nonostante gli esperimenti rigorosi e precisi di Lavoisier, la natura composta dell'acqua non venne accettata definitivamente che al volgere del XVIII secolo. La cosa più difficile da ammettere, per molti chimici suoi contemporanei, era che dalla reazione tra due sostanze gassose semplici scaturisse una sostanza liquida composta dalle due. Relativamente ai cambiamenti di stato di queste sostanze, infatti, era molto più semplice accettare l'inverso, perché si avevano secoli di dati sperimentali a disposizione: tutti sapevano che l'acqua, grazie all'intervento del fuoco, era capace di tramutarsi in aria (vapore acqueo).

Nel caso dell'acqua non si trattava quindi più di svuotare un elemento del suo significato attraverso la moltiplicazione delle sue varianti. Per quanto riguarda gli elementi terra, aria e fuoco, infatti, anche le varianti mantenevano comunque alcune delle caratteristiche dell'elemento di partenza, in particolare lo stato solido per le terre, e lo stato aeriforme per i gas. Nel caso dell'acqua, invece, veniva conservato solamente lo stato liquido della materia, ma si perdeva l'elemento fondamentale stesso al quale questo stato faceva riferimento, cioè il supporto materiale elementare di questo stato. Nella chimica dei principi propria del Settecento, questo era inaccettabile.

5. Fuoco

Anche il fuoco, come l'aria, era tradizionalmente considerato uno strumento più che un elemento chimico; ma anche il fuoco assunse, grazie a Stahl, la capacità di fissarsi nei corpi. Questo fuoco fissato prese il nome di flogisto, e divenne un principio fondamentale della chimica del XVIII secolo. Pur esistendo varie teorie del flogisto, tutte quante riconoscevano in questa sostanza il principio di infiammabilità. Combustione, calcinazione (ossidazione), riduzione, respirazione comportavano la fissazione o la liberazione di flogisto, che si manifestava nelle reazioni come calore o come fiamma: ad esempio, i corpi bruciavano perché contenevano flogisto, che si liberava durante la combustione, e smettevano di bruciare quando tutto il flogisto se ne era andato. Com'è noto, il problema più spinoso riguardava l'aumento di peso dei metalli una volta calcinati. Secondo la teoria stahliana, i metalli, calcinandosi, perdevano flogisto; ma com'era possibile che le calci metalliche aumentassero di peso, se perdevano la materia di cui era fatto il flogisto? Ancora una volta fu Lavoisier, attraverso esperimenti sistematici ed una rigorosa elaborazione teorica, a concludere che il flogisto non esisteva e che l'aumento di peso delle calci metalliche era dovuto alla fissazione dell'ossigeno nei metalli.

Tuttavia, l'elemento fuoco continuò a restare un elemento chimico trovando una nuova configurazione. Nel Settecento, infatti, anche l'elemento fuoco venne frammentato nelle sue varie modificazioni: non solo il calore e la fiamma, ma anche la luce e l'elettricità, erano considerati fluidi imponderabili, modificazioni appunto dell'elemento fuoco, e quindi sostanze capaci di combinarsi chimicamente ai corpi. Inoltre, anche lo stesso Lavoisier ammetteva che il fuoco poteva esistere comunque come calorico, cioè il fluido responsabile della sensazione di calore.

Ma l'elemento fuoco era ormai arrivato alla fine della sua esistenza: accanto alla teoria "fluidistica" di Lavoisier, esisteva infatti anche quella, sostenuta dal suo collega e collaboratore Pierre Simon de Laplace (1749-1827), che considerava il calore come effetto del moto delle particelle dei corpi. Fu solo nei primi anni del XIX secolo, che questa teoria si affermò definitivamente, e anche gli altri fluidi imponderabili, modificazioni dell'elemento fuoco, cominciarono ad essere eliminati dal numero degli elementi chimici.

6. Etere

Sfuggente e sottile, questo elemento non venne considerato importante dai chimici, anche perché tradizionalmente riempiva gli spazi celesti e non quelli terrestri.

Come già detto, il XVII secolo fu l'epoca d'oro dei filosofi corpuscolaristi. In particolare, secondo Cartesio (1596-1650), esisteva un solo tipo di materia, che a seconda della sua sottigliezza o grossolanità, assumeva nomi diversi. La materia sottile o etere, che consisteva di particelle di fuoco unite a particelle di aria, assicurava l'assenza di spazi vuoti nell'universo e quindi "la trasmissione di qualsiasi azione all'insieme dei corpi" (Lojacono, p. 45); in particolare, il peso era l'effetto della forza che l'etere esercitava su di essi (Mamiani, p. 36). Isaac Newton (1642/43-1727) criticò e poi rifiutò questa visione cartesiana dell'etere, pervenendo alla sua interpretazione della natura della gravità come forza direttamente proporzionale alla massa dei corpi. Tuttavia, Newton continuò a considerare l'etere come un mezzo con il quale la luce interagiva producendo i fenomeni di interferenza e di diffrazione (Guicciardini, p. 87). Quindi doveva essere estremamente rarefatto e molto elastico, perché in caso contrario avrebbe impedito il moto dei corpi celesti e contraddetto i risultati ottenuti da Newton sulla gravità.

Se l'etere non fu considerato propriamente come un elemento dai chimici, divenne quindi utile per i fisici dopo Newton, che dovevano sviluppare ulteriormente la teoria dell'azione a distanza della gravità, e la propagazione della luce. Al pari degli altri elementi, l'etere condivise il destino di venire manipolato e modificato *ad hoc* per soddisfare gli scopi necessari alle teorie fisiche. Così, con i successivi studi sulla natura della luce, l'etere dovette diventare qualcosa di quasi rigido e immobile per consentire la propagazione delle onde luminose: "In una rassegna fatta da Stokes nel 1862 emergeva che in quarant'anni di ricerche sul problema erano stati analizzati almeno dodici modelli diversi di etere luminifero" (Peruzzi, p. 70).

Non si tratta più, quindi, di moltiplicazione degli enti, ma di moltiplicazioni di modelli interpretativi relativi ad uno stesso ente. Ma un modello fisico-matematico resta pur sempre qualcosa di teorico. Questo, assieme alla natura sfuggente e contraddittoria dell'etere, così come al suo collocamento negli ampi e lontani spazi interstellari, probabilmente ritardò la ricerca di una conferma sperimentale della sua effettiva esistenza. Solo nel 1897 il famoso esperimento di Albert Michelson e Edward Morley non rilevò nessun "vento d'etere" che avrebbe dovuto essere segno del passaggio della Terra attraverso questo particolare mezzo. (Bergia, pp. 10-12). Finalmente, nel 1905 Albert Einstein eliminò definitivamente la necessità dell'etere per la fisica e per la natura.

7. Conclusione

L'espulsione dei quattro (o cinque) elementi dal numero delle sostanze semplici esistenti richiese, come si è visto, circa duecento anni: un lasso di tempo molto lungo, proprio perché la tradizione aveva origini antichissime e profondamente radicate nelle visioni del mondo dei vari filosofi naturali.

La prima lista di sostanze semplici pubblicata da Lavoisier, Guyton de Morveau, Berthollet e Fourcroy nel 1787 ne comprendeva 55, ma già due anni dopo il loro numero era sceso a 33. Questo portò qualche scienziato a sostenere che, visto che il numero delle sostanze credute semplici si andava riducendo, esso probabilmente sarebbe sceso ancora, riconducendosi alle tradizionali tre o quattro. Questa affermazione si fondava sulla definizione stessa di sostanza chimica semplice fornita da Lavoisier:

La Chimie marche donc vers son but & vers sa perfection, en divisant, subdivisant, & resubdivisant encore, & nous ignorons quel sera le terme de ses succès. Nous ne pouvons donc pas assurer que ce que nous regardons comme simple aujourd'hui le soit en effet: tout ce que nous pouvons dire, c'est que telle substance est le terme actuel auquel arrive l'analyse chimique, & qu'elle ne peut plus se subdiviser au-delà dans l'état actuel de nos connoissances²
(Lavoisier, p. 194)

In base a questa definizione, era legittimo supporre che ciò che si considerava semplice al presente avrebbe potuto rivelarsi composto in futuro, grazie ai miglioramenti delle tecniche e degli strumenti analitici, e quindi lasciava aperta la possibilità di ridurre ulteriormente il numero degli elementi.

D'altronde, lo stesso Lavoisier aveva operato una distinzione concettuale tra "substances simples qui appartiennent aux trois règnes & qu'on peut regarder comme les éléments des corps"³ (Lavoisier, p. 192) e sostanze semplici in generale: le prime formavano una classe a parte, costituita da luce, calorico, ossigeno, azoto e idrogeno; esse erano tutte fluide e ciascuna era anche portatrice di una ben specifica proprietà (Guerlac, p. 82). Pur abbandonando la teoria dei quattro elementi, dunque, è chiaro che Lavoisier era comunque inserito pienamente nel contesto a lui contemporaneo della chimica dei principi, che comportava una visione del mondo permeato da fluidi imponderabili, responsabili delle proprietà dei corpi a cui si univano.

2 "La Chimica procede dunque verso la sua meta e la sua perfezione, dividendo, suddividendo, e risuddividendo ancora, e noi ignoriamo quale sarà il termine del suo successo. Noi dunque non possiamo assicurare che ciò che riteniamo come semplice oggi lo sia effettivamente: tutto ciò che possiamo dire, è che la tale sostanza è il termine attuale al quale arriva l'analisi chimica, e che essa non si può suddividere ulteriormente allo stato attuale delle nostre conoscenze."

3 "Sostanze semplici che appartengono ai tre regni e che si possono considerare come gli elementi dei corpi".

Ancora a cavallo tra Sette e Ottocento molti manuali di chimica, compresi i testi universitari, trattavano le varie singole sostanze secondo lo schema dei quattro elementi. Così, laddove un tempo si trattava del fuoco, si parlava di flogisto, calorico, luce, combustione; nella trattazione dell'aria si descrivevano i vari tipi di gas, riservando idrogeno e ossigeno alla trattazione dell'acqua; nella trattazione della terra si descrivevano le terre semplici. Dopodiché seguiva la trattazione dei corpi misti (sali, acidi, ecc) (Seligardi, b). Ma con la scomparsa dei quattro elementi dalla chimica anche la struttura dei libri di testo cominciò a cambiare (Bertomeu et al.). Un modello e un antecedente in questo senso è rappresentato, ancora una volta, dal *Traité élémentaire de chimie* (1789) di Lavoisier, che è innovativo anche a livello della sua impostazione. Si apre infatti con la trattazione dei fluidi aeriformi, della combustione e della formazione degli acidi, il che significa trattare in dettaglio dell'ossigeno e del calorico, in base alle loro varie combinazioni e indipendentemente dalle loro origini tradizionali.

Lentamente, anche la classificazione delle sostanze, non più legata ai quattro elementi, cambiò, e spesso, nel corso del XIX secolo, ma si dovette aspettare la tavola periodica di Mendeleev per avere una sistemazione definitiva degli elementi, che, non più quattro o cinque o trentatré, continuano ad essere scoperti (o meglio, fabbricati) ancora oggi.

Tuttavia, in tempi recenti qualcuno ha sostenuto che si potrebbero intendere i quattro elementi come i quattro stati della materia: solido-terra, liquido-acqua, gassoso-aria, plasmatico-fuoco. Un ulteriore segno del fascino che questa teoria ancora esercita sull'intelletto umano?

Bibliografia

- AA.VV., *Alla scoperta della filosofia*, vol. 1°: *Filosofia antica. Storia e testi*, Firenze: Sansoni, 2004
- ABBRI, FERDINANDO, *Le terre, l'acqua, le arie. La rivoluzione chimica del '700*, Bologna: Il Mulino, 1984
- BERETTA, MARCO, *Lavoisier: la rivoluzione chimica* (Collana *I Grandi della Scienza*, Anno I, n° 3), Milano: Le Scienze, maggio 1998
- BERETTA, MARCO, *The enlightenment of matter. The definition of chemistry from Agricola to Lavoisier*, Canton (MA): Watson (Science History Publ.), 1993
- BERGIA, SILVIO, *Einstein: quanti e relatività, una svolta nella fisica teorica* (Collana *I Grandi della Scienza*, Anno I, n° 6), Milano: Le Scienze, dicembre 1998
- BERTOMEU SANCHEZ, JOSÉ RAMON; GARCIA BELMAR, ANTONIO; BENSUADE VINCENT, BERNADETTE, "Looking for an order of things: Textbooks and chemical classifications in Nineteenth Century France", in *Ambix*, vol. 49, n° 3, 2002, pp. 227-250
- CARDONE, FRANCESCO, *Acqua aria terra e fuoco. Storia della Chimica dagli albori a Lavoisier*, Reggio Calabria: Baruffa, 1999
- CIARDI, MARCO, *Breve storia delle teorie della materia*, Roma: Carocci, 2003
- GUICCIARDINI, NICCOLÒ, *Newton: un filosofo della natura e il sistema del mondo* (Collana *I Grandi della Scienza*, Anno I, n° 2), Milano: Le Scienze, aprile 1998
- GUERLAC, HENRY, *Lavoisier, Antoine Laurent*, in Gillispie, Charles C. (a cura di), *Dictionary of Scientific Biography*, New York: Scribner's, 1970-1978, vol. 8, pp. 66-91
- LAVOISIER, ANTOINE LAURENT, *Traité élémentaire de chimie*, Parigi: Cuchet, 1789
- LOJACONO, ETTORE, *Cartesio: la spiegazione del mondo fra scienza e metafisica* (Collana *I Grandi della Scienza*, Anno III, n° 16), Milano: Le Scienze, ottobre 2000
- MAMIANI, MAURIZIO, *Introduzione a Newton*, Laterza: Roma-Bari, 1990
- PERUZZI, GIULIO, *Maxwell: dai campi elettromagnetici ai costituenti ultimi della materia* (Collana *I Grandi della Scienza*, Anno I, n° 5), Milano: Le Scienze, novembre 1998
- SELIGARDI, RAFFAELLA (a), "La filosofia corpuscolare e l'opera di Robert Boyle", in *CnS. La chimica nella scuola*, anno XXVII, n° 4, settembre-ottobre 2005, pp. 101-105
- SELIGARDI, RAFFAELLA (b), "Views of Chemistry and Chemical Theories: A Comparison between two University Textbooks in the Bolognese Context at the Beginning of the 19th Century", in *Science & Education*, vol. 15, n° 7, pp. 713-737
- TUGNOLI PATTARO, SANDRA, *La teoria del flogisto. Alle origini della rivoluzione chimica*, Bologna: CLUEB, 1983

LA SERIAZIONE ELETTROCHIMICA DEGLI ELEMENTI

FRANCESCO GIULIANO*

francesco.giulianolt@libero.it

Riassunto: questo intervento, basato sul metodo induttivo, propone un approccio alternativo allo studio della serie elettrochimica di alcuni elementi metallici. Questo tipo di insegnamento è stato proposto agli studenti di una seconda classe di un ITG, divisi in gruppi (secondo il metodo Cooperative Learning). La realizzazione qualitativa della serie elettrochimica di alcuni elementi metallici è stata eseguita sulla base dei risultati ottenuti sperimentalmente e riportati su di una tabella dagli studenti. L'analisi della tabella e la somministrazione di idonee domande hanno consentito loro in modo agevole l'apprendimento del processo che governa il fenomeno elettrochimico.

Abstract: this project, based on the inductive method, proposes an alternative approach in order to study the electrochemistry series of some metal elements. This type of teaching has already been proposed to students of Second Year Class at ITG (Technical High School), divided in groups (Cooperative Learning method). The quality realization of the electrochemistry series of some metal elements was made on the base of the results empirically obtained and written on a table by the students. From this analysis they discovered the law that is on the base of the electrochemistry process.

Scelta del metodo

Una classe seconda di un Istituto Tecnico per Geometri è stata suddivisa in sei gruppi di tre-quattro studenti ciascuno mediante un'indagine sociometrica** che ha permesso di costruire un opportuno sociogramma [1]. Ogni gruppo, denominato con il simbolo dell'elemento metallico assegnato: 1° gruppo: Al; 2° gruppo: Cu; 3° gruppo: Fe; 4° gruppo: Pb; 5° gruppo: Ag; 6° gruppo: Zn, ha lavorato secondo il metodo del Cooperative Learning [2], in cui il docente, come si evince dalla descrizione dell'esperienza, ha assunto "il ruolo di facilitatore, organizzatore e guida dell'apprendimento creando le condizioni di un apprendistato cognitivo" [3].

Dopo aver problematizzato il fenomeno da studiare e definito gli obiettivi più importanti, sia generali che specifici, sono state individuati, in seguito a una discussione in classe provocata dal docente, le conoscenze teoriche e sperimentali e i concetti preliminari relativi all'argomento di cui gli studenti devono essere in possesso per condurre la prova [4], [5].

La durata prevista dell'intervento è stata di tre ore complessive, comprensive di lezione frontale, di prova sperimentale, di compilazione della tabella sinottica, di discussione guidata per la compilazione delle tabelle e per le conclusioni.

Sono stati come di consueto predisposti gli strumenti e materiali previsti e le sostanze da utilizzare.

Ad ogni gruppo, inoltre, è stato assegnato il compito di preparare 500 mL di una soluzione 0,2M del sale corrispondente all'elemento assegnatogli, sono state date sette bacchette/lamine del metallo corrispondente al gruppo, è stato detto di prelevare 50 mL di ognuna delle sei soluzioni di sali 0,2M preparate, è stato detto di immergere ogni bacchetta o lamina in ognuna delle sette soluzioni già preparate e di osservare il fenomeno, è stato suggerito di annotare l'osservazione effettuata, dopo circa un quarto d'ora, nella casella della seguente tabella, corrispondente alla soluzione in cui è stato immerso il metallo X ad esso assegnato:

soluzione 0,2 M di	Elemento X(s)
Al ³⁺ (aq), (AlBr ₃ ·6H ₂ O)	
Cu ²⁺ (aq), (CuSO ₄ ·5H ₂ O)	
Fe ²⁺ (aq), (FeSO ₄ ·5H ₂ O)	
Pb ²⁺ (aq), [(Pb(NO ₃) ₂]	
Ag ⁺ (aq), (AgNO ₃)	
Zn ²⁺ (aq), (ZnSO ₄ ·7H ₂ O)	

* Già docente di Chimica presso ITG "A.Sani" di Latina e Supervisore SSIS-Lazio, ind. SN, Università Roma 3.

**L'indagine sociometrica si basa sull'analisi delle risposte date dagli studenti su domande tipo (intronò a 4) tali da non suscitare resistenze di carattere psicologico. Dall'analisi seguendo una procedura particolare derivano i diversi ruoli ricoperti dagli studenti della classe, basati sulla spontaneità dei rapporti interpersonali (ad es. individui isolati, trascurati, coppie, catene, popolari, leader, ecc.). Tali ruoli permettono di costituire gruppi coesi.

La seriazione elettrochimica degli elementi

Il gruppo che ha avuto maggior successo, nel senso che ha ottenuto più indizi, è stato quello denominato Al e che è stato rifornito soltanto di lamine di alluminio.

Il gruppo che, invece, non ha potuto fare nessuna osservazione significativa è stato quello denominato Ag e che è stato rifornito di oggetti raccolti dagli studenti medesimi (monetine, medagliette, catenine, segnalibro, ecc.) di argento.

Tutti gli altri gruppi si sono posti in posizioni intermedie tra i gruppi indicati con i suddetti metalli, Al e Ag.

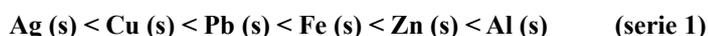
In definitiva sono state preparate complessivamente 36 soluzioni in altrettanti becher; ogni gruppo, infatti, aveva rispettivamente 6 soluzioni delle specie ioniche indicate nella colonna della tabella assegnatagli, ed ha riportato i risultati ottenuti nella seguente **tabella sinottica**:

soluzione acquosa 0,2 M di	Al(s)	Cu(s)	Fe(s)	Pb(s)	Ag(s)	Zn(s)
Al ³⁺ (aq)	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio
Cu ²⁺ (aq)	Formazione di... solido nero → rosso (Cu)	Nessuno indizio	Formazione di... solido nero → rosso (Cu)	Formazione di... solido nero → rosso (Cu)	Nessuno indizio	Formazione di... solido nero → rosso (Cu)
Fe ²⁺ (aq)	“solido nero (Fe)	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	“solido nero (Fe)
Pb ²⁺ (aq)	” solido nero (Pb)	Nessuno indizio	” solido nero (Pb)	” solido nero (Pb)	Nessuno indizio	“solido nero (Pb)
Ag ⁺ (aq)	“solido grigio → nero (Ag)	“solido grigio → nero (Ag); la soluzione si colora in celeste	“solido grigio → nero (Ag)	“solido grigio → nero (Ag)	Nessuno indizio	“solido grigio → nero (Ag)
Zn ²⁺ (aq)	“ solido grigio (Zn)	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio

Tenendo conto della tabella sinottica, gli studenti di ogni gruppo alla domanda:

- “Quale metallo non ha dato alcun indizio?”, hanno facilmente risposto “Ag”;
- “Quale metallo ha dato il maggior numero di indizi?”, hanno facilmente risposto “Al”;
- “Quale metallo ha reagito con la soluzione contenente lo ione ad esso corrispondente?”, hanno risposto “nessuno”;
- “Quale metallo è il meno reattivo?”, hanno facilmente risposto “Ag”;
- “Quale metallo è il più reattivo?”, hanno facilmente risposto “Al”;
- “Sulla base delle risposte date, sapreste costruire, usando il segno < (minore), la serie di tutti i metalli utilizzati, a partire dall’argento (meno reattivo), secondo l’ordine crescente del numero di reazioni date da ciascun elemento, via via fino ad arrivare all’alluminio (più reattivo) che ha dato il maggior numero di reazioni?” Risposta: Ag < Cu < Pb < Fe < Zn < Al

Sulla base di quest’ultima risposta è stata ricavata da tutti i gruppi la seguente serie:



Sono state, quindi, poste le seguenti domande:

- “ Sulla base della serie 1 quale metallo ha minor tendenza ad ossidarsi (ovvero a essere corrosivo)?”, risposta “Ag”.
- “ ... e quale metallo manifesta maggior tendenza ad ossidarsi”, risposta “Al”.

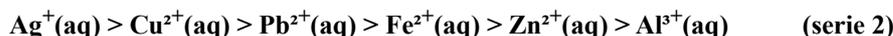
Prendendo, poi, in considerazione le soluzioni ioniche, invece, è risultato che gli studenti alla domanda:

- “Quale soluzione ha dato il maggior numero di indizi?”, hanno risposto “la soluzione di Ag⁺(aq)”;
- “Quale soluzione ha dato il minor numero di indizi?”, hanno risposto “la soluzione di Al³⁺(aq)”;
- “Quale soluzione ha reagito con il metallo ad esso corrispondente?”, hanno risposto “nessuna”;
- “Quale soluzione è risultata più reattiva?”, hanno risposto “la soluzione di Ag⁺(aq)”;

- “Quale soluzione è risultata meno reattiva?”, hanno risposto “la soluzione di $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ ”;
- “Sapreste costruire, usando il segno $>$ (maggiore), la serie di tutte le specie ioniche considerate, a partire dalla soluzione di argento $\text{Ag}^+(\text{aq})$ (più reattiva), che ha dato il maggior numero di reazioni, via via fino ad arrivare alla soluzione di alluminio $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ (meno reattiva)?”

Risposta: $\text{Ag}^+(\text{aq}) > \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) > \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) > \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) > \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) > \text{Al}^{3+}(\text{aq})$.

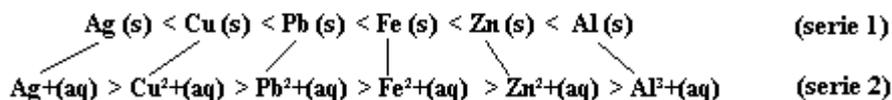
Sulla base di quest'ultima risposta è stata ricavata da tutti i gruppi la seguente serie:



Sono state, quindi, somministrate le seguenti domande:

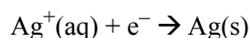
- “Sulla base della serie 2 quale specie ionica ha maggior tendenza a ridursi?”, risposta “ $\text{Ag}^+(\text{aq})$ ”;
- “... e quale specie ionica ha minor tendenza a ridursi?”, risposta “ $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ ”.

Dato che lo ione positivo (o catione) è un atomo che ha perduto uno o più dei suoi elettroni, confrontando le due serie (1) e (2):

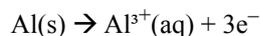


gli studenti hanno notato, innanzitutto, che le due serie mostravano una similitudine nel susseguirsi dei simboli, accoppiando al metallo la rispettiva specie ionica senza tener conto dei segni $<$ e $>$, e poi, dalla discussione collettiva, sono pervenuti alle seguenti conclusioni:

- tra tutte le specie ioniche considerate, quella che ha manifestato maggiore tendenza ad acquistare elettroni è stato lo ione $\text{Ag}^+(\text{aq})$ che, in tal modo, si è trasformato in atomo di Ag venendo a contatto con uno dei metalli i cui ioni lo seguono nella **serie 2**; lo ione $\text{Ag}^+(\text{aq})$ ha subito la semireazione di riduzione acquistando dunque un elettrone da una delle specie atomiche della **serie 1**:



- ogni specie ionica in soluzione, che nella **serie 2** occupa una determinata posizione, ha manifestato tendenza ad acquistare elettroni dal metallo della **serie 1** corrispondente alla specie ionica che la segue nella **serie 2**;
- ogni metallo, che nella **serie 1** occupa una data posizione, ha manifestato, viceversa, tendenza a cedere elettroni alla specie ionica della **serie 2** corrispondente al metallo che lo precede nella **serie 1**;
- tra tutte le specie atomiche quella più reattiva è stata quella dell'Al con la maggior tendenza a perdere elettroni trasformandosi in $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$, venendo a contatto con qualunque specie ionica della **serie 2** corrispondente ai metalli che lo precedono nella **serie 1**:



Somministrando quindi le seguenti due tabelle, compilate dal docente soltanto nella prima colonna a sinistra e nella prima riga in alto, gli studenti le hanno completate in questo modo sulla base delle suddette considerazioni:

La soluzione di ioni	reagisce con	trasformandosi in	e producendo
$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$\text{Cu(s)}, \text{Pb(s)}, \text{Fe(s)}, \text{Zn(s)}, \text{Al(s)}$	Ag(s)	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}), \text{Pb}^{2+}(\text{aq}), \text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{Zn}^{2+}(\text{aq}), \text{Al}^{3+}(\text{aq})$
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Pb(s)}, \text{Fe(s)}, \text{Zn(s)}, \text{Al(s)}$	Cu(s)	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}), \text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{Zn}^{2+}(\text{aq}), \text{Al}^{3+}(\text{aq})$
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Fe(s)}, \text{Zn(s)}, \text{Al(s)}$	Pb(s)	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{Zn}^{2+}(\text{aq}), \text{Al}^{3+}(\text{aq})$
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Zn(s)}, \text{Al(s)}$	Fe(s)	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}), \text{Al}^{3+}(\text{aq})$
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	Al(s)	Zn(s)	$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$
$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$	-	-	-

La seriazione elettrochimica degli elementi

L'elemento	reagisce con	trasformandosi in	e producendo
Al(s)	Ag ⁺ (aq), Cu ²⁺ (aq), Pb ²⁺ (aq), Fe ²⁺ (aq), Zn ²⁺ (aq)	Al ³⁺ (aq)	Ag(s),Cu(s),Pb(s),Fe(s),Zn(s)
Zn(s)	Ag ⁺ (aq), Cu ²⁺ (aq), Pb ²⁺ (aq), Fe ²⁺ (aq)	Zn ²⁺ (aq)	Ag(s) ,Cu(s), Pb(s),Fe(s)
Fe(s)	Ag ⁺ (aq), Cu ²⁺ (aq), Pb ²⁺ (aq)	Fe ²⁺ (aq)	Ag(s),Cu(s), Pb(s)
Pb(s)	Ag ⁺ (aq), Cu ²⁺ (aq)	Pb ²⁺ (aq)	Ag(s),Cu(s)
Cu(s)	Ag ⁺ (aq)	Cu ²⁺ (aq)	Ag(s)
Ag(s)	-	-	-

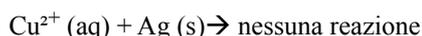
Successivamente alla seguente domanda: “Alla luce di questi risultati, prendendo la **tabella sinottica**, siete in grado di riordinarla riportando nella prima riga in alto la **serie 1**, nella prima colonna a sinistra la **serie 2** e nelle caselle i risultati sperimentali relativi alle coppie ione/metallo o viceversa?”:

soluzione acquosa 0,2M di	Ag(s)	Cu(s)	Pb(s)	Fe(s)	Zn(s)	Al(s)
Ag ⁺ (aq)	Nessuno indizio	“solido grigio → nero (Ag); la soluzione si colora in celeste	“solido grigio → nero (Ag)			
Cu ²⁺ (aq)	Nessuno indizio	Nessuno indizio	formazione di solido nero → rosso (Cu)			
Pb ²⁺ (aq)	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	formazione di solido nero (Pb)	formazione di solido nero (Pb)	formazione di solido nero (Pb)
Fe ²⁺ (aq)	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	formazione di solido nero (Fe)	formazione di solido nero (Fe)
Fe ²⁺ (aq)	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	formazione di solido grigio (Zn)
Al ³⁺ (aq)	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio	Nessuno indizio

Gli studenti, dopo la compilazione della **tabella**, hanno notato, a conferma di quanto detto precedentemente, che:

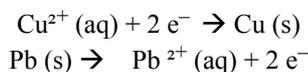
1. essa risultava divisa in due parti:
 - a. una parte le cui caselle (in colore grigio) riportano la dicitura “nessun indizio”, e
 - b. l'altra parte le cui caselle (in bianco) riportano i risultati delle osservazioni effettuate;
2. alle caselle in grigio corrispondevano coppie ione/metallo che non davano nessuna reazione:

per esempio

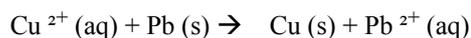


alle caselle bianche corrispondevano coppie ione/metallo con lo ione che, dando la semireazione di riduzione per l'acquisto di elettroni, si trasformava nella corrispondente specie atomica (come deposito sulla lamina metallica), mentre il metallo, al contrario, ossidandosi, cioè liberando lo ione in soluzione per perdita di elettroni, subiva la corrosione:

per esempio per la coppia Cu²⁺(aq)/Pb(s) si hanno le seguenti semireazioni, rispettivamente di riduzione del rame e di ossidazione del piombo



dalla cui addizione si ottiene la reazione di ossido-riduzione



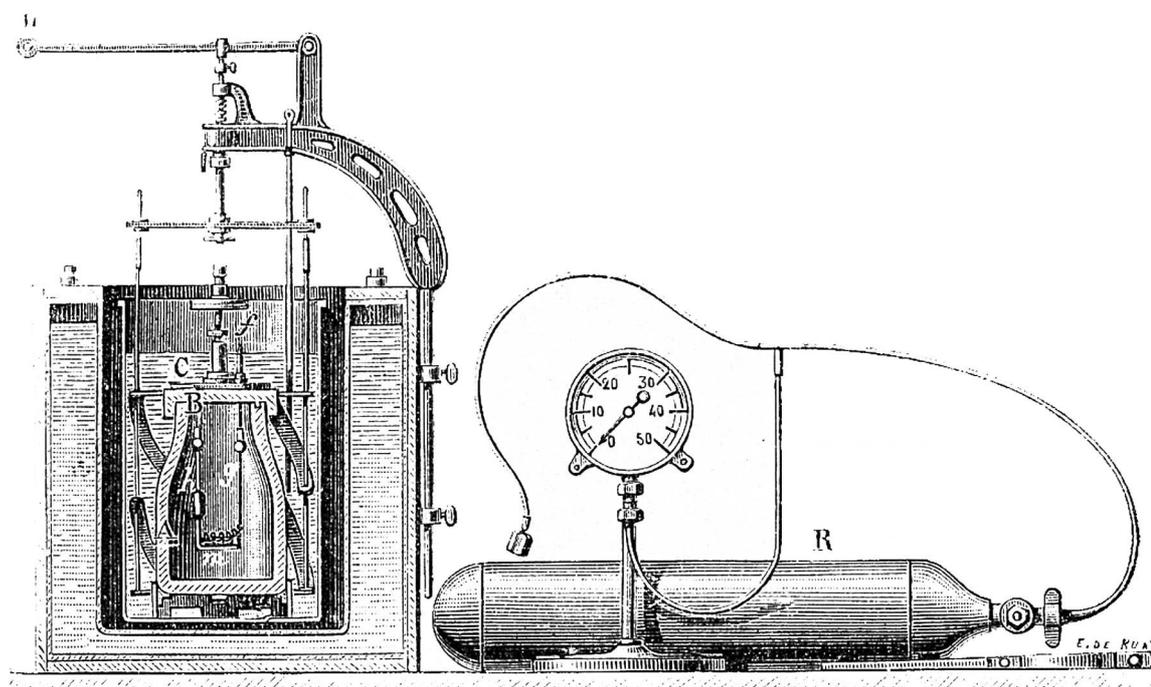
In tal caso, quindi, il metallo che subisce la corrosione è il piombo.

Conclusioni

La serie elettrochimica degli elementi è un argomento che presenta notevoli difficoltà di apprendimento per gli studenti di un biennio della scuola secondaria superiore. Con questo metodo, invece, esso è risultato accessibilissimo concettualmente, se pur in termini qualitativi. I risultati ottenuti, tuttavia, hanno costituito una premessa per il successivo studio quantitativo dei processi elettrochimici. Lavorando nel gruppo cooperativo e confrontando i dati sperimentali con gli altri gruppi, gli studenti hanno acquisito, innanzitutto, uno strumento di lavoro valido per estendere la serie elettrochimica ad altri elementi. Lo hanno fatto operando allo stesso modo con altri metalli e preparando le soluzioni dei rispettivi composti ionici. Hanno avuto così uno stimolo necessario per l'acquisizione graduale di una prassi che li porti a "sapere imparare per tutta la vita", collaborando con gli altri.

Bibliografia

- [1] Sadi Marhaba, *Guida alla sociometria nella scuola*, Giunti Barbèra, Milano, 1977
- [2], [3] Mario Comoglio, *Insegnare educando. Apprendere ed applicare il Cooperative Learning*, LAS, Roma, 1988
- [4] N.W. Henry, D.L. Moody, R.F. Puddephatt, R. Freddi, *Chimica*, in *Esperimenti di laboratorio*, terza parte, Loescher, Milano, 1981, pp. 165-166
- [5] Delors e altri, *Nell'educazione un tesoro*, Roma, Unesco, Armando, 1996.



Obus calorimétrique.



Tempi moderni



Gentile collega,

l'insegnamento delle scienze naturali, compreso quello della chimica, a livello di scuola secondaria di primo grado si presenta molto problematico.

Non appena si esce da un ambito strettamente descrittivo e fenomenologico dei fenomeni si profilano difficili problemi di comunicazione e difficoltà nel suscitare il necessario interesse, quasi che i nostri allievi tengano permanentemente lo sguardo rivolto da un'altra parte.

Alcuni docenti tentano di risolvere il problema attraverso un adeguato uso del linguaggio, ma evidentemente è impossibile colmare il vuoto che intercorre tra il linguaggio giovanile, spesso ricco di suoni gutturali e inarticolati o di parole gergali, ed un linguaggio di tipo scientifico.

Altri docenti tentano di interessare, forse sarebbe meglio dire incuriosire, gli alunni mediante un approccio creativo, fantasioso e in parte ludico, ma ben presto si accorgono che gli alunni stanno giocando con qualcosa d'altro.

Altri docenti ancora, più "impegnati", cercano di trovare la soluzione ai loro problemi nelle varie teorie psicologiche sull'apprendimento, ma presto si accorgono che psicologi e pedagogisti fanno riferimento a una categoria di alunni che non esiste più, che la psiche dei loro alunni è materia fluida o meglio semifluida e, pertanto, solo provvisoriamente plasmabile e che questa viene costantemente riplasmata da agenzie esterne sia alla scuola che alla famiglia.

Docenti e famiglie si ritrovano a guardarsi negli occhi con senso di impotenza o, peggio ancora, le famiglie, stesse sono preda della stessa deriva che trascina lontano l'anima dei loro figli. Questi nei comportamenti, ma non nella maturazione psicologica, hanno bruscamente accelerato i tempi.

Secondo un articolo di Laura Laurenzi, comparso su "la Repubblica" dell'8 Marzo 2008, i giovani di undici anni si comportano ormai come adolescenti cioè come se di anni ne avessero sedici. La giornalista fa notare che tali comportamenti non erano praticati dai genitori nemmeno a diciotto anni.

I nostri *Kgay* (vale a dire *kids grow older younger* secondo una definizione in uso negli Stati Uniti) si dedicano con fervore a consumare alcol, a praticare precocemente il sesso, a camuffare il corpo con il trucco, con le tinture, con tatoo e piercing.

Il fatto di bruciare le tappe dell'esperienza impedisce loro di maturare adeguatamente e li spinge a cercare una personalità posticcia che li faccia sentire all'altezza della situazione.

Questa forsennata corsa in avanti, come prevedibile, comporta anche dei deragliamenti: fenomeni come il bullismo costituiscono una degenerazione dei rapporti sociali; il passaggio dall'uso dell'alcol a quello della droga scivola su di un piano inclinato; l'abuso del Web, come noto, comporta specifiche patologie, inoltre sul web si possono fare imprevedibili, pessimi incontri, ad esempio sono numerosi, circa 300000, i siti che spingono a non mangiare (sic!) ossia a praticare l'anoressia in forma misticheggiante.

Anoressia da web e obesità da merendine e da hamburger la dicono lunga sullo smarrimento intellettuale e sul vuoto affettivo che affliggono questi adolescenti precoci!

La causa di tutto ciò è sotto gli occhi di tutti: la spinta sconsiderata ai consumi al di fuori di ogni reale bisogno anzi l'invenzione di bisogni fittizi stanno stravolgendo i comportamenti delle persone. In queste condizioni non meraviglia che insegnamento e apprendimento entrino in crisi.

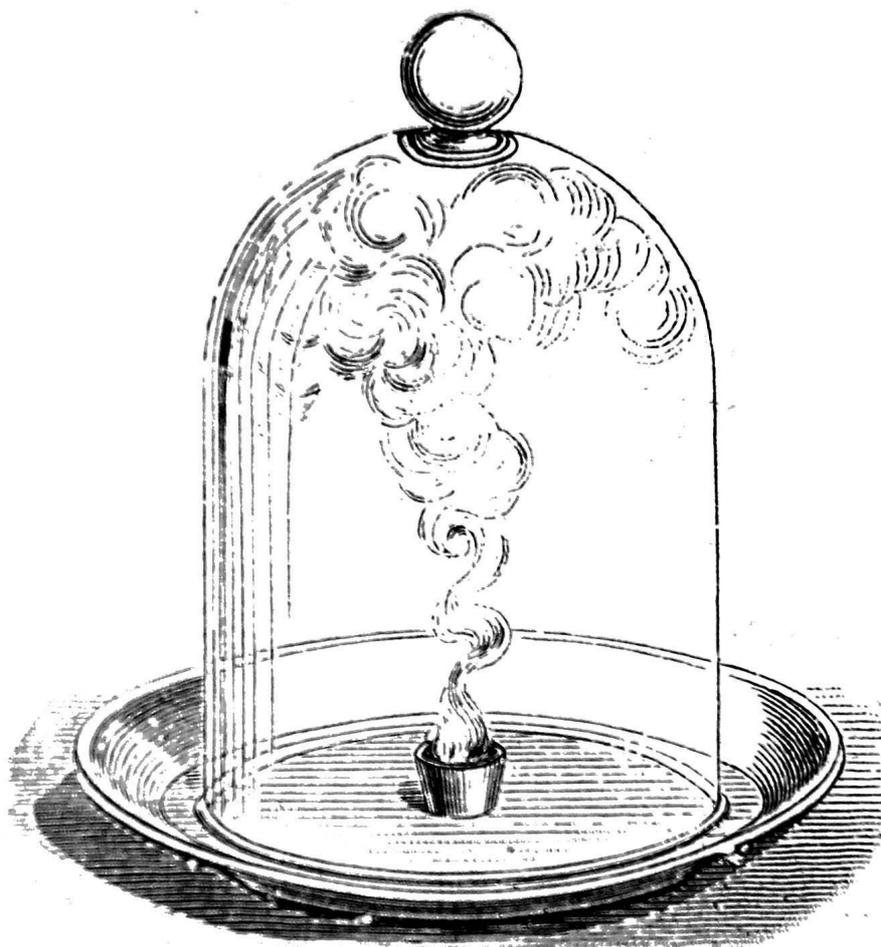
Ho cominciato ad occuparmi di didattica della chimica più di quaranta anni fa e nel frattempo il mondo è mutato radicalmente, io come tutte le persone anziane sono tentato di sprofondare nel pessimismo, viceversa mi chiedo se dato un simile contesto, probabilmente destinato a perdurare, sia comunque possibile reperire strumenti didattici che permettano di introdurre efficacemente in classe le scienze sperimentali.

I pedagogisti che in passato hanno formulato intelligenti teorie sull'apprendimento parlavano di una psicologia giovanile che non esiste più, i normali processi di crescita dei nostri alunni appaiono sconvolti, la stanchezza dei docenti è sempre maggiore, lo scollamento dalle famiglie è sempre più accentuato, nelle SSIS si rimasticano le vecchie certezze.

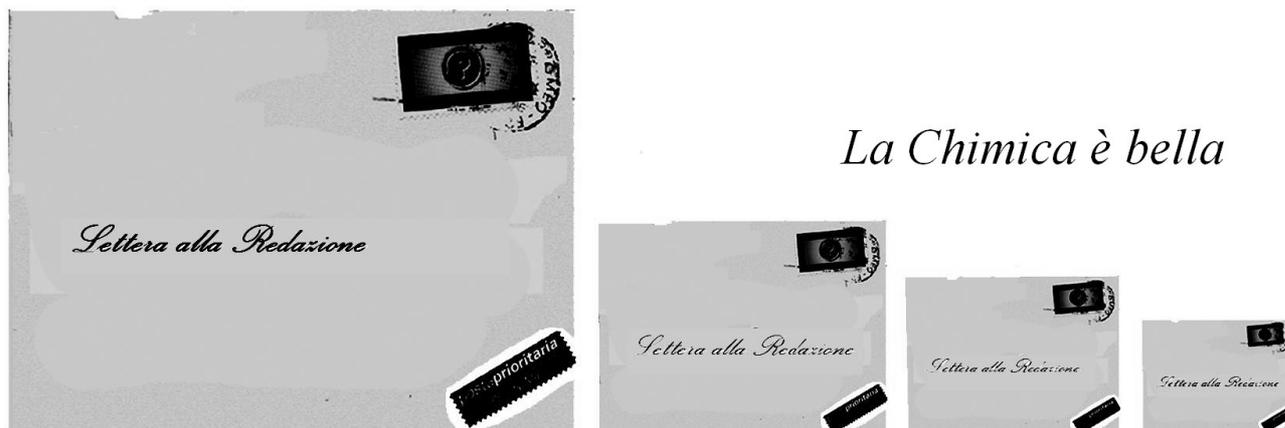
In queste condizioni esiste qualcuno capace di fornire dei suggerimenti risolutivi?

Se esiste, si faccia avanti e parli perchè l'insegnamento scientifico non può attendere oltre.

Gentile collega credo che tu convenga che la situazione è grave e che non faccio dell'inutile allarmismo. Sarò lieto se vorrai farci giungere le tue osservazioni tramite le lettere a CnS.



Production de l'anhydride
phosphorique par la combustion
du phosphore.

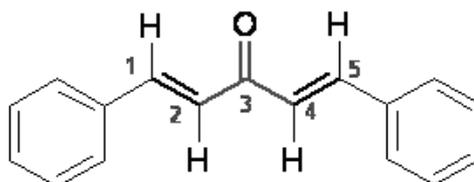


Gentile direttore,

insegno presso l'Istituto Tecnico Industriale e Liceo Scientifico Tecnologico Giulio Natta di Bergamo. Pochi giorni fa mi è accaduto un fatto che mi ha particolarmente colpito e, forse, può essere di un certo interesse anche per i suoi lettori. Con i miei allievi del quarto anno del corso per periti industriali ad indirizzo "chimico – ecologico", avevo deciso di spiegare la nuova attività sperimentale: la preparazione del dibenzalacetone. Per farlo avevo pensato di utilizzare alcune slide che avevo preparato per l'occasione con riportati i dati termochimici, le reazioni, le schede di sicurezza, le fasi operative e così via; insomma tutto quello che serve per progettare una sintesi organica.

Invece di spiegare in laboratorio come normalmente faccio, avevo invitato gli allievi nell'aula di matematica che è dotata del computer per le video proiezioni.

Mentre li aspettavo avevo già preparata proiettata la prima immagine, quella della molecola che volevamo sintetizzare, il dibenzalacetone:



Essa troneggiava sullo schermo appeso alla parete nella semioscurità del laboratorio e mentre ero assorto a ripassare mentalmente la sequenza delle attività che avrei proposto agli allievi di lì a poco, sentii una voce interloquire:

«*Ma lo sa che è proprio bella.... ma che cosa è?*»

Mi giro appena e vedo uno dei "bidelli" del piano (adesso si chiamano ausiliari) che, ritto dinnanzi a me e appoggiandosi allo spazzettone, mi fissa con lo sguardo interrogativo. Prima che possa dire qualche cosa esclama piuttosto eccitato:

«*Ma è la chimica!..... Che bel disegno, ma cosa sono quelle "piramidi".....?*»

Sono ancora più sorpreso. Un signore che confonde un esagono con una piramide vede in quell'immagine proiettata qualche cosa di *bello* che lo stimola e lo spinge a voler conoscere di più e più approfonditamente.

Si rammarica con me:

«*Peccato che non ho studiato la chimica o la fisica, così potrei capire anche io di queste cose, in fondo sono quelle che fanno il nostro corpo, anzi no, fanno proprio tutto!*»

Cerco di pensare in fretta per trovare le parole giuste per far intuire cosa significa per il chimico quel simbolo proiettato sul muro. Dico soltanto che è la mappa con cui si dispongono i vari atomi di quella molecola, una specie di "carta geografica" molecolare, disegnata in un linguaggio convenzionale, sintetico ma preciso, ma per essere decifrata richiede che se ne conosca il codice in cui è scritta. Il mio interlocutore continua a sorridere, è veramente piacevolmente interessato e soggiunge subito:

«*E' incredibile che queste cose così belle siano dappertutto, la vita, ogni cellula è fatta di tante di queste cose tutte insieme!*» E conclude:

«*Se gli atomi sono così belli come possono fare male? Se ciò avviene è solo perché noi non abbiamo trovato il modo giusto di utilizzarli!*»

Pensai che se una formula aveva fatto tanto doveva essere vero quello che ho sempre pensato e cioè che la chimica prima di essere utile è bella. La chimica, insospettatamente, piace e può interessare anche ai profani in misura molto maggiore di quanto generalmente si pensi.

Questo desiderio di "fare chimica" quanto è esteso? Quanta curiosità, sensibilità, voglia di capire e di lasciarsi coinvol-

gere dalla chimica è lasciata senza una risposta? Quanti sono i giovanissimi allievi delle scuole elementari, e quelli delle scuole medie e superiori, e gli adulti che vorrebbero conoscere la chimica ma non sanno chi li possa aiutare? I chimici sono consapevoli di questo spreco di attitudini, sensibilità, amore per il bello? Un grande istituto per la chimica come quello in cui lavoro io come può essere sordo alla fame di cultura scientifica, chimica in particolare, che gli sta intorno e di cui sembra non accorgersene?

Mi vennero alla mente le parole di quel dirigente scolastico che, proprio poco tempo fa, pubblicamente, affermò che la formazione e l'aggiornamento del personale sono un inutile spreco di tempo e di risorse economiche e che ciò che conta è solo quello che di concreto rimane nella scuola.

Proprio curiosa questa affermazione: chi dirige una scuola, una istituzione votata alla formazione, ritiene proprio la formazione e l'aggiornamento uno spreco? E come la mettiamo con l'applicazione delle norme di prevenzione degli infortuni sul lavoro che fanno proprio della formazione ed informazione non soltanto un obbligo penalmente sancito ma, cosa ancora più importante, l'elemento strategico per la diffusione della cultura della sicurezza?

Non è forse paradossale che si consumi un simile tradimento della cultura proprio in un luogo che dovrebbe fare della cultura la sua ragione d'esistenza?

C'è qualche cosa che non torna Non solo il fatto che simili idee possano trovare dei convinti sostenitori ai più alti livelli di un istituto scolastico a vocazione tecnico-scientifica ma che l'istituzione scolastica non abbia efficaci strumenti per difendersi in simili casi.

Ma nel frattempo i miei allievi avevano iniziato ad invadere l'aula e il mio interlocutore, forse sentendosi di troppo, si affrettò a ringraziarmi per le "spiegazioni" che gli avevo pazientemente dato.

Guardandolo pensai che egli nemmeno immaginava quanto ero io a doverlo ringraziare. Ma non riuscii a dire niente.

Dopo, però, durante la lezione, guardai i miei allievi con un vago senso di disagio e preoccupazione anche se, da qualche parte, ero un po' più felice.

La saluto cordialmente.

Prof. Giuseppe Poeta Paccati

Laboratorio di: Chimica Organica,
Chimica delle Fermentazioni Microbiologia e Biochimica
Tecnologie chimiche, Chimica degli alimenti

ITIS Giulio Natta
Via Europa, 15
Bergamo

Bergamo 14 marzo 2008



SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA
DIVISIONE DI DIDATTICA CHIMICA E SEZIONE PUGLIA

VI Conferenza Nazionale

*"L'insegnamento della Chimica nell'ambito delle scienze sperimentali
per coniugare creatività e razionalità"*

BARI 30-31 OTTOBRE - 1 NOVEMBRE 2008
Campus dell'Università degli Studi di Bari (via Orabona, n. 4)

PROGRAMMA di MASSIMA

30 OTTOBRE 2008

Aula Magna "A. Alto" Politecnico di Bari (via Orabona, n. 4)

Ore 9.00 Accoglienza e registrazione dei partecipanti

Ore 10.00 Saluti delle Autorità

(Magnifico Rettore - Direttore USR - Puglia, Direttore USP - Bari, Sindaco della città di Bari, Assessore alla Pubblica Istruzione di Bari) Prof. Francesco Fanizzi, Presidente Società Chimica Italiana sez. Puglia, Prof. Aldo Borsese, Presidente Divisione Didattica, SCI, etc.

Ore 11.00

Plenaria

Annarosa Cicala (MPI)

"Valorizzazione della cultura scientifica e tecnologica e piano ISS"

Ore 11.40 *Discussione*

Ore 12.00/13.00

Sessione Poster (Presentazione orale)

Ore 13.00 Pausa pranzo

Ore 14.30/15.30

Poster (Presentazione)

Ore 15.30

Prof. Luigi Berlinguer (Università di Siena)

"Un rinnovato apprendimento scientifico per lo sviluppo del Paese"

Ore 17.15 Pausa caffè

Ore 17.30

Prof. Mario Dutto (MPI)

"L'insegnamento delle Scienze Sperimentali nella scuola di base"

Ore 18.30-19.00 *Discussione*

31 OTTOBRE 2008

Aula Magna "A. Alto" Politecnico di Bari (via Orabona, n. 4)

Ore 9.00 Tavola rotonda

Prof.ssa Santina Liturri (Bari), Rosarina Carpignano (Torino)

Riflessioni sul Piano ISS

Ore 9.40

**Prof.ssa Eleonora Aquilini (Pisa), Prof. Tiziano Pera (Verbania), Prof. Fabio Olmi (Firenze),
Prof.ssa Paola Ambrogi (Reggio Emilia), Prof. Mariano Calatozzolo (Milano)**

*Le indicazioni per il curriculum di Chimica: caratteristiche generali e proposte specifiche per le
diverse situazioni scolastiche*

Ore 10.30 Pausa caffè

Ore 10.45

Prof.ssa Teresa Celestino, (ITIS G.Galilei, Latina)

"La storia della chimica nella didattica: alcune proposte"

Ore 11.15 Tavola rotonda	Prof. Michele Antonio Floriano (Vicepresidente SCI- Palermo), Prof. Ugo Casentino (Milano - Bicocca), Prof. Sandro Torroni (Bologna), Prof.ssa Marilena Carnasciali (Genova) <i>Lauree Scientifiche – Situazione attuale e prospettive</i>
Ore 12,15 <i>Discussione</i>	
Ore 13.00 Pausa pranzo	
Ore 14.30/15.30	Sessione Poster (Continuazione della sessione precedente)
Ore 15.30	La SCI - Puglia e la Scuola
Angolo del libro	
Premiazione del Concorso: <i>Atomi e Molecole intorno a noi</i>	
Ore 17.45 Pausa caffè	
Ore 18.00 - 19.30	Assemblea soci
Ore 20.30	Cena sociale

1 NOVEMBRE 2008

Programma Sociale

Ore 8.30	Incontro nello spazio antistante il campus dell'Università degli Studi di Bari (via Orabona, n. 4)
Ore 9.00- 13.00	Visita guidata
Ore 13.00	Rientro al Campus dell'Università degli Studi.

QUOTE DI PARTECIPAZIONE

Soci Insegnanti	35.00 €
Soci Universitari	100.00 €
Insegnanti non Soci	45.00 €
Non Soci	150.00 €
Insegnanti non Soci	60.00 € *
Partecipazione giornaliera	15.00 €

*Gli insegnanti che decideranno di associarsi alla Divisione di Didattica all'atto dell'iscrizione alla Conferenza verseranno la quota di 60.00 € comprensiva dell'iscrizione alla Divisione di Didattica per l'anno 2009 (53.00 €).

Modalità del versamento delle Quote

Il pagamento delle quote può avvenire:

- **Mediante bonifico bancario:**
Conto Corrente n. 160518
Intestato a: Società Chimica Italiana
Presso: Banca Deutsche bank
Filiale Bari **SPORTELLO A**
Causale: VI Conferenza Nazionale
IBAN IT42 V031 0404 0010 0000 0160 518
- **Direttamente all'atto dell'iscrizione presso la Segreteria della VI Conferenza.**

CONTRIBUTI ORALI e/o POSTER

Coloro che intendano presentare contributi Orali e/o Poster sono pregati di:

1. inviare il Titolo entro e non oltre il 30 luglio 2008 contestualmente all'iscrizione (modulo presente sul sito della Divisione <http://www.didichim.org>)
2. inviare il riassunto entro e non oltre il 10 settembre 2008 al seguente indirizzo mail:
pasquale.fetto@didichim.org

Editing

Titolo: Times New Roman, bold, corpo carattere 14

Autore/i: Times New Roman, bold corsivo, corpo carattere 12

Autore che presenterà la relazione poster nella discussione: sottolineato

Testo: Times New Roman, bold corsivo, corpo carattere 10, **lunghezza max 3 pagine** interlinea 1,5

BORSE di PARTECIPAZIONE

La Divisione di Didattica Chimica ha deciso di assegnare Borse di Partecipazione agli Insegnanti che presenteranno contributi orali e/o poster.

La scelta dei vincitori delle borse è demandata al Comitato Scientifico della Conferenza.

Le Borse di partecipazione consistono:

- rimborso delle spese di viaggio A/R
- rimborso di una notte in hotel (l'hotel sarà comunicato dal Comitato Organizzatore)

NOTA: nel caso di più autori specificare chi usufruirà del contributo

Coloro che intendono partecipare all'assegnazione delle Borse sono pregati di comunicarlo al Segretario Tesoriere della Divisione mediante l'invio per e-mail pasquale.fetto@didichim.org del modulo disponibile sul sito della Divisione di Didattica <http://www.didichim.org>

IMPORTANTE

1. Saranno accettate **solo le domande inviate entro il 30 settembre 2008.**

2. Il richiedente dovrà risultare essere iscritto alla Conferenza ed aver presentato un contributo scientifico.

Fac-simile modulo

NOME e COGNOME		
NATA/O il		
POSIZIONE (Docente, Ricercatore, ITP, Insegnate, Amministrativo)		
SOCIO SCI	SI	NO
AFFILIAZIONE (Istituzione, Associazione, Altro)		
TESSERA SOCIO SCI		
E - MAIL		
TELEFONO		
Note eventuali		
Dichiaro di aver preso visione, dal bando pubblicato sul sito del Congresso, che nel caso di non assegnazione della borsa dovrò pagare la quota di iscrizione NON MAGGIORATA direttamente al Congresso.		
Dichiaro di aver presentato un contributo scientifico al Congresso dal titolo		

INFORMAZIONI

Concetta Pacifico

Dipartimento Farmaco-Chimico
Università degli Studi di Bari
Via E. Orabona 4
70125 Bari
Tel +39 080 5442768
fax +39 080 5442230
e-mail: pacifico@farmchim.uniba.it

Pasquale Fetto

Via Carlo Jussi, 9
40068 San Lazzaro di Savena
Tel +39 051 450053
cell +39 328 0221434
e-mail: pasquale.fetto@didichim.org
pasquale.fetto@unibo.it

Leggere il mondo oltre le apparenze

Per una didattica dei concetti fondamentali della chimica

di Carlo **Fiorentini**, Eleonora **Aquilini**, Domenica **Colombi**,
Antonio **Testoni**

Armando Editore, Roma, 2007

Pag. 471, Brossura, € 30,00



a cura di **MARCO TADDIA**

Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna - marco.taddia@unibo.it;

Per l'autore di un libro, la scelta di un titolo idoneo a rappresentarne il contenuto e ad attrarre il lettore non è cosa semplice. L'operazione deve tenere conto di numerosi fattori (culturali, emotivi, linguistici e commerciali) e, per forza di cose, si risolve in un compromesso. Se poi gli autori sono più di uno le variabili aumentano. Così dev'essere stato per "Leggere il mondo oltre le apparenze", il sostanzioso contributo alla didattica dei concetti fondamentali della chimica di Fiorentini, Aquilini, Colombi e Testoni. La scelta del titolo è azzeccata, ma l'apprezzamento andrebbe esteso a Stephen Webb, un fisico che si occupa di didattica nell'ambito della Open University, visto che anche la sua *Introduzione alle audaci congetture della fisica contemporanea* (Bollati Boringhieri, 2007), s'intitola proprio *Oltre l'apparenza del mondo*. La coincidenza è casuale, come spesso accade in campo editoriale, ma significativa e fortunata, in quanto rivela un comune sentire. Il titolo di Fiorentini e coll. trae spunto, senza scomodare Platone e l'allegoria della caverna contenuta nel VII libro de "La Repubblica", da una citazione di Popper riportata nel primo paragrafo (p. 250) del capitolo dedicato al passaggio dalla chimica quantitativa teorie atomistiche. Il filosofo Popper (*Congetture e confutazioni*, 1972), dopo aver definito la scienza una delle maggiori forze che operano in favore della libertà umana, scriveva tra l'altro "Secondo la concezione della scienza che sto cercando di sostenere ciò è dovuto al fatto che gli scienziati (fin dai tempi di Talete e di Democrito) hanno osato creare dei miti, o congetture, o teorie, che, pur essendo in netto contrasto con il mondo quotidiano dell'esperienza comune, sono tuttavia in grado di spiegare alcuni aspetti di tale mondo". E, per completare l'opera, lo stesso Popper citava l'omaggio di Galileo ad Aristarco e Copernico contenuto nel *Dialogo sopra i due massimi sistemi del mondo, tolemaico e copernicano*: "non posso trovare termine all'ammirazione mia, come abbia possuto in Aristarco e Copernico far la ragione tanta violenza al senso, che contro a questo ella si sia fatta padrona della loro credulità". Nel paragrafo sopra citato, dal titolo *La necessità di andare oltre l'apparenza*, gli A. ribadiscono a loro volta che uno degli aspetti essenziali della scienza moderna è "la necessità, per spiegare i fenomeni, della formulazione di ipotesi capaci di andare oltre l'apparenza fenomenica, spesso in contraddizione con il mondo quotidiano dell'esperienza comune". Se così stanno le cose, e la storia del pensiero scientifico lascia pochi dubbi in proposito, la didattica (e la divulgazione) delle scienze dovrebbe aiutare ciascuno a compiere questo salto di qualità e, per quanto possibile, a superare l'immagine che i sensi (e il *buon senso*) ci trasmettono. Gli A. hanno lucidamente individuato questo obiettivo e cercato di raggiungerlo attraverso un percorso saldamente collegato allo sviluppo storico della disciplina. Se vi sono riusciti o meno ciascuno giudicherà dai risultati conseguiti, come si usa dire, sul campo. Qui basta soffermarsi sulla coerenza logica della loro proposta didattica, sugli strumenti e i metodi suggeriti, sulle considerazioni che l'accompagnano. Prima di valutare il loro sforzo sarà necessario ricordare che sebbene le numerose differenze fra il complesso di credenze vagamente definite "senso comune" e gli enunciati conoscitivi riconosciuti come "scientifici" siano importanti e riconoscibili, non esiste tra di loro una linea precisa di demarcazione. Rimando in proposito il lettore a un'opera fondamentale di critica della scienza "*The structure of Science*", di Ernest Nagel (1961) tradotta in italiano nel 1968 e pubblicata da Feltrinelli. Dopo una rilettura del primo, magistrale, capitolo di questo libro, dedicato proprio alle differenze fra scienza e senso comune, l'operazione didattica di Fiorentini e coll. acquista, se possibile, un valore ancora maggiore. Ma vediamo in dettaglio come è organizzata l'opera.

Ad una introduzione di Franco Cambi, un po' troppo tesa e complessa per trattenere il lettore frettoloso e chi predilige uno stile più sobrio, segue la lunga presentazione degli A. che, per non essere da meno, non risparmiano sforzi a chi ha superato il primo ostacolo. Senza nulla togliere alla qualità di questi interventi e, in particolare, a quello oltremodo appassionato degli A. sulle condizioni per il rinnovamento dell'insegnamento scientifico, qualche taglio oculato, magari di mano giornalistica, ne avrebbe incrementato l'efficacia comunicativa e disperso il vago sentore di ufficialità scolastica. Peccati veniali, che risentono di una tendenza diffusa anche in ambito accademico, volta a spiegare ogni scelta e chiarire ogni dubbio con termini che, talvolta, fanno perdere di vista il traguardo. Perciò, chi ha poco tempo, meglio passi subito a p. 57, dove inizia il primo capitolo "Le basi della chimica" con il godibile paragrafo dedicato ai metalli nell'antichità, seguito da quello su acidi, basi e sali, poi da quello sull'aria e, infine, da quello sulla nascita del concetto di gas. Finalmente, ora che i chimici scrivono di chimica e storia della chimica, lo stile torna agile, scorrevole e limpido. La pluriennale consuetudine degli A. con l'insegnamento della chimica e con la ricerca didattica, peraltro documentata da ben noti lavori, ha modo di esprimersi al meglio in un intreccio di deliziose esperienze, quesiti, richiami storici e filosofici, approfondimenti e collegamenti con la vita quotidiana che avvinca ed ha qualcosa da insegnare un po' a tutti (recensore compreso). Alle basi della chimica seguono, in ordinata progressione, altri quattro capitoli: i concetti fondamentali della chimica moderna, il passaggio dalla chimica quantitativa alle teorie atomistiche, i principi basilari della chimica organica uniti all'affermazione dell'atomismo, il sistema periodico e l'equilibrio. Per avere un'idea della qualità e originalità dell'opera, si può considerare, ad esempio, il quesito "Che cos'è l'effervescenza" che viene riproposto due volte, a diversi livelli, a p. 76 e p. 133. Nel primo caso, lo studente alle prime armi, ancora ignaro di CO_2 (come Newton), posto di fronte alla solubilizzazione del carbonato di calcio con acido cloridrico viene invitato a rispondere alla suddetta domanda. Dopo i richiami storici a Newton, alla sua interpretazione delle "bollicine" e anche al "ribollir dei tini" di Carducci, si incoraggia lo studente in questo modo: "Se tu hai pensato (come Newton) che durante la solubilizzazione con acidi, l'effervescenza sia dovuta alla fuoriuscita di vapore acqueo, questo è un indice positivo: sulla base dell'osservazione e delle conoscenze finora acquisite, questa è una delle ipotesi più sensate". Naturalmente, a p.133 dopo aver conosciuto Joseph Black e l'aria fissa, la risposta cambia. Finalmente, quindi, un libro impostato sulla fiducia tra chi insegna e chi apprende. Ad esempio, appare assai utile lasciare, in taluni casi, mano libera allo studente nel scegliere le condizioni per effettuare una reazione, chiedendo poi la motivazione delle scelte effettuate.

In conclusione, si può dire che Fiorentini e coll. sono riusciti nell'intento di proporre un vero rinnovamento della didattica della chimica, offrendo agli insegnanti validi mezzi per realizzarlo. Il loro libro, ben curato in ogni parte, offre una selezione logica e coerente di argomenti in linea con gli obiettivi. Testo in qualche modo "aperto", è prima di tutto per gli insegnanti, che potranno integrare la scelta delle esperienze a loro piacimento. Molte parti potranno direttamente passare sui banchi degli studenti per accompagnarli nel loro lavoro. Le numerose citazioni filosofiche e di scienziati del passato potrebbero sembrare sovrabbondanti e non incontrare il favore di alcuni lettori ma, si sa, è difficile accontentare tutti.

Piccole Visioni

La grande storia di una molecola

di Marta Paterlini

Codice Edizioni. Torino, 2006. 14x21 cm, pp. 264,
ISBN: 88-7578-052-8, costo: 19,00 euro.

Recensione

Già pubblicata *on line* su 2R – Rivista di recensioni filosofiche –
SWIF, Servizio Web Italiano per la Filosofia 1, pp 5 – 15, 2006.



a cura di **VALENTINA DOMENICI**

Dipartimento di chimica e chimica industriale, Università di Pisa - valentin@dcci.unipi.it

INTRODUZIONE: LA BIOLOGIA MOLECOLARE, UNA SCIENZA DI FRONTIERA

La biologia molecolare è una branca della scienza che attira ogni anno un gran numero di giovani ricercatori e di fondi, soprattutto se confrontata con scienze più consolidate come la chimica e la fisica. La ragione di tanto interesse trova spiegazione nell'ambito in cui questa disciplina si colloca e nelle aspettative in essa riposte: la biologia molecolare infatti si occupa di studiare i meccanismi molecolari che sono alla base della vita, toccando questioni che riguardano molto da vicino la medicina e la farmacologia (Corbellini [1999]).

Anche se ancora oggi viene considerata una branca della biologia, la biologia molecolare non può prescindere dalla scienza chimica. È dalla chimica infatti che, nel periodo che va dal 1930 al 1970, ha avuto il maggiore contributo. Durante il susseguirsi delle tappe che portarono alla definizione della biologia molecolare (Morange [1994]), la conoscenza dei fondamenti di chimica si rivelò assai decisiva, come per la scoperta nel 1951 della struttura ad alfa-elica delle catene di amminoacidi dell'alfa-cheratina. Linus Pauling, che lavorava presso il Caltech in California, teorizzò per primo le caratteristiche di questa struttura perché conosceva bene la natura dei legami chimici. L'aver trascurato la planarità del legame amminoacidico aveva portato il gruppo antagonista, che si trovava presso il prestigioso Cavendish di Cambridge, completamente fuori strada. E non si può certo dimenticare il ruolo della chimica nella scoperta della struttura del DNA, da parte di James Watson e Francis Crick, e della prima proteina, l'emoglobina, grazie al lavoro di Max Perutz e John Kendrew.

Il primo vero gruppo di ricerca in biologia molecolare nacque proprio al Cavendish, dove i quattro scienziati realizzarono le loro fondamentali scoperte: era il 1947 quando nasceva la "Unit for Research on the Molecular Structure of Biological Systems". Ed è qui che, in spazi angusti, questo manipolo di scienziati, fisici e chimici di formazione, concentrò i propri sforzi intellettuali sulla determinazione della struttura di molecole fino ad allora inesplorate, con il metodo della cristallografia a raggi X: i polipeptidi, gli acidi nucleici, le proteine e il DNA.

Solo quindici anni più tardi, di fronte agli importanti successi, premiati nello stesso anno con ben quattro Nobel, al gruppo formato da Max Perutz, John Kendrew, Francis Crick e James Watson venne adibito un intero edificio degno del nuovo Laboratory of Molecular Biology. Due anni più tardi, nel 1964, ci fu il primo incontro di una nuova importante organizzazione, l'EMBO (European Molecular Biology Organization) che ebbe un ruolo decisivo nello sviluppo della biologia molecolare in Europa (<http://www.embo.org>, Travers [2003]) e ancora oggi è un punto di riferimento per tutti coloro che lavorano in questo settore della ricerca.

A distanza di quarant'anni, l'evoluzione delle tecniche e degli strumenti scientifici hanno permesso di andare ben oltre la struttura delle macromolecole, svelandone anche i meccanismi di funzionamento. Così oggi sappiamo come operano gli enzimi, i ribosomi e i canali di membrana, macchine molecolari di grande importanza biologica. Non solo, al confine tra biochimica, biologia molecolare e genetica, sono nate nuove discipline di frontiera, come la genomica molecolare (lanciata ufficialmente nel 1990 con il faraonico Progetto genoma, conclusosi nel 2000) e la neonata proteomica molecolare. Lo scopo che si prefiggono è costruire una mappa completa delle molecole giudicate fondamentali per la vita: il patrimonio genetico da un lato e le proteine dall'altro. Passo questo certamente necessario, ma non sufficiente, per svelare i segreti della vita. È forse questo obiettivo, che è anche una umana speranza, a giustificare gli incredibili investimenti di fondi che queste nuove discipline stanno oggi catalizzando?

L'esordio della biologia molecolare, anch'essa scienza di frontiera, non fu altrettanto fortunato, come racconta Marta Paterlini [2006] nel suo libro, in cui descrive i sacrifici e la passione dei primi trent'anni di attività scientifica di uno dei padri fondatori della biologia molecolare, Max Perutz. La diffidenza iniziale della comunità dei fisici, con l'eccezione di Lawrence Bragg, e le difficoltà economiche, si aggiunsero all'assenza di una struttura adeguata. Scrive Paterlini [2006]: «Perutz colmava letteralmente il vuoto tra la biologia, la chimica e la fisica, andando avanti e indietro in bicicletta».

UN UOMO, UNA MOLECOLA E I RAGGI X

La storia della scienza è costellata di personaggi geniali, intuizioni formidabili e coincidenze fortunate, ma la quella descritta in *Piccole Visioni. La grande storia di una molecola* è soprattutto una storia umana, fatta da un complicato intreccio di ambizione e speranza, passione e delusione, contrasti e complicità. Fattori questi che l'autrice riesce bene a calibrare nel tentativo di dare una versione realistica di una delle storie più affascinanti, e forse, ahimè, anche meno conosciute, della scienza del secolo scorso: la scoperta della struttura tridimensionale dell'emoglobina grazie alla cristallografia a raggi X e grazie a Max Perutz.

Sono questi i tre veri protagonisti di questo saggio: una molecola, l'emoglobina, essenziale per la vita, che trasporta l'ossigeno nel sangue dai polmoni ai tessuti; Perutz, uno dei più grandi chimici del Novecento, premio Nobel per la chimica nel 1962, che ha lavorato duramente per scoprire i segreti di questa molecola; la cristallografia a raggi X, il metodo sperimentale nato con i Bragg all'inizio del secolo scorso e cresciuto sotto gli occhi dello stesso Perutz, fino a diventare una potente tecnica.

Paterlini ci racconta un Perutz uomo, oltre che scienziato, alternando descrizioni accurate dei suoi esperimenti a stralci anche inediti sulla sua vita privata. L'autrice usa bene le fonti, riportate in modo puntuale nel testo, e arricchisce la narrazione con citazioni mai scontate. Il carattere umile e modesto, la passione e la perseveranza nel raccogliere i dati cristallografici, l'innata vocazione per l'esperienza e l'ostilità verso la tecnologia informatica, si intrecciano con la sua passione per la montagna e il legame con la terra natia, l'Austria, la malattia della celiachia, che ne cambiarono le abitudini alimentari, e la depressione, che per un po' lo tennero lontano dal laboratorio.

Fin dall'inizio della sua avventura inglese, Perutz legò la sua ricerca all'emoglobina, la molecola del sangue, e alla cristallografia, con cui instaurò un rapporto di sfida e allo stesso tempo di immensa fiducia, anche quando alla fine degli anni settanta altre tecniche, come la risonanza magnetica nucleare (NMR), mostrarono che per comprendere a fondo la realtà dei sistemi molecolari complessi la cristallografia da sola non basta. Questo aspetto viene soltanto sfiorato, ma forse avrebbe meritato un maggior sviluppo nella parte conclusiva del libro, dove l'autrice, congedandosi dalla storia dello scienziato austriaco, afferma che il futuro della biologia strutturale è nella cristallografia ad alta risoluzione che sfrutta la luce di sincrotrone. Questo non è del tutto vero. Se la cristallografia ha aperto le porte verso un modo nuovo di guardare al materiale biologico, e ha dominato in modo indiscusso i primi trenta-quaranta anni di vita della biologia strutturale, in seguito anche altre tecniche sperimentali hanno condiviso la scena con la cristallografia. L'autrice cita appena Kurt Wüthrich senza dire però che nel 2002, proprio per i suoi studi sulla struttura e sulla dinamica delle proteine mediante l'NMR gli fu conferito il premio Nobel per la chimica.

C'è del resto un problema abbastanza controverso che riguarda proprio la cristallografia: studiare una molecola sotto forma di cristallo ha un senso biologico? La struttura delle molecole, ovvero la composizione chimica e l'organizzazione spaziale degli atomi costituenti, può dire molte cose, ma oggi sappiamo, anche grazie all'esperienza del Progetto genoma, che questo non basta per capire come "funziona" la vita. Inoltre la complessità dei viventi è data soprattutto dall'interazione cooperativa tra le migliaia di molecole che riempiono l'organismo nel contesto cellulare.

LA MOLECOLA DEL SANGUE

Nel panorama della saggistica italiana *Piccole visioni* è il primo libro a portare al centro della storia la molecola dell'emoglobina. Molecola del sangue per eccellenza, l'emoglobina fu al centro dei riflettori per tutta la prima parte del Novecento, soprattutto a cavallo dei due conflitti mondiali. Capire le componenti del sangue, i gruppi sanguigni e i meccanismi alla base del trasporto dell'ossigeno aveva un'importanza non solo scientifica, ma anche medica ed economica (Perutz [1987]).

Se togliamo alcuni testi divulgativi dello stesso Perutz (Perutz [1991,1998]) e un saggio di prossima pubblicazione (Ferry [2007]), il libro di Paterlini ha il pregio di raccontare una storia tanto importante quanto poco conosciuta della scienza del secolo scorso. La formazione scientifica dell'autrice traspare dalla profondità e dal modo con cui sono trattati gli aspetti scientifici. Dopo la laurea in biologia, Marta Paterlini ha svolto un'intensa attività di ricerca nel campo delle neuroscienze presso prestigiose università, dal Laboratory of Human Neurogenetics, della Rockefeller University di New York allo stesso Laboratory of Molecular Biology di Cambridge; attualmente, oltre a dedicarsi alla ricerca scientifica, collabora con diverse testate, da *Nature* a *The Scientist*, come giornalista free lance.

Con il suo stile discorsivo e scorrevole, l'autrice ci porta fin nella quotidianità della vita del laboratorio, dove i giovani studenti di Perutz prepararono centinaia di cristalli di emoglobina e pazienti collaboratrici raccolsero migliaia di dati cristallografici. La descrizione dei metodi e degli strumenti della cristallografia in alcuni punti è molto tecnica, come quando viene affrontato il problema della fase e il dettaglio del metodo di Patterson, e l'autrice fa uso raramente delle note esplicative. Questo non deve scoraggiare il lettore perché queste pillole di scienza e tecnica sono ben amalgamate con il resto della storia, scandita dal susseguirsi cronologico degli eventi, seppur con qualche feedback, strutturato in dodici capitoli dai titoli spesso evocativi.

L'assenza di un glossario, che forse sarebbe stato d'aiuto al lettore, è compensata da una ricca bibliografia concentrata alla fine del libro. Qua e là poche piccole foto e alcune immagini in bianco e nero arricchiscono la narrazione anche di contenuti, come piccole finestre da cui il lettore affacciandosi ha la sensazione di toccare da vicino i trucchi del mestiere

dei celebri cristallografi e le loro “idee” sulla struttura della molecola del sangue. Il libro è ben curato, la qualità dei materiali e il formato certamente ne facilitano la lettura.

VISIONI DELLA SCIENZA

C'è la visione della scienza e ci sono le “piccole visioni”. Perutz ha scritto vari libri divulgativi, a cui la stessa Paterlini fa riferimento, dove emerge chiara la sua visione della scienza e del lavoro dello scienziato. Al contrario di Karl Popper, al quale era legato da amicizia, Perutz rifiutò l'idea che la scoperta scientifica fosse il risultato del tentativo del ricercatore di dimostrare le proprie intuizioni. Pensava piuttosto che la scoperta fosse tutta contenuta nella realtà dei fatti sperimentali, pronta per essere svelata in modo del tutto imprevedibile e indipendente dallo scienziato. Ma il titolo che l'autrice ha scelto per il suo saggio, *Piccole visioni*, che forse proprio per questa associazione non sarebbe piaciuto a Perutz, dà ragione a Popper.

Le piccole visioni sono quelle che permettono agli scienziati di vedere cose ancora nascoste dietro la complessità della natura. Sono l'immaginazione, l'intuito e la creatività, componenti essenziali di ogni scoperta scientifica. L'autrice le cita chiaramente solo alla fine del libro, commentando le reazioni dei padri della biochimica e della biologia molecolare di fronte alla struttura dell'emoglobina appena completata da Perutz: John Edsall, «un “vecchio” della biochimica di Harvard, che aveva avuto le sue piccole visioni sulla struttura delle proteine...», e ancora Bragg, Bernal e Bijovet, «in contemplazione davanti al prodotto delle loro piccole visioni» (Paterlini [2006]).

Discutere le implicazioni filosofiche della biologia molecolare non è tra gli scopi dell'autrice, che piuttosto si sofferma sul metodo scientifico, fatto di tante esperienze e di perseveranza. Scrive Paterlini [2006] parlando dei primi anni di lavoro di Perutz al fianco di Bragg: «Condividavano una profonda persistenza nel lavoro, costituita dal 5% d'ispirazione e dal 95% di disperazione». La storia dalla scoperta della struttura dell'emoglobina che ci viene raccontata in questo libro è fatta di tentativi, di errori, di difficoltà apparentemente insormontabili e di un avvicinarsi di modelli interpretativi, anche sbagliati. Per questo *Piccole visioni* dovrebbe essere letto prima di tutto dai ricercatori e dagli studenti di discipline scientifiche, perché come lo stesso Perutz affermava con una certa amarezza commentando la ricerca scientifica dei nostri giorni: «Adesso sembra che sia un peccato mortale sbagliare».

CONCLUSIONI: INIZIARE NUOVI PERSCORSI NELLA SCIENZA

Ricorda Perutz [1997]: «Ero un chimico che lavorava nel dipartimento di fisica su qualche cosa che aveva a che fare con un problema biologico». La scienza dei nostri giorni è ricca di situazioni simili, in cui spesso viene invocata l'interdisciplinarietà là dove le discipline scientifiche non riescono da sole a venire a capo dei problemi. Ci sono poi nuovi settori che si aprono appena le tecniche permettono di andare oltre: è il caso della genetica, ma anche, per avvicinarsi a tempi più recenti, della nanoscienza. Inoltre, tutto quello che tocca da vicino la medicina, e quindi la vita dell'uomo, pone grossi interrogativi, fino ad arrivare a mettere in dubbio la necessità primaria dell'uomo di andare sempre più a fondo nella conoscenza, che è il postulato numero uno della scienza.

Ma la scienza è fatta soprattutto di uomini con i loro pregi e i loro difetti, che credono nel lavoro che fanno e che sono animati da tante idee, e anche sogni, spesso in contrasto con problemi invece molto concreti, come la mancanza di fondi e di spazi. Da questo punto di vista, il libro di Paterlini testimonia uno spaccato della ricerca scientifica del Novecento non diverso da quello dei nostri giorni. Allora, tra mille difficoltà, iniziava un nuovo percorso nella scienza, grazie anche alle piccole visioni di un gruppo di scienziati, che non persero mai di vista l'esperimento. Quella di Perutz è una storia avvincente, raccontata dall'autrice con rigore e con passione allo stesso tempo, in un ritmo che coinvolge letteralmente il lettore.

BIBLIOGRAFIA

- Corbellini G. (1999), *Le grammatiche del vivente. Storia della biologia molecolare*, Laterza, Collana: Biblioteca universale Laterza, Roma-Bari.
- Ferry G. (2007), *Max Perutz and the Secret of Life*, Chatto and Windus, pubblicazione prevista il 5 luglio 2007.
- Morange M. (1994), *Histoire de la biologie moléculaire*, Éditions La Découverte, Parigi.
- Paterlini M. (2006), *Piccole Visioni. La grande storia di una molecola*, Codice Edizioni, Torino.
- Perutz M. F. (1987), “Molecular Anatomy, Physiology and Pathology of Hemoglobin”, in Stamatoyannopoulos G., Nienhuis A.W., Leder P., Majerus P. W. (a cura di) (1987), *Molecular Basis of Blood Diseases*, Saunders Company, London.
- Perutz M. F. (1991), *Is science necessary? Essays on Science and Scientists*, Oxford Press, Oxford.
- Perutz M. F. (1997), *Science is not a quiet life. Unravelling the atomic mechanism of haemoglobin*. Imperial College Press and World Scientific Publishing Company, Singapore.
- Perutz M. F. (1998), *I Wish I'd Made You Angry Earlier. Essays on Science, Scientists, and Humanity*, Cold Spring Harbor Laboratory Press, New York. Tr. it. da Coyaud S. (2000), *Spaccare l'atomo in quattro. La scienza, gli scienziati e altre storie*, Baldini & Castoldi, Milano.
- Travers A. (2003), “We are all molecular biologists now”, *EMBO Reports*, 4, pp. 13-13, scaricabile sul sito ufficiale dell'associazione EMBO (European Molecular Biology Organization):<http://www.embo.org/>.