LUIGI CERRUTI *

Free Electrons
Lo sviluppo della chimica organica fisica, 1900-1940 **

Summary – The historical study of the origin and development of physical organic chemistry is rewarding because the research field of this discipline, the reactivity of organic molecules, is at the core of chemical epistemology. The historical literature on the topic is extensive, however the role of the great physicist J.J. Thomson, *after* the 1904 famous atomic model, is almost completely neglected, and also the theoretical relevance of G.N. Lewis' model (1916) deserves a closer analysis. The well-known debate between R. Robinson and A. Lapworth on one side, and C.K. Ingold on the other side, is considered from the point of view of the liberal use of several, different models of atom and chemical bond in the same context (and sometime in the same text). To a careful analysis it is clear that it was thanks to Robinson that it was established the theory of electron mobility in organic molecules; also Robinson proposed the corresponding symbolic apparatus of straight and bent arrows. In the present paper, the enduring, petty attempt by Ingold of effacing Robinson's contribute is contrasted with the wide scope, and the great success of Ingold's school in the study of reaction mechanisms; it is also emphasised the contribution of E.D. Hughes. Lastly, L.P. Hammett's *Physical Organic Chemistry* is analysed, in order to demonstrate that the development of physical organic chemistry as a discipline was not only a British affair. The conclusion considers two points. In the first one, the patterns of theoretical debate and the relationship between theory and experiment are examined; in the second one, the historiographic simile between Ingold and Lavoisier (proposed by M.J. Nye) is considered, in particular on the ground of the ethics of communication. As to the future activity by the Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica, the present lecture is intended to be a plea for a greater attention toward the history of XX century (the last century!).

* Dipartimento di Chimica Generale ed Organica Applicata, Università di Torino.

** Relazione presentata all'VIII Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (Arezzo, 28-30 ottobre 1999).

1. Introduzione

1.1. *Oggetto e limiti di questa ricerca*

La chimica organica fisica si presenta come un insieme ben strutturato di tecniche sperimentali e di teorie volte principalmente a chiarire i molteplici aspetti della reattività delle molecole organiche. Il suo campo di ricerca tematizza due aspetti cruciali della chimica. Il primo, la reattività, è addirittura il tratto definitorio della chimica stessa come scienza che studia la trasformazione delle sostanze; il secondo rinvia a quella parte della chimica che dalla metà dell'Ottocento ai giorni nostri, con una continua evoluzione delle procedure conoscitive, ha conseguito e mantenuto uno status privilegiato per la ricchezza di implicazioni conoscitive, interdisciplinari, economiche. La *reattività delle molecole organiche* è uno dei luoghi più intimi dell'epistemologia chimica, impegnata nel permanente sforzo di comprensione/controllo del mondo microscopico. Di qui, data la rilevanza conoscitiva della chimica organica fisica, nasce la possibilità di un racconto storico non banale.[1]

Le linee di ricerca che portarono alla formazione di questa disciplina ebbero origine all'inizio nel Novecento nell'ambito della chimica organica, sollecitata ad un approfondimento delle proprie procedure conoscitive da un contesto scientifico ricco di grandi novità. La determinazione sperimentale dell'esistenza dell'elettrone, i primi modelli atomici basati su questo inedito 'corpuscolo' sub-atomico, gli sviluppi dell'elettrochimica sono da annoverare tra gli stimoli più rilevanti. Le figure di Thomson e di Lewis vengono immediatamente in primo piano, e cercherò di tratteggiarne i contributi essenziali. Seguirò poi la formazione delle procedure conoscitive della chimica organica fisica fra il 1920 e il 1940, privilegiando gli aspetti teorici, e però tentando di non ignorare completamente i diversi, successivi contesti sperimentali.

Il lettore di questo saggio dovrà superare la noia in più di un passaggio, specie quando incontrerà puntigliose analisi della bibliografia citata negli scritti degli scienziati. Come *excusatio non petita* ricordo che, al di là delle immediate finalità argomentative o retoriche dell'Autore, l'analisi delle citazioni è importante da diversi punti di vista. L'analisi sociologica, pur nella sua ovvietà, permette (in parte) di collocare l'Autore nel contesto della comunità di appartenenza, mentre quella storica, se vi sono informazioni sufficienti, situa la particolare ricerca in una specifica linea genetica della disciplina. Ma il mio interesse alle citazioni è alimentato

[1] Parte del materiale della presente relazione è stato presentato in una conferenza dal titolo «*Powerful agents of attack*. Uomini e idee della chimica organica fisica. 1900-1950». La conferenza fu tenuta all'Università di Padova, il 10 giugno 1997, in occasione dei festeggiamenti in onore di Giorgio Modena.

soprattutto dall'analisi linguistica che vede nelle citazioni principalmente l'aspetto intertestuale, la chiamata in causa dialogica di testimoni, alleati, avversari. L'aspetto dialogico rende un articolo simile ad una continua conversazione, proprio all'opposto di quanto afferma Habermas sul discorso scientifico come monologo.

1.2. *Sull'opportunità della storia della chimica contemporanea*

L'irrivelanza storiografica della fine sul nostro calendario del XX secolo è scontata; è un non-evento, ancorato ad una delle tante religioni dell'umanità, esteso ad una dimensione globale da secoli di 'lavoro' di un imperialismo universalistico e feroce. Tuttavia, fra un paio di mesi a Torino, nella consuetudine delle mie lezioni di Storia della chimica, non potrò più dire «nel secolo scorso ...» riferendomi all'Ottocento. Quando gli Atti di questo nostro Congresso saranno stampati il 'secolo scorso' sarà il Novecento. Un secolo termina e l'analisi storiografica di questo periodo è appena agli esordi, quasi che si sia voluto aspettare di togliere il calendario dalla parete. In realtà vi sono almeno tre ordini di motivi per spostare decisamente la ricerca di storia della chimica verso i tempi più vicini a noi. Le prime due argomentazioni sono particolarmente pertinenti a comunità di specialisti come il nostro Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica (GNFSC), la terza è di carattere più generale.

Il GNFSC mantiene dalle sue origini una caratteristica che nel confronto internazionale risulta singolare, e cioè l'adesione di studiosi appartenenti alle due culture, la scientifica e l'umanistica. Questa partecipazione, fruttuosa e stimolante, non deve far dimenticare che i risultati delle nostre ricerche sono contributi alla storia della chimica, una storia che in molti casi può essere letta solo da un pubblico tecnicamente competente, ossia in grado di padroneggiare i contenuti disciplinari moderni. Mi pare quindi che — in primo luogo — il pubblico di riferimento sia quello della comunità dei chimici, siano essi impegnati nella ricerca universitaria, nella didattica della scuola secondaria, o appartenenti al mondo dell'industria. La nostra attenzione a questo pubblico è andata attenuandosi, come è dimostrato dall'allontanamento dal nostro Gruppo di alcuni degli studiosi più impegnati nella ricerca sui fondamenti. In sintesi: se vogliamo suscitare nuove 'vocazioni' verso la ricerca storico-critica è alla comunità dei chimici che dobbiamo rivolgerci.

Ho già richiamato, implicitamente, nella ricerca sui fondamenti il secondo ordine di motivi per concentrare la nostra indagine nel Novecento. Infatti, a partire dagli anni 1920 i mutamenti nelle procedure conoscitive dei chimici sono state tali da imporre una ri-definizione della chimica. *In nuce*: la chimica classica studia le trasformazioni delle sostanze utilizzando principalmente altre sostanze, la chimica moderna aggiunge a questo tipo di procedure conoscitive un nuovo e diverso ambito: lo studio delle sostanze mediante la loro interazione con campi elettromagnetici (leggi: le innumerevoli spettroscopie, la strutturistica con i raggi X, etc.).

Nello stesso contesto — dell'uso dei campi — si sono acuiti i problemi gemelli dell'autonomia epistemologica dalla fisica quantistica e delle gerarchie accademiche. Queste ultime, per altro, sono state messe in forse anche dall'atteggiamento estremamente aggressivo della biologia molecolare, che ha prodotto un effetto inaspettato: il tentativo di annettere la biochimica alle scienze della vita. Mi pare che non manchino le motivazioni culturali per cercare di capire su quali fondamenti si basi *ora* la chimica.

Per quanto riguarda il terzo ordine di ragioni per coltivare la storia della chimica contemporanea vorrei richiamare una questione storiografica generale. Non dovrebbe essere possibile scrivere una storia sociale ed economica dei nostri tempi senza tener conto dell'impatto vertiginoso che la chimica ha avuto sia sulla produzione materiale sia sulla riproduzione/moltiplicazione dell'umanità stessa. Il punto triplo fra scienza, industria e mercato è stato praticamente ignorato, e per quanto riguarda l'Italia l'unico studio importante è quello di Nicoletta Nicolini.[2]

A conclusione di questa sezione non posso non rilevare che lo studio della chimica contemporanea pone notevoli difficoltà metodologiche, prima fra tutte il fatto che si deve mettere in discussione la *propria* cultura chimica. Mi iscrissi a chimica nel 1959, e ho fatto ricerca ed insegnato ininterrottamente dal 1964, ma attraverso i miei insegnanti e i miei colleghi più anziani il mio coinvolgimento con la chimica del passato va predatato di almento dieci anni. Rinvio il lettore a un diverso contributo[3] per approfondire questo problema specifico, ed altri aspetti critici della storiografia della scienza contemporanea. Qui sottolineo che, almeno per quanto riguarda l'appartenenza ad una specifica tradizione culturale, i colleghi storici di provenienza 'umanistica' sono certamente avvantaggiati nel poter considerare in modo meno coinvolgente la storia della scienza contemporanea.

Tornando ora al tema della mia relazione va notato che — quasi a contrasto con quanto ho appena detto — lo sviluppo della chimica organica fisica nel periodo che va dal 1900 al 1940 è stato studiato dagli storici più volte e più volte, da diversi punti di vista, compreso quello biografico[4,5] e tematico.[6] Ho scelto per questa con-

[2] N. NICOLINI, *Il pane attossicato. Storia dell'industria dei fiammiferi in Italia, 1860-1910*, Roma: Documentazione Scientifica Editrice, 1997.

[3] F. TURCO, L. CERRUTI, «Charles J. Pedersen e le origini della chimica supramolecolare», *Nuncius*, XV, 2000 (in via di pubblicazione).

[4] (a) M. SALTZMAN, «James Bryant Conant and the Development of Physical Organic Chemistry», *J. Chem. Ed.*, *49*, pp. 411-412 (1972); (b) ID., «Arthur Lapworth. The genesis of reaction mechanism», ib., *49*, pp. 750-752 (1972); (c) ID., «J.J. Thomson and the Modern Revival of Dualism», ib., *50*, pp. 59-61 (1973); (d) ID., «Benzene and the Triumph of the Octect Theory», ib., *51*, pp. 498-502 (1974); (e) ID., «The Robinson-Ingold Controversy. Precedence in the electronic theory of organic reactions», ib., *57*, 484-488 (1980); (f) ID., «The Bonds of Conformity. W.A. Noyes and the Initial Faillure of the Lewis Theory in America», ib., *61*, pp. 119-123 (1984); (g) ID., «Sir Robert Robinson - a centennial tribute», *Chemistry in Britain*, June 1986, pp. 543-548; (h) ID., «The development of Physical Organic Chemistry in the United States and the United

ferenza questo argomento così 'sfruttato' anche per una certa insoddisfazione, su cui tornerò, a proposito di tentativi di analisi[7] e di sintesi[8] storiografica.

Prima di iniziare il racconto vero e proprio vorrei ancora avvertire il lettore che la stessa estensione temporale e conoscitiva del tema mi ha imposto di ridurre a livello stenografico le annotazioni biografiche, anche nel caso di scienziati di grande rilievo storico come Thomson, Lewis, Robinson e Ingold. Ho preferito non annullare completamente questo tipo di informazioni per poter suggerire (in stile minimalista) la contestualità di scelte, orientamenti, intenzioni.

2. Modelli e interazioni

2.1. *I contributi di J.J. Thomson e di G.N. Lewis*

J.J. Thomson (1856-1940) deve la sua duratura fama di grande fisico essenzialmente alla 'scoperta' dell'elettrone del 1897, al modello atomico del 1904, e alle ricerche sui raggi positivi culminate nel 1912 con la determinazione dei primi spettri di frammentazione di molecole organiche.[9] L'interesse degli storici della fisica per Thomson si esaurisce con la discussione di questi 'ultimi' risultati, quasi che il fisico inglese fosse andato in pensione anticipata.[10] In realtà, la 'scoperta' dell'elettrone continuò anche negli anni successivi, attraverso l'esplorazione, prima nelle grandi linee e poi addirittura minuta,[11] che Thomson fece del comportamento degli elettroni nella formazione del legame chimico, e dell'influenza di questo comportamento sulle proprietà molecolari.[12] Nella presente ricerca sulle origini della chimica

Kingdom: 1919-1939, Parallels and Contrasts», ib., *63*, pp. 588-593 (1986). Ho preferito raccogliere in un'unica nota tutti i riferimenti ai lavori di Saltzman.

[5] M. Calvin, «Gilbert Newton Lewis. His Influence on Physical-Organic Chemistry at Berkeley», *J. Chem. Ed.*, *61*, pp. 14-18 (1984). Numerosi articoli riguardanti Lewis sono stati pubblicati sul *Journal of Chemical Education* nei quattro fascicoli dal dicembre 1983 al marzo 1984.

[6] (a) G.V. Bykov, «Historical Sketch of the Electron Theories of Organic Chemistry», *Chymia*, *10*, pp. 199-253 (1965); (b) L. Gortler, «The Physical Organic Community in the United States, 1925-50. An Emerging Network», *J. Chem. Ed.*, *62*, pp. 753-757 (1985); S. Kikuchi, «A History of the Structural Theory of Benzene - The Aromatic Sextect Rule and Hückel's Rule», (c) ib., *74*, pp. 194-201 (1997).

[7] M.J. Nye, *From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry. Dynamics of Matter and Dynamics of Disciplines, 1800-1950*, Berkeley: University of California Press, 1993; capp. 7-9.

[8] W.H. Brock, *The Fontana History of Chemistry*, London: Fontana, 1992, cap. COMPL.

[9] J.J. Thomson, «Further Experiments on Positive Rays», *Phil. Mag.*, (6) *24*, 209-253 (1912).

[10] Si veda a questo proposito un testo esemplare: E.A. Davis, I.J. Falconer, *J.J. Thomson and the Discovery of the Electron*, London: Taylor & Francis, 1997.

[11] J.J. Thomson, *The Electron in Chemistry, Being Five Lectures Delivered at the Franklin Institute, Philadelphia*, London: Chapman & Hall, 1923.

[12] Di grande importanza fu l'articolo in cui il grande fisico entrava nel merito delle reazioni di sostituzione sull'anello benzenico, e in cui avanzava l'ipotesi che i momenti di dipolo dei sosti-

organica fisica ho deciso di ignorare i primi, tenaci, infruttuosi tentativi dei chimici americani di utilizzare i vari modelli elettronici di atomo proposti da Thomson. Così, per apprezzare la notevole influenza del grande fisico sul pensiero teorico dei chimici, ho seguito la via della sua massima efficacia, aperta in un articolo pubblicato quasi alla vigilia della Grande Guerra.

Il fascicolo del *Philosophical Magazine* del maggio 1914 presentava come articolo d'apertura un ampio saggio di Thomson, le cui primissime parole lasciavano intravvedere tutto lo scetticismo dell'autore rispetto ad un rigoroso, definitivo, impegno ontologico sulla costituzione degli atomi: «Se l'atomo è una mistura (*mixture*) di corpuscoli elettrificati negativamente e di elettricità positiva, esso produrrà nelle sue vicinanze un campo di forza elettrica».[13] Questo perché anche quando un atomo contiene quantità eguali di cariche opposte gli effetti non sono perfettamente bilanciati, dato che le cariche risiedono in parti diverse dell'atomo. Le forze agiranno quindi anche su atomi appartenenti ad altre molecole, e anche se qui Thomson sembra totalmente trascurare la questione della reattività chimica (che implica l'azione reciproca fra molecole) la sua conclusione è recisa: «La considerazione della mutua azione fra atomi è forse la parte più importante di qualsiasi teoria atomica, perché da essa dipende la spiegazione della maggioranza dei fenomeni chimici e di quelli fisici».[14]

Nell'articolo vi sono diversi punti che indicano come Thomson si sia innoltrato con decisione nell'universo di discorso dei chimici, pur mantenendo una forte autonomia rispetto a certi canoni accettati del pensiero chimico. Un aspetto di significato generale è l'insistenza dell'Autore sulla necessaria presenza negli atomi di 'doppietti' (noi diremmo dipoli), e sul fatto che la misurazione delle 'capacità induttive specifiche' (noi diremmo costanti dielettriche) permette la classificazione delle sostanze gassose in due categorie, a seconda della presenza o meno all'interno della molecola di cariche separate:

> in composti di elementi in violento contrasto (*violently contrasted elements*) alcuni atomi della molecola sarebbero carichi di elettricità positiva, altri di elettricità negativa. [...] chiamerò ioniche le molecole di questo tipo [...] chiamerò ionizzazione intra-molecolare il processo mediante il quale gli atomi diventano carichi.[15]

Questa insistenza sul comportamento come dielettrici delle sostanze troverà una precisa eco oltre atlantico, nella trattazione del modello atomico di Lewis (*vide*

tuenti fossero grandezze additive; cfr.: J.J. THOMSON, «Studies in the Electron Theory of Chemistry. On the changes in chemical properties produced by the substitution of one element or radicle by another, with applications to benzene substitutions», *Phil. Mag.*, (6) *46*, 497-514 (1923).

[13] J.J. THOMSON, «The Forces between Atoms and Chemical Affinity», *Phil. Mag.*, (6) *27*, 757-789 (1914). Si noti che la *positive electricity* non ha un substrato ontologico definito; verso il termine dell'articolo, discutendo un modello di legame chimico Thomson attribuirà agli atomi un *positive core*; ib. p. 782.

[14] Ib., p. 757.

[15] Ib., p. 761.

infra), e più tardi in Inghilterra, nel linguaggio stesso adottato da Lowry.[16] Qui Thomson giunge a suddividere le sostanze gassose a seconda che rispettino o meno la relazione Maxwelliana fra costante dielettrica e quadrato dell'indice di rifrazione; troviamo così le molecole di metano e di benzene fra quelle in cui non c'è ionizzazione intramolecolare (molecole apolari); acqua e cloroformio fra quelle in cui c'è separazione di cariche (molecole polari).[17]

Le ultime dieci pagine di questo lungo saggio sono dedicate ad una indagine «sulle condizioni per l'esistenza di un composto chimico e sulla valenza». All'inizio di questa parte Thomson discute la dipendenza dalla temperatura della stabilità delle molecole, affermando che «la questione se una sostanza è 'saturata' o meno dipende essenzialmente dalla temperatura».[18] Per quanto riguarda gli atomi la transizione del modello di Thomson verso un atomo statico è quasi completa: «possiamo considerare un atomo in cui tutti i corpuscoli sono fissati (*fixed*) come incapace di esercitare una grande attrazione su altri atomi intorno [...] un atomo in questo stato è ciò che i chimici chiamano saturo»:

> Consideriamo i corpuscoli elettrificati negativamente disposti in un atomo in una serie di strati consecutivi; supponiamo quelli negli strati interni fermamente fissati [...]. Vi può essere, tuttavia, vicino alla superficie un anello di corpuscoli che sono mobili e che debbono essere fissati se l'atomo ha da essere saturato. Supponiamo, inoltre, che il numero di corpuscoli di questo tipo possa variare da 0 a 8, ma che quando il numero raggiunge 8 l'anello sia così stabile che i corpuscoli non siano più mobili e che l'atomo sia per così dire auto-saturato.[19]

A questo punto Thomson collega il numero di «corpuscoli mobili» alla posizione dell'elemento nel sistema periodico, così che gli atomi dei metalli alcalini ne hanno uno, gli alcalino-terrosi due, e così via fino agli alogenuri che ne hanno sette; «elio e neon non hanno corpuscoli liberi». Quando esistono corpuscoli mobili essi non possono essere fissati all'interno dell'atomo cui appartengono, perché «in questo caso il tubo di forza che parte da un corpuscolo dell'atomo ritorna su una carica positiva nello stesso atomo e possiede mobilità considerevole, poiché il corpuscolo al termine di esso può muoversi liberamente nell'atomo». Per essere fissato il tubo di forza deve essere ancorato (*anchored*) a qualcosa che non sia nell'atomo stesso, ovvero «deve terminare su un altro atomo». Thomson giunge così ad un modello di legame chimico tale che «se vi sono n corpuscoli liberi nell'atomo, per fissarli, e quindi per saturare l'atomo, gli n tubi di forza che partono dagli n corpuscoli devono tutti terminare su altri atomi»; quando poi «gli atomi sono elettri-

[16] Vedi più oltre nel testo corrispondente alle note 61 e 65.

[17] Rif. 13, p. 764; sono tabulate venti sostanze. Nel 1912 Peter Debye aveva già sviluppata una *Dipoltheorie*, in riferimento alle differenze fra rifrazione e polarizzazione di molti composti; cfr. S. NEUFELDT, *Chronologie Chemie, 1800-1980*, Weinheim: VCH, 1977, p. 127.

[18] Ib., p. 780.

[19] Ib., p. 781.

camente neutri [...] per ciascun tubo di forza che esce da un atomo un altro deve rientrarvi» proveniendo da un atomo diverso.[20]

Con questo modello descrittivo Thomson si avvicina al concetto (fondamentale) che il legame chimico è dato da un doppietto di elettroni, e tuttavia lo 'manca', arrivando a pronosticare la stabilità della molecola H_3 (un suo *desideratum*), mentre «nell'usuale teoria della valenza H_3 non è possibile». Ma accanto a ciò che poteva suonare ad un orecchio chimico come sciocchezza o svista,[21] si trovava un gioiello, e cioè una formula del benzene tale che «l'anello benzenico [era] completamente simmetrico» e che il legame fra gli atomi di carbonio aveva caratteristiche diverse dai legami nell'etano, nell'etilene e nell'acetilene, in quanto tre elettroni partecipavano a ciascuno dei sei legami dell'anello.[22]

L'articolo di Thomson ebbe sulla comunità dei chimici britannici un impatto 'ritardato', ovvero mediato attraverso l'interesse per la teoria di Lewis. La vicenda è rilevante dal punto di vista della storia delle idee scientifiche, e ne darò un cenno nella prossima sezione. Per quanto riguarda l'aspetto specifico dei modelli atomici, le proposte del fisico inglese sono per noi rilevanti perché spinsero il chimico fisico americano ad approfondire e pubblicare le sue concezioni sull'efficacia di un certo suo modello elettronico per spiegare i fenomeni atomico-molecolari.

Gilbert Newton Lewis (1875-1946) è stato una delle personalità scientifiche più influenti nella chimica del Novecento. Studiò a Harvard con T.W. Richards (1868-1928), senza dubbio il miglior chimico americano del tempo, conseguendo il *Master* nel 1898 e il PhD nel 1899; fece quindi quel viaggio in Europa che (fino al 1939) completava l'educazione scientifica dei giovani ricercatori statunitensi, e lavorò nei laboratori di W. Nernst (1864-1941) e W. Ostwald (1853-1932). Di ritorno negli Stati Uniti fu a Harvard, al M.I.T. e dal 1912 alla Università di California. Nel 1923, un anno importante nel nostro racconto, apparvero due testi di Lewis di grande rilevanza. Con Merle Randal diede alle stampe la *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, un'opera fondamentale per generazioni di chimico-fisici, e come unico Autore pubblicò un libro sulla teoria elettronica in chimica, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, che ampliava e argomentava in forma sistematica quanto già proposto in numerosi articoli. È al più importante di questi contributi, pubblicato nel 1916, che limiterò la mia analisi.

L'analisi sarà limitata in un duplice senso, di concentrare l'attenzione su un singolo articolo, per ragioni di spazio, e di ridurre al minimo le mie considerazioni,

[20] Ib., p. 782.

[21] Thomson richiama in vita composti del tipo $AgCl_n$ (p. 784) in cui sarebbero presenti quelle catene di atomi di cloro che fin dal 1893 Alfred Werner aveva dimostrato essere pura finzione; a questo proposito si potrebbe vedere: L. CERRUTI, «Werner's *Beitrag*, 1893: A Linguistic and Epistemological Analysis», in: G.B. KAUFFMAN (Ed.), *Coordination Chemistry. A Century of Progress*, Washington, DC: ACS, 1994, pp. 43-56.

[22] Rif. 13, p. 784.

sempre per le medesime ragioni. Il secondo sacrificio è grave quanto il primo, perché le 23 pagine di «The Atom and the Molecule» sono affascinanti tanto per la ricchezza di idee quanto per la profondità epistemologica.[23] Infatti in tutto il testo si mantiene costantemente uno stile di scrittura piuttosto complesso, di volta in volta espositivo, propositivo, metodologico, autoriflessivo. Per quanto riguarda l'aspetto tematico è stato l'Autore stesso ad orientare il lettore, dividendo il testo in cinque sezioni, non numerate, di cui la prima è senza titolo; un semplice conteggio delle righe ci consente di apprezzare l'ampiezza dell'esposizione dei singli temi. I dati essenziali della macrostruttura del testo sono riportati in Tabella 1.

Nell'introduzione Lewis sottolinea «la grande importanza di sostituire alla classificazione convenzionale delle sostanze chimiche in inorganiche o organiche la classificazione più generale fra sostanze polari e non polari». Poiché «in un esame più dettagliato della natura di una simile distinzione è indispensabile una qualche teoria della struttura atomica», l'Autore ritiene opportuno «presentare brevemente» una sua teoria che già da anni ha impiegato «nell'interpretazione dei fenomeni chimici». Nelle 26 righe di introduzione Lewis afferma di essere stato stimolato a scrivere il suo contributo dalla lettura dell'articolo di Thomson del 1914 (che ho appena finito di commentare).[24] Si tratta della scelta di un interlocutore privilegiato, e infatti Thomson, unico fra gli autori citati, sarà richiamato altre quattro volte nel testo.

Tutta la prima sezione (20% del testo totale) ha lo scopo di delineare il campo di applicabilità di un modello atomico che privilegi innanzi tutto la mobilità elettronica; elenca così in una tabella undici proprietà che per il diverso grado distinguono le due classi in discussione. La strategia adottata da Lewis per discutere le proprietà elencate nella tabella non segue l'ordine con cui sono elencate.[25] Il nuovo ordine retorico è epistemologicamente molto più stringente, con una evidente scansione epistemologica, infatti l'argomentazione si mantiene in equilibrio fra proprietà delle molecole e proprietà delle sostanze (v. Tabella 2).

Alcuni dei termini usati da Lewis facevano parte di un suo gergo personale, altri hanno conservato il loro senso 'pubblico' da allora fino ai nostri giorni. In ogni caso la retorica dell'Autore è piuttosto sonora: «fra i due tipi [...] le differenze sono tutte dovute ad un'*unica causa*. Ancora prima di fare qualsiasi ipotesi speciale

[23] G.N. Lewis, «The Atom and the Molecule», *J. Am. Chem. Soc.*, *38*, pp. 762-785 (1916). Da molti anni ho nei cassetti un'analisi completa (meglio: adeguata) del saggio di Lewis; essa fu presentata in parte all'IRRSAE Piemonte, il 6 maggio 1987, con il titolo «Il modello atomico-molecolare di Lewis, 1916. Un'analisi epistemologica».

[24] Rif. 13.

[25] Questa tabella era già stata pubblicata da Lewis nel 1913; ritenne opportuno di inserirla nel nuovo contesto sia per correggere un errore di stampa della precedente versione, sia per far vedere — a Thomson in particolare — che fin da allora aveva ragionato i termini simili a quelli che si stava avviando a presentare al lettore. Cfr: G.N. Lewis, «Valence and Tautomerism», *J. Am. Chem. Soc.*, *35*, 1448-1455 (1913).

Tabella 1 - *G.N. Lewis, «The Atom and the Molecule», 1916. Macrostruttura.*

Sezione	*Righe di testo*	*Titolo*	*Descrizione*
0	26	[Introduzione]	È posto un problema di classificazione
1	158	Polar and Nonpolar Types	È descritto il dominio di fenomeni in cui è rilevante la mobilità degli elettroni
2	324	The Cubical Atom	Sono proposti e discussi sei postulati sulla struttura atomica
3	353	Molecular Structure	Deduzioni sulla struttura e sulla reattività molecolare, ampliamento del modello
4	86	The Color of Chemical Compounds	Applicazione del modello agli spettri infrarossi, nel visibile e ultra-violetti

Tabella 2 - *G.N. Lewis, «The Atom and the Molecule», 1916. Le proprietà dei tipi polare e non polare.*

Livello ontologico	*Proprietà*	*Termini descrittivi di Lewis*	*Iconografia*
Microscopico (Subatomico)	Proprietà elettronica	**mobile**	
Microscopico	Proprietà molecolari	**reactive**	
		tautomerism	
		association ⟶ **abnormal liquids** [proprietà macroscopica]	
		molecular complexes	
Interazione fra molecola e ambiente ⟶			Fig. 1
Macroscopico	Proprietà delle sostanze	**electrophiles**	
		dielectric constant	
		ionized	
		ionizing	

possiamo assumere tranquillamente (*very safely*) che la differenza essenziale fra la molecola polare e quella non polare è che, nella prima, uno o più elettroni sono tenuti da vincoli abbastanza deboli».[26] Ed è appunto da una proprietà degli elettroni che Lewis inizia la sua disamina: «nella molecola polare gli elettroni, essendo mobili, si muovono in modo da suddividere la molecola in parti positive e negative». Poi l'Autore tratta quattro proprietà molecolari, ma da quella dell'associazione fra molecole si sposta per porsi sul livello macroscopico dei «liquidi anormali» (rispetto a calore di vaporizzazione, viscosità, etc.). A questo punto vi è come una pausa nel ragionamento, e il discorso viene esteso al rapporto fra molecola e polarità dell'ambiente; viene anche inserita una figura, meramente qualitativa, ma efficace per sottolineare la relatività del concetto di molecola non polare. Nella Figura 1 è riportato «il grado di polarità di una sostanza come ordinata, e la forza dell'ambiente polare in ascissa».[27] Il rinvio a questa figura rappresenta uno scarto retorico (segnalato nella mia Tabella 1), importante perché sposta l'attenzione del lettore sui sistemi reali e sulla dipendenza della fenomenologia elettronica della singola molecola dal suo *habitat*.

Lewis giunge così alla seconda fase del suo ragionamento, in cui parla «delle proprietà elettriche che distinguono le *sostanze* polari dalle non polari».[28] La sezione si conclude con un'affermazione molto decisa: «osservando l'intero campo dei fenomeni chimici siamo, io credo, forzati a concludere che la distinzione fra i tipi più estremi, polare e non polare, è solo [questione] di grado».[29] Un aspetto conoscitivo per noi rilevante di questa parte dell'articolo risiede nella progressione dal livello microscopico a quello macroscopico, il tutto programmaticamente ricondotto ad un'*unica causa* che agisce nel livello più profondo — l'elettronico.[30]

L'articolo che stiamo discutendo è tra i più noti nella storia della chimica del Novecento perché propose il *Cubical Atom*, modello famosissimo e utilissimo. Ho ripreso dal testo originale la Figura 2, che presenta con estrema nitidezza il 'funzionamento' del modello atomico dell'Autore, e ho sintetizzato in Tabella 3 il signi-

26 Rif. 23, p. 764; sottolineatura mia.

27 Ib., p. 765.

28 Ib., p. 766; sottolineatura mia.

29 Ib., p. 767.

30 Si noti che il termine *electrophiles* in Tabella 2 è un sostantivo plurale, come *complexes*. l'Autore fin dal 1906, in un lavoro sulla conducibilità di soluzioni in iodio liquido, aveva definito le proprietà di un 'elettrofilo', una sostanza appartenente ad una classe particolare, come un 'acido' o un 'elettrolita': «una sostanza (*Substanz*) composta di due parti: fortemente negativa e positiva»; cfr. G.N. LEWIS, P. WHEELER, «Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen im flüssingem Jod», *Z. phys. Chem.*, *56*, pp. 179-211 (1906), alla p. 189. Nel testo del 1906, la frase continuava «... nel senso di Abegg and Bodländer»; Lewis rinviava ad un importante articolo del 1899 dei due chimico-fisici tedeschi, che a meno di due anni dalla scoperta dell'elettrone avevano elaborato una prima teoria elettronica dell'elettroaffinità; cfr. R. ABEGG, G. BODLÄNDER, «Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik», *Z. anorg. Chem.*, *20*, 453-499 (1899).

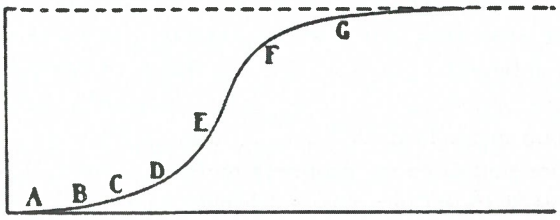

Figura 1

ficato dei sei postulati su cui Lewis fonda il *Cubical Atom*. Riporto qui integralmente il testo del terzo postulato, il più famoso:

3. L'atomo tende a mantenere un numero pari di elettroni nel guscio (*shell*), e in particolare a mantenere otto elettroni che sono di solito disposti simmetricamente, agli otto vertici di un cubo.[31]

Ovviamente è proprio la stessa articolazione di questi postulati che evidenzia l'*alto livello teorico* del contributo del chimico-fisico americano.

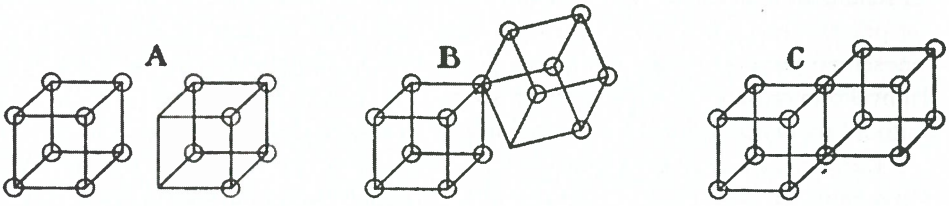

Figura 2

Per quanto riguarda il legame chimico esso è presentato appunto in Figura 2, dove da sinistra a destra 'vediamo' il processo di formazione di una molecola I_2 a partire dagli ioni I^- e I^+. Qui sono evidenti le origini elettrochimiche del pensiero di Lewis, ma nello stesso tempo risulta chiarissimo che il legame nella molecola I_2 è dovuto ai «due elettroni comuni».[32] Il concetto fondamentale della coppia di elettroni condivisi è ripreso più volte nel testo, insieme alla possibilità che — comunque — si abbia una distribuzione ineguale di cariche:

Per esprimere questa idea di unione chimica in simboli suggerirei di usare due punti [...] per rappresentare i due elettroni che agiscono come collegamento fra i due atomi. Così possiamo scrivere Cl_2 come Cl : Cl. Se in certi casi desideriamo mostrare che un atomo della

[31] Rif. 23, p. 768.
[32] Ib., p. 775.

molecola è *in media* caricato negativamente possiamo spostare i due punti più vicino all'elemento negativo. Così possiamo scrivere Na :I, e I :Cl.[33]

Lewis vuole essere certo di essere stato ben compreso e insiste:

È evidente che il tipo di unione che ho descritto finora, sebbene coinvolga due elettroni tenuti in comune da due atomi, ciò non di meno corrisponde al legame singolo come è usato comunemente nelle formule grafiche.[34]

Il raccordo che Lewis cerca tenacemente con la tradizione chimica non è solo strumentale rispetto alla comprensione del testo da parte dei chimici non impegnati nella ricerca teorica, esso ha per il chimico fisico americano un valore conoscitivo *per se*. Infatti, se il legame semplice e doppio sono facilmente interpretati nei termini di uno spigolo o di una faccia messi in comune, di fronte al problema di spiegare il legame triplo Lewis ricorre ad un espediente modellistico che, nello stesso momento in cui viene realizzato, collega l'Autore con il ricco passato della chimica classica e lo 'proietta' nel futuro dell'accoppiamento di spin — una proprietà ancora da scoprire.

Tabella 3 - *I sei postulati di Lewis, 1916.*

	Tema del Postulato				*Intenzioni conoscitive di Lewis*
	Struttura elettronica	*Proprietà della struttura elettronica*	*Proprietà degli elettroni*	*Le forze*	
<1>	**Nocciolo**	Inalterabile nel nocciolo			Spiegano il mutamento chimico
<2>	**Guscio**	Variabile nel guscio			
<3>			**Parità**		Spiegano le proprietà degli atomi e delle molecole
<4>		**Compenetrabilità**			
<5>			**Mobilità**		
<6>				**Forze modificate**	Costituisce lo scarto epistemologico

[33] Ib., pp. 776-777; corsivo aggiunto.
[34] Loc. cit.

Il chimico fisico americano afferma (retoricamente) di farsi guidare solo dalla fenomenologia chimica, e che la «loro interpretazione migliore in termini di struttura atomica» lo ha portato a considerare «una disposizione piuttosto diversa del gruppo di otto elettroni», almeno nel caso delle «sostanze maggiormente non polari». Lewis invita il lettore a considerare la Figura 3, in cui gli spigoli in neretto rappresentano la posizione iniziale delle quattro coppie di elettroni condivise da un atomo di carbonio saturo e quattro altri atomi con cui è legato (con una geometria tetraedrica). A questo punto, con un'operazione concettuale magistrale l'Autore scrive:

se ora assumiamo [...] che ciascuna coppia di elettroni abbia una tendenza ad avvicinarsi, forse per una forza magnetica[, andando] ad occupare le posizioni indicate dai cerchi punteggiati, allora noi abbiamo un MODELLO che è meravigliosamente adatto a rappresentare tutte le caratteristiche dell'atomo di carbonio.[35]

Con l'esito straordinario di questo 'movimento' Lewis non solo riesce a spiegare «il fenomeno della libera mobilità attorno un legame singolo», ma propone un'interpretazione elettronica integrale della tradizione di chimica organica, la più ricca di successi, sperimentali e teorici:

il gruppo di otto elettroni in cui le *coppie* (*pairs*) sono disposte simmetricamente attorno al centro dà identicamente il MODELLO dell'atomo di carbonio tetraedrico che è stato di così notevole utilità attraverso l'intera chimica organica.[36]

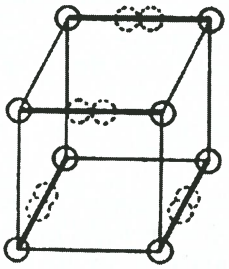

Figura 3

L'aspetto autoriflessivo dello stile di Lewis è evidente in parecchi punti dell'articolo, diventa estremamente significativo al termine della terza sezione, quando l'Autore si presenta in prima persona, e valuta il significato epistemologico della propria proposta:

[35] Ib., p. 780; ho aggiunto il maiuscoletto.
[36] Loc. cit.; corsivo di Lewis, maiuscoletto mio.

questo breve resoconto della TEORIA della struttura atomica e molecolare potrebbe essere esteso quasi indefinitamente [...] ma credo che si sia detto abbastanza per mostrare come, mediante IPOTESI semplici, possiamo spiegare i più diversi tipi di unione chimica e come possiamo costruire MODELLI che illustrano la transizione continua fra le sostanze più polari e quelle più non-polari.[37]

Dicevo all'inizio di questa parte dedicata a Lewis che il suo stile di scrittura era molto complesso, pur rimanendo chiaro, comprensibile, efficace. Nella prossima sezione vedremo in qual modo le sue proposte furono reinterpretate dai chimici organici inglesi.

2.2. *Un'amicizia: R. Robinson e A. Lapworth*

La figura di Robert Robinson (1886-1975)[38] è indubbiamente fra le più interessanti della chimica contemporanea, sia per i contributi decisivi dati alla nascita della chimica organica fisica, sia per quegli studi sui composti organici naturali che gli valsero il premio Nobel per la chimica nel 1947. Robinson si iscrisse nel 1902 all'Università di Manchester per seguire gli studi di chimica, trovando subito un forte incentivo nelle splendide lezioni di W.H. Perkin (1860-1929). Lavora nel laboratorio diretto da Chaim Weizmann (1874-1952), con cui si lega in rapporti di amicizia; in questo stesso laboratorio incontra Gertrude Walsh, assistente di Weizmann, che diventerà poi sua moglie. Ottiene il diploma nel 1905, e diventa *lecturer* nel 1909, lo stesso anno in cui Arthur Lapworth (1872-1941), a Manchester fin dal 1904, diventa *senior lecturer*.[39] Fra i due scienziati nasce un reciproco interesse professionale, rinsaldato da un comune amore per Mozart,[40] ma è Robinson ad essere particolarmente incuriosito dallo speciale intuito che Lapworth sembra possedere per prevedere l'andamento delle reazioni. Così Robinson viene introdotto dal nuovo — e più anziano — collega ad un modo di considerare la reattività organica basato sulla presenza nelle strutture di polarità alternate latenti, dovute alla diversa elettronegatività degli atomi costituenti le molecole. Era una concezione che in parte si rifaceva alla teoria delle affinità latenti di Thiele, e che malgrado il carattere puramente qualitativo sembrava avere una certa efficacia predittiva.

Nella nostra ricerca non è utile seguire i due scienziati nella loro carriera professionale. Ci basta ricordare che Robinson nel 1912 sposa Gertrude Walsh e ottiene la sua prima cattedra a Sidney, mentre nel 1913 Lapworth succede a Perkin sulla cattedra di chimica organica di Manchester. Robinson fu a lungo accademicamente inquieto, occupando non meno di cinque diverse cattedre in 17 anni;[41] mal-

[37] Ib., pp. 782-783; maiuscoletto mio.
[38] Rif. 4 (e), (g).
[39] Rif. 4 (b); Rif. 7, p. 176.
[40] Robinson era un ottimo pianista e Lapworth suonava il violino. Rif. 7, p. 177.
[41] Rif. 38.

grado questo girovagare, nel periodo più intenso dei suoi interessi teorici il grande chimico inglese fu ancora a Manchester, dal 1922 al 1928, proprio sulla cattedra di chimica organica, lasciata da Lapworth che era divenuto professore di Chimica fisica e inorganica, nonché direttore del Dipartimento. In seguito allo 'sbarco' in Inghilterra della teoria elettronica di Lewis, questi anni si dimostreranno cruciali per la nascita della chimica organica fisica, ma prima di giungere ad essi conviene fermarsi almeno su un paio di lavori precedenti di Robinson, in modo da avere un riferimento sulle possibilità interpretative di un 'pensiero parallelo' a quello del chimico fisico americano.

In collaborazione con Ellice Hamilton, nel 1916, Robinson pubblicò un articolo sulla costituzione di certi sali organici, come parte di una serie riguardante la teoria delle reazioni di addizione a sistemi insaturi coniugati. Nel corso della ricerca gli Autori si erano convinti che certe trasformazioni nella struttura delle molecole diventavano più comprensibili se si ammetteva la formazione preliminare di anelli mediante l'intervento di valenze parziali. Hamilton e Robinson riferivano le «valenze parziali» a ciò «che può essere chiamato l'insaturazione del legame semplice». La trasposizione pinacolinica poteva essere assunta come modello. Ho ripreso in Figura 4 la rappresentazione grafica e il testo (inseparabile!) con cui gli Autori hanno argomentato la loro congettura. Commentando l'ultimo 'stadio' della trasposizione essi affermano: «la medesima condizione può ovviamente essere raggiunta con tre altri percorsi simili. L'ultimo stadio (*stage*) ha già lo stesso arrangiamento della pinacolina, che è ottenuto mediante un movimento di elettroni».[42] Le formule di Hamilton e Robinson rappresentano bene la dinamica di questo movimento di elettroni, assumendo che vi sia una preliminare disponiblità di valenze parziali, palesemente qui aggiuntive[43] rispetto al legame semplice e di esso più 'mobili'.

Sulla mobilità degli elettroni, adesso connessa con una polarità dei legami, Robinson tornò nel 1920, in una memoria letta alla Società letteraria e filosofica di Manchester, e poi pubblicata sui *Memoirs* della Società con il titolo «La coniugazione delle valenze parziali». Qui l'Autore sosteneva che il prerequisito di ogni mutamento chimico era «l'attivazione di una o più molecole», e che questo avveniva «mediante la coesione e il riarrangiamento delle valenze, molto probabilmente un sinonimo dei cambiamenti nella posizione di elettroni». Robinson affermava che «la rappresentazione del fenomeno di coniugazione e di addizione ai sistemi coniugati è molto semplificata dall'uso della teoria della valenza divisibile e polare», e

[42] E.E.P. Hamilton, R. Robinson, «An Extension of the Theory of Addition to Conjugated Unsaturated Systems. Part I. Note on the Constitution of the salts of 1-Benzylidene-2-methyl-1:2:3:4-tetrahydro*iso*quinoline», *J. Chem. Soc.*, pp. 1029-1038 (1916). Nella lettura dell'articolo la presenza della guerra in corso si sente subito, nella prima pagina: «L'indagine su questa sostanza è stata inevitabilmente interrotta, ma sarà ripresa non appena sarà possibile».

[43] Saltzman sostiene invece che per Robinson le valenze parziali derivavano da quelle normali, e non erano ad esse aggiuntive; cfr. Rif. 4 (e).

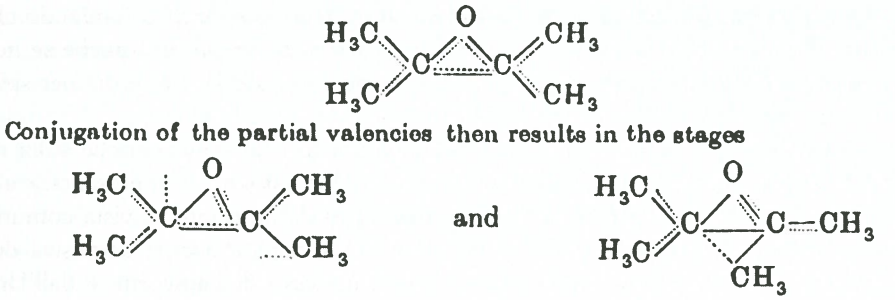

Figura 4

concludeva che assumendo la suddivisione della valenza le reazioni potevano essere rappresentate come se «fossero quasi continue e con molte fasi intermedie».[44] Si sente qui come i ragionamenti sugli 'stadi' delle reazioni, descritti esemplarmente in Figura 4, siano approdati ad una descrizione della reazione come un processo continuo. Per questa *representation* Robinson non utilizza ancora nessun modello atomico definito, e gli elettroni sono chiamati in causa come referenti ontologici generici, enti sub-atomici portatori di cariche. Essi assumeranno un significato molto più preciso l'anno successivo, quando Langmuir terrà a Edimburgo una conferenza che si rivelerà di grande impatto sulla comunità dei chimici britannici.

2.3. *Da Edimburgo a Cambridge, 1921-1923*

In Europa e negli stessi Stati Uniti molti chimici vennero a conoscenza dell'esistenza del modello atomico di Lewis attraverso il lavoro di applicazione, estensione e divulgazione di Irving Langmuir (1881-1957). L'attività pubblicistica intensa e le numerose conferenze del chimico americano attrassero l'attenzione della comunità sulla teoria di Lewis, di certo a vantaggio della diffusione del modello, ma con modalità che misero decisamente in ombra il contributo del suo creatore. In ogni modo fu proprio attraverso questa attività divulgativa che la comunità britannica prese contatto con l'euristica di Lewis: un atomo 'cubico', con una configurazione stabile di otto elettroni, e il *legame chimico* normalmente costituito da una coppia di elettroni. Langmuir infatti fu invitato dalla British Association for the Advancement of Science a tenere una conferenza plenaria davanti alle sezioni di chimica e di fisica della Associazione, riunite in seduta congiunta. Lapworth ebbe anche occasione di interagire direttamente con il chimico americano, e gli espose la propria teoria delle polarità alternate; non senza ironia sulle pretese 'onnivore' di

[44] Cit. in Rif. 4 (e), e in Rif. 7, pp. 185-186.

Langmuir Lapworth mise al corrente Robinson di questo contatto, affermando che Langmuir era sicuro di poterci lavorare sopra (*is sure to be 'on' it*) «anche se non ha la più pallida idea (*a ghost of an idea*) di come applicare la sua teoria per spiegare i 'principi'».[45]

Sull'onda di un simile rinnovato interesse per le riflessioni teoriche sulla reattività organica i due amici decisero di unire i loro sforzi, e di presentare alla Chemical Society due contributi separati, ma scritti da un punto di vista comune. L'11 gennaio 1922 la redazione del *Journal of the Chemical Society* acquisiva due manoscritti inviati formalmente da Manchester, nel caso di Lapworth, e dall'Università scozzese di St. Andrews, nel caso di Robinson. Uno degli aspetti più evidenti del coordinamento dei due articoli è la presenza di ampie introduzioni, corredate da dettagliate bibliografie, e atte a fare il punto sulle proposte precedenti a proposito di «una teoria definita della valenza» e dell'«applicazione delle concezioni elettriche alle reazioni dei composti del carbonio»,[46] nonché sulle molte notazioni grafiche in uso e sulla «base fisica comune» finora mancante in tutte le teorie connesse alle notazioni stesse.[47] Le indicazioni bibliografiche sono per noi importanti (come lo erano per il lettore di allora) perché chiariscono quali fossero i riferimenti essenziali dei nostri due Autori. L'articolo di Lapworth inizia attribuendo i grandi, recenti progressi teorici a tre ricercatori: Thomson, Lewis e Langmuir — nell'ordine — e prosegue citando i numerosi chimici che in vario modo hanno utilizzato teorie 'elettriche'. Robinson insiste in particolare sul rapporto strettissimo fra notazione e teoria, e al termine di una precisa disamina indica l'obbiettivo che si è dato, e i referenti che si è scelto:

> Mentre tutte queste teorie e i loro corrispondenti strumenti (*devices*) di simbolizzazione si sono dimostrati utilizzabili (*serviceable*) come ipotesi di lavoro, manca un legame che le connetta nella forma di una base fisica comune, ed è scopo della presente comunicazione suggerire che un simile legame può essere trovato nella teoria di Thomson e di Lewis-Langmuir.[48]

Questa lunga citazione riprende un passo cruciale nel testo di Robinson. In effetti l'Autore offre al suo lettore due diversi percorsi teorici che pure confluiscono nel suo tentativo di comprensione. Il primo percorso è nel testo, connotato da una connessione con la teoria delle valenze parziali, e presenta questa successione di

[45] Lettera di Lewis a Robinson, 17 giugno 1922; cit. in Rif. 7, p. 186; i 'principi' a cui Lapworth si riferisce sono quelli espressi nella già ricordata comunicazione alla Manchester Philosophical Society, primo fra tutti il «principio delle polarità alternate indotte».

[46] A. LAPWORTH, «A Theoretical Derivation of the Principle of Induced Alternate Polarities», *J. Chem. Soc.*, *121*, pp. 416-427 (1922), alla p. 416.

[47] W.O. KERMACK, R. ROBINSON, «An Explanation of the Property of Induced Polarity of Atoms and an Interpretation of the Theory of Partial Valencies on an Electronic Basis», *J. Chem. Soc.*, *121*, pp. 427-440 (1922), pp. 427-428.

[48] Ib., p. 428.

autori: Thiele, Flürscheim, Vorländer, Michael, Lapworth, Werner, dopo i quali, in un paragrafo successivo, si legge il testo che ho riportato, e che contiene i nomi di Thomson, Lewis, e Langmuir.[49] Questa linea argomentativa non contiene indicazioni bibliografiche precise. Il secondo percorso è in una nota — questa sì bibliografica — posta al termine del passo citato. Qui i riferimenti sono precisi, e indicano un'attenzione rigorosa alle proposte originali di chimici e fisici; così incontriamo Abegg e Bodländer (1899), Abegg (1904), Thomson (1903, 1904, 1906, 1921), Ramsay (1908), Lodge (1904), Lewis (1916), Langmuir (1919, 1920),[50] Kossel (1920). L'apprezzamento del contributo di Thomson è particolarmente caloroso:

> nello sviluppo del moderno punto di vista elettronico della natura della valenza il ricercatore (*worker*) di maggior influenza è stato Sir Joseph Thomson, la cui teoria sulla natura del legame chimico comprende tutti gli aspetti che sono effettivamente essenziali per l'interpretazione dei simboli impiegati dai chimici organici.[51]

Ma, al di là del riconoscimento all'opera rilevante di uno scienziato di fama, non ci deve sfuggire in questa citazione un tratto di estrema rilevanza epistemologica: Robinson si propone un'*interpretazione dei simboli* già in uso nel dialetto scientifico dei chimici organici, evidenziando così una *precedenza epistemica della rappresentazione rispetto all'interpretazione*. Per quanto riguarda i contenuti degli articoli di Lapworth e Robinson dobbiamo limitarci ad un minimo di sintetiche indicazioni.

Se Lapworth parla di «interpretazioni della valenza basate sui moderni punti di vista elettronici», nel suo caso si tratta anche di riformulare il *proprio* punto di vista: «L'autore, nel compilare tutti i precedenti articoli, aveva in mente il più vecchio punto di vista che legami e valenze denotassero qualcosa della natura dei tubi di forza», ora si può mantenere una simile concezione anche «quando la combinazione chimica sta per essere generalmente accettata come associata con la condivisione di elettroni da parte degli atomi».[52] Qui, come altrove, l'Autore richiama con una certa indifferenza modellistica entrambe le proposte, di Thomson e Lewis. Un altro punto rilevante è il tentativo di Lapworth di collegare il suo concetto di 'atomi chiave', gli iniziatori delle polarità alternate nelle strutture molecolari, con «l'ordine dell'affinità degli elementi [...] per gli elettroni nei loro strati esterni ('ottetti')».[53]

[49] In realtà i due chimici inglesi indicano percorsi teorici diversi, come si vede anche dalla semplice successione degli Autori citati. La sequenza di Lapworth è: Thomson, Lewis, Langmuir, Fry, Robinson, Conant, Prins, Vorländer. Una discussione anche minimale di queste genealogie ci porterebbe troppo lontani. Per Bernard Flürscheim (1874-1955), una figura comunque rilevante nel mio racconto, rinvio al Rif. 8, pp. 518-519.

[50] Robinson indica quattro lavori di Langmuir, due per ciascuno degli anni indicati. La verbosità di Langmuir prevale sul rigore di Lewis.

[51] Rif. 47, p. 428.

[52] Rif. 46, p. 422.

[53] Ib., p. 425; si sente qui un'eco precisa della proposta di Abegg e Bodländer citata al Rif. 30.

Anche Robinson discute la polarità delle molecole in termini di elettronegatività: «la presenza di O, N, Cl, in qualsiasi posizione in una molecola accresce il potere di trattenere elettroni da parte dell'intera composizione (*assemblage*)»; così pure utilizza contestualmente i tubi di forza di Thomson e gli ottetti di Lewis e Langmuir. Ma vi sono nel suo contributo diversi altri punti più importanti per il successivo sviluppo della chimica organica fisica. In primo luogo è chiaramente indicata la possibilità che certe strutture molecolari abbiano una distribuzione di cariche oscillante fra distribuzioni diverse; in questi casi «il sistema è probabilmente oscillante, con gli atomi di carbonio terminali che diventano a turno debolmente elettropositivi e elettronegativi».[54] Questa oscillazione si basa sulla concezione di una mobilità degli elettroni che assume un ruolo cruciale nel caso della struttura elettronica del benzene. Le due formule di Kekulé sono re-interpretate con legami carbonio-carbonio costituiti alternativamente da una e due coppie di elettroni, ma esse sono derivate a loro volta da una terza in cui tutti i legami sono identici fra di loro e sono dati da tre elettroni condivisi da ciascuna coppia di atomi di carbonio contigui («sesquivalenze»). Il testo che illustra le strutture elettroniche di Figura 5 è il seguente: «si vede che la relazione di XI con la formula di Kekulé XII è notevolmente stretta, e che coinvolge il movimento di elettroni, non da atomo ad atomo, ma semplicemente verso nuove posizioni in tre ottetti».[55]

Strutture elettroniche analoghe sono discusse anche nel caso del naftalene e dell'antracene; qui l'Autore parla esplicitamente di «fasi più stabili o medie» nella «configurazione (*arrangement*) degli ottetti».[56] Un altro punto dell'argomentazione di Robinson — di grande importanza — riguarda l'attribuzione a *two salt-forming electrons* della formazione di sali da parte delle ammine. La funzione di questi *free electrons*[57] è discussa dall'Autore in diversi parti dell'articolo; così viene indicato chiaramente il loro coinvolgimento nei sistemi insaturi: «la relativa, normale, instabilità degli elettroni liberi dell'atomo di azoto rende conto della facilità con cui entrano nei sistemi coniugati».[58] Di questi elettroni liberi Robinson dà anche una «notazione convenzionale», che è opportuno riportare nella forma originale (vedi Figura 6), in quanto dovremo riferirci ad essa anche nella prossima sezione, dedicata alla polemica fra Robinson e Ingold. Nell'esposizione originale del nostro Autore le formule di Figura 6 sono presentate in una nota a piè di pagina, richiamata dall'asterisco posto accanto alla struttura XI di Figura 5. In questa notazione «un elettrone singolo» è rappresentato da un punto, «due elettroni da un legame

[54] Rif. 47, p. 433.

[55] Ib., p. 437. A p. 428 Robinson aveva scritto: «La formula del benzene data a p. 437 è già stata proposta da Thomson».

[56] Ib., p. 438; in più punti dell'articolo specifiche «costituzioni elettroniche» sono definite come «fasi», più o meno stabili.

[57] È da questo contesto che ho ricavato il titolo della presente relazione.

[58] Rif. 47, p. 434.

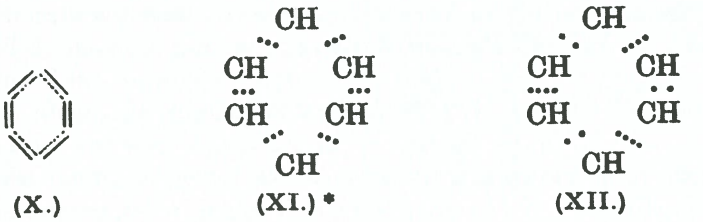

Figura 5

ordinario»; le formule di Figura 6 rappresentano rispettivamente le «costituzioni elettroniche di chetene, acido propiolico, carbilamina, formonitrile, nitrosodimetilanilina, cloruro di benzenediazonio».[59] Si vede chiaramente che coppie di elettroni mobili sono presenti sugli atomi di carbonio, azoto, ossigeno e cloro.

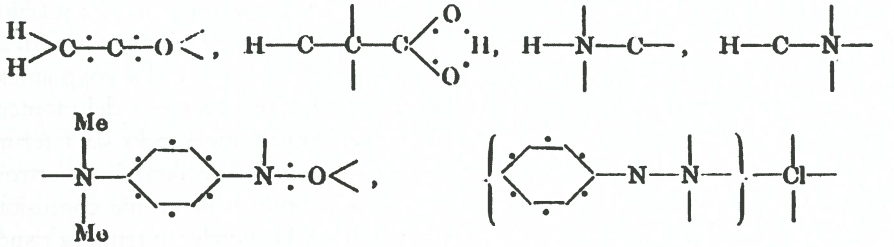

Figura 6

Ovviamente Lapworth e Robinson non furono gli unici esploratori del vasto territorio conoscitivo aperto nella chimica organica dai modelli elettronici di Thomson e Lewis. Nel 1920 Thomas Martin Lowry (1876-1938) era stato chiamato a ricoprire la prima cattedra di chimica fisica istituita a Cambridge;[60] nel 1923 pubblicò un notevole articolo sulla polarità dei doppi legami, le cui parole iniziali stabilivano la tesi dell'intero contributo: «Scopo di questo articolo è di suggerire che, mentre un legame singolo può essere o una covalenza o un'elettrovalenza, un doppio legame in chimica organica di solito reagisce come se contenesse (*contained*) una covalenza e un'elettrovalenza».[61] La reattività dei doppi legami era ricondotta ad una polarizzazione, in cui un paio di elettroni in un doppio legame

[59] Ib., p. 437.

[60] Rif. 4 (h).

[61] T.M. Lowry, «Studies of Electrovalency. Part I. The Polarity of Double Bond», *J. Chem. Soc.*, *123*, pp. 822-831 (1923); il primo riferimento bibliografico di questa nota è all'articolo di Lewis del 1916.

diventano 'proprietà' di un solo atomo di carbonio.[62] È questo tipo di 'proprietà' che era stata descritta da Robinson tre anni prima nelle formule di Figura 6, ma senza l'indicazione di cariche. Nello stesso anno la congettura di Lowry fu 'corroborata' dai dati sperimentali raccolti da un suo allievo, impegnato nel conseguimento del PhD — con qualche ritardo per aver partecipato alla guerra come ufficiale di artiglieria. Si trattava di Ronald G.W. Norrish (1897-1978),[63] che aveva studiato la cinetica della reazione di addizione all'etilene del bromo in fase vapore; la reazione era stata condotta in un recipiente di vetro con le pareti ricoperte di acido stearico, nude, o ancora spalmate con alcool cetilico, cera paraffinica. Il giovane ricercatore aveva così dimostrato che la velocità di reazione diminuiva in modo drammatico nell'ordine indicato dalle sostanze citate, in funzione della diminuizione della 'polarità' delle pareti con cui entravano in contatto i reagenti.[64]

Il 1923 fu un anno particolare per Lowry e per la comunità scientifica inglese. Per celebrare il venticinquesimo anniversario della scoperta dell'elettrone, Lowry e la Faraday Society organizzarono una *Discussion*, che si tenne a Cambridge il 13 e 14 luglio 1923. L'incontro fu dedicato alla «Teoria elettronica della valenza», e la sede fu il Dipartimento di Chimica Fisica di cui Lowry era Direttore. La relazione introduttiva fu tenuta da un invitato d'eccezione, Lewis. Il chimico americano sostenne che «il più fondamentale fenomeno della chimica» era «l'accoppiamento di due orbite elettroniche, con la neutralizzazione del loro campo e del momento magnetico»; si rivolse poi ai problemi di nomenclatura attaccando sia i termini 'polare' e 'non polare' per indicare i legami, sia le parole 'covalenza' e 'elettrovalenza', che gli sembravano un ritorno al passato e fonte di parecchia confusione. Seguirono due altri contributi generali; il primo, di R.H. Fowler, intendeva rispondere ad una serie di questioni sull'atomo di Bohr in relazione al problema della covalenza, questioni poste dall'ospite della *Discussion*, Lowry; il secondo, di N.V. Sidgwick, concerneva la natura del legame non polare. Lowry approffittò decisamente della sua posizione, e fece mettere nei *proceedings* ben tre comunicazioni: una, generale, sull'applicazione della teoria elettronica della valenza alla chimica organica, le altre due sulla ionizzazione intramolecolare nei composti organici[65] e sul trasferimento di affinità chimica attraverso legami semplici.[66] La posizione di Lowry a proposito dei «doppi legami misti», che sarebbero stati costituiti da un legame semplice covalente e da un legame elettrovalente, fu duramente attaccata in una comunicazione congiunta, redatta da Lapworth e Robinson.[67] Per parte sua

[62] Ib., p. 828.

[63] Norrish avrà il premio Nobel per la chimica nel 1967.

[64] Cfr. Rif. 151, pp. 99-100.

[65] Qui Lowry esponeva la tesi espressa anche in Rif. 61.

[66] Riassunti letti in *Chemisches Zentralblatt, 1924*, vol. II, pp. 417-419.

[67] Alla luce di questo attacco di Robinson a Lowry sembra piuttosto fuorviante quanto ha scritto Saltzman: «Le difficoltà di Robinson con il doppio legame furono alleviate da un suggerimento fatto da Lowry nel 1923»; il 'suggerimento' è quello di Rif. 61, espressamente respinto da Robinson e Lewis; la tesi di Saltzman è in Rif. 4 (d), p. 501.

Robinson presentò anche un contributo proprio, in cui riprendeva le posizioni già espresse nell'articolo scritto in comune con Kermack,[68] l'articolo fondamentale che ho già commentato a lungo.[69]

Nulla di nuovo emerse dall'incontro di Cambridge, anzi. Tutte le tensioni conoscitive e accademiche esistenti furono semplicemente riaffermate, come gli attacchi di Lewis alla nomenclatura proposta da Langmuir, quelli di Lapworth e Robinson a Lowry o ancora quelli di Jocelyn Thorpe a Robinson: «la teoria della polarità spiega tutto e predice nulla».[70] Nella prossima sezione vedremo alcune fasi di un duro scontro fra Robinson e un più giovane avversario, allievo di Thorpe, uno scontro combattuto sul terreno teorico come su quello sperimentale, alla luce del quale la frase di Thorpe suona come un grido di sfida.

2.4. *Polemiche velenose, tensioni fruttuose*

Siamo così giunti all'inizio della furibonda controversia che vide come personaggi principali Lapworth e Robinson da una parte e Ingold dall'altra. Si tratta di una sequenza di eventi celebre, se non addirittura leggendaria nella tradizione interna della disciplina,[71] studiata e ripercorsa più volte dagli storici;[72, 73] però prima di considerare gli aspetti principali della polemica va introdotta la figura di Christopher Kelk Ingold (1893-1970). Ingold studiò in una sede periferica, lo Hartley University College di Southampto, ma come più tardi Hughes (*vide infra*) ebbe un insegnante eccellente nella persona di D.R. Boyd (1872-1955). Nel 1913, già *postgraduated*, entra nel laboratorio di J.F. Thorpe (1872-1940) all'Imperial College di Londra. Thorpe introduce il giovane allievo nei campi da lui prediletti in chimica organica, i fenomeni di tautomeria e gli *spiro* composti eterociclici. Presto la collaborazione fra i due ricercatori si svolge su un piano di parità scientifica, e si mantiene attiva anche durante la permanenza di Ingold nei laboratori della Cassel Cyanide Company, fra il 1918 e il 1920. Nominato *lecturer* di chimica organica, Ingold si dimostra scienziato di estremna fertilità, e fra il 1920 e il 1924 'completa' il suo primo centinaio di lavori, indulgendo a indagini di estremo dettaglio, come negli otto articoli dedicati all'acido metanotriacetico. Era questo un composto alquanto esotico, sintetizzato da Ingold su richiesta del suo maestro, che ne vedeva la connessione con gli *spiro* composti.[74] In tutta questa massa di lavori Ingold non

[68] Riassunti letti in *Chemisches Zentralblatt, 1924*, vol. II, pp. 573-574.

[69] Rif. 47.

[70] La citazione di Thorpe è tratta dal Rif. 7, p. 190; su Thorpe *vide infra*.

[71] Cfr. Rif. 8, p. 546.

[72] Rif. 4, (e), (g); Rif. 7, pp. 187-193; Rif. 8, 521-531.

[73] D.A. Davenport, «On the comparative unimportance of the invective effect», *Chemtech*, pp. 526-531 (1987).

[74] C.W. Shoppee, «Christopher Kelk Ingold», *Biographical Memoirs of the Royal Society, 18*, pp. 349-371 (1972).

dimostrò il minimo interesse per la teoria elettronica della valenza, mentre numerosissimi lavori preparativi erano orientati a corroborare un'ipotesi di Thorpe e Ingold sulla possibile 'deflessione' (*deflection*) delle valenze.[75]

Dato l'orientamento teorico di Ingold, e il suo amore per la più classica delle discipline chimiche, l'organica preparativa, la riunione della Faraday Society del 1923, celebrativa della scoperta dell'elettrone non doveva attrarlo in nessun modo. La presenza di Ingold alla *Discussion* di Cambridge è infatti molto dubbia, in quanto non compare nessun suo intervento nei *proceedings*; solo Nye ne suggerisce la partecipazione, sulla base di una testimonianza (a mio parere) piuttosto incerta, mentre Brock ha scritto con una certa enfasi: «egli [Ingold] si fece notare per l'assenza all'importante discussione della Faraday Society sulla teoria elettronica della valenza».[76] Fu il 1924 ad essere un anno cruciale per Ingold, in quanto fu eletto membro della Royal Society e scelto per la cattedra di chimica all'Università di Leeds. Il 1924 fu per lui anche un anno molto particolare, in un certo senso fatale, perché negli ultimi mesi il trentunenne astro della chimica organica preparativa decise di esordire da protagonista nel campo della chimica organica teorica, utilizzando a questo scopo la tribuna più prestigiosa della chimica britannica, quella della Chemical Society alla Burlington House di Londra. Molti degli articoli pubblicati sul *Journal* venivano prima presentati oralmente in una seduta della Società, e spesso seguivano dibattiti con un'accesa partecipazione del pubblico. Così era già stato nel 1923, quando, a proposito di una certa reazione prototropica Lowry aveva instancabilmente attaccato Ingold, fino al momento di lasciar la sala per prendere l'ultimo treno per Cambridge.[77]

Questo sfondo societario era vivace, e per alcuni aspetti pittoresco, era quindi inevitabile che vi fossero interferenze anche con un ricercatore del rilievo di Robinson. Il 15 agosto 1924 Ingold consegnò una nota su una possibile tautomeria del gruppo ossidrilico, in cui rispondeva con una serie di esperimenti negativi ad una ipotesi sulla mutarotazione degli zuccheri avanzata da Robinson.[78] Nel dicembre 1924 Ingold iniziò il suo attacco alle posizioni teoriche di Lapworth e Robinson, posizioni che malgrado le notevoli differenze egli ritenne sempre simili. La sfida

[75] Shoppee afferma che 25 anni più tardi «molta dell'evidenza prima avanzata in favore dell'ipotesi della deflessione della valenza potè essere spiegata in modo coerente nei termini dell'impedimento sterico»; ib., p. 352.

[76] Per Nye, Rif. 7, p. 190; per Brock, Rif. 8, p. 508; anche Davenport (Rif. 73, p. 528) nota l'assenza di Ingold.

[77] L'aneddoto del treno è raccontato in Rif. 74, p. 352; cfr.: J.W. Baker, C.K. Ingold, J.F. Thorpe, «Ring-chain Tautomerism. Part IX. The Mutarotation of the Sugars», *J. Chem. Soc.*, *125*, pp. 268-291 (1924). L'articolo fu consegnato al *Journal* una prima volta il 21 giugno 1923, e una seconda volta, rivisto, il 12 novembre successivo. Nella forma finale la comunicazione contiene una parte matematica di un certo rilievo, dovuta certamente a Ingold.

[78] M.D. Farrow, C.K. Ingold, «Tautomerism Depending on the Mobility of a Hydroxyl Group. Part I. Open - chain Triad Systems», *J. Chem. Soc.*, *125*, pp. 2543-2553 (1924).

consisteva nel predisporre un particolare esperimento di ulteriore sostituzione su un benzene già sostituito, tale che fossero differenti le previsioni dedotte dai modelli che Ingold metteva in opposizione: l'ipotesi di Flürscheim, e un'ipotesi detta di Fry, Lapworth e Robinson.[79] L'articolo fu consegnato alla redazione del *Journal* l'11 dicembre 1924; l'Autore gli aveva impresso, fin dalle prime parole del testo, il carattere di 'manifesto' in favore di una (improbabile) primazia teorica di Flürscheim:

L'ipotesi, avanzata per primo da Flürscheim,* che l'introduzione di un sostituente può dare origine a un effetto che si alterna attraverso un'intera catena di atomi ha incontrato un tale successo nell'interpretazione dei dati della chimica organica † che ora nessuno dubita dell'esistenza nelle catene di carbonio di qualche proprietà capace di alternarsi da atomo ad atomo.[80]

Due note punteggiavano questo primo paragrafo dell'articolo. La prima attenuava il primato di Flürscheim («È molto difficile rintracciare i reali inizi di simili idee»), ricordando anche una «regola» proposta da Lapworth nel lontano 1898. La seconda citava cinque articoli di Flürscheim, e un testo di Harold S. Fry (1878-1949), un chimico americano seguace della prima ora del modello di legame polare propugnato da Thomson fino all'articolo del 1914 (*vide supra*). Fry discuteva le proprietà molecolari in termini di distribuzione di elettroni e di cariche atomiche; il nesso suggerito da Ingold con l''ipotesi' di Flürscheim era inesistente. Ma Ingold insiste nel costruire una gerarchia epistemologica inconsistente, e afferma subito dopo:

La teoria, tuttavia, è stata avanzata in due forme distinte. Secondo l'ipotesi originale di Flürscheim, è la forza dell'affinità chimica che si alterna. Secondo l'ipotesi delle polarità alternanti, sono le cariche elettriche (reali o latenti) sugli atomi (Fry, Lapworth, Robinson e altri).[81]

Per qualunque lettore che non conoscesse le fonti originali, sulla base dell'indubbia autorità di chi scriveva, Fry e tutti gli altri avevano dato solo un'interpretazione diversa alla teoria di Flürscheim. Tanto più — aggiungeva l'Autore — che «le due ipotesi non necessariamente sono mutualmente esclusive».[82] In ogni caso Ingold aveva individuato nelle reazioni di sostituzione del nitrosobenzene un esperimento che le discriminava, e sulla base dei dati ottenuti poteva affermare che «i risultati favoriscono in modo evidente l'opinione che gli effetti nella sostituzione aromatica dipendono da un'alternanza di quantità di affinità chimica, piuttosto che di qualità elettropolare».[83] Al di là dell'esito ritenuto sfavorevole a Lapworth e Robinson, non ci deve sfuggire il senso della vittoria che Ingold si attribuisce: gli

[79] C.K. INGOLD, «The Nature of the Alternanting Effect in Carbon Chains. Part I. The Directive Influence of the Nitroso-group in Aromatic Substitution», *J. Chem. Soc.*, *127*, pp. 513-518 (1925).

[80] Ib., p. 513.

[81] Loc. cit.

[82] Ib., p. 514. Il gioco delle 'intepretazioni' durerà a lungo. Una versione interesssante del gioco sarà analizzata più avanti (v. Tabella 6).

[83] Ib., p. 515.

esperimenti dimostrano *an alternation of quantity, rather than of electropolar quality, of chemical affinity*. In questa frase l'Autore realizza un interessante 'capovolgimento' ontologico: l'affinità chimica è *quantitativa*, mentre sono *qualitative* le diverse cariche nucleari dovute a spostamento di elettroni.

La replica di Robinson al contributo di Ingold fu immediata. Nel numero del 24 dicembre 1924 di un altro giornale societario dei chimici britannici, *Chemistry & Industry*, apparve nella corrispondenza una prima risposta, che dava una spiegazione della sostituzione portata come contro-esempio da Ingold. Era sufficiente ammettere la partecipazione al sistema elettronico dell'anello benzenico del 'paio solitario' (*lone-pair*) di elettroni posseduto dall'atomo di azoto. Un discorso più ampio, che riprendeva questo notevole richiamo all'attività del *lone-pair*, fu pubblicato ancora nel numero del 1° maggio 1925 di *Chemistry & Industry*.[84]

Va (quasi) da sé che la risposta fu ritenuta indeguata da Ingold e contestata con ulteriori esperimenti, questa volta di addizione fra nitrosobenzene e composti insaturi. Fu ora Lapworth a sferrare un contrattacco assai efficace, dimostrando che Ingold, abilissimo preparatore, aveva qui sbagliato nell'identificare i composti di addizione.[85] Ingold però non era uomo da arrendersi facilmente, e riprese il tentativo di 'falsificare' la procedura teorica di Lapworth e Robinson, cercando di sintetizzare composti che costituissero controesempi irrefutabili. In una nota depositata al *Journal of the Chemical Society* l'11 febbraio 1925, Ingold e la moglie (anch'essa chimico di vaglia) trattarono i derivati dell'α-metossivinilbenzene,[86] ma ancora una volta gli avversari riuscirono a giustificare i risultati sperimentali con le loro 'polarità'. La sfida ritenuta definitiva fu lanciata da Holmes e Ingold con un lungo articolo, pesante nei contenuti e nei giudizi, lasciato al *Journal* il 2 maggio 1925. L'antagonista principale era ora Robinson, e l'oggetto più rilevante della ricerca sperimentale era un sale terziario della benzilammina e la benzilammina stessa: per il primo composto la teoria di Flürscheim prevedeva una nitrazione in orto e para, per il secondo una nitrazione in meta, mentre la teoria di Robinson avrebbe inequivocabilmente previsto il contrario. Gli Autori concludevano la discussione teorica con tono esultante:

> Ci sembra che ci sia una sola spiegazione coerente di questi fatti [...]. È stata data prova che l'efficienza degli atomi-chiave «negativi» sta non nell'ordine delle loro affinità elettroniche, ma nell'ordine della loro insaturazione; ci sembra giusto quindi concludere che la proprietà trasmessa è l'insaturazione. Questa è l'essenza della forma di Flürscheim della teoria dell'alternanza.[87]

[84] R. ROBINSON, «Polarization of nitrosobenzene», *Chem. Ind.*, *44*, pp. 456-458 (1925).

[85] Rif. 8, p. 527.

[86] C.K. INGOLD, E.H. INGOLD, «The Nature of the Alternanting Effect in Carbon Chains. Part II. The Directing Influence of the α-Methoxyvinyl Group in Aromatic Substitution», *J. Chem. Soc.*, *127*, pp. 870-875 (1925).

[87] E.L. HOLMES, C.K. INGOLD, «The Nature of the Alternanting Effect in Carbon Chains. Part III. A Comparative Study the Directive Efficiencies of Oxygen and Nitrogen Atoms in Aromatic Substitution», *J. Chem. Soc.*, *127*, pp. 1800-1821 (1925); cit. alla p. 1809.

Robinson ammise che i risultati non erano spiegabili, sia sulla base del proprio modello, sia sulla base di quello di Lapworth; tuttavia fu questo il momento in cui sulle colonne di *Chemistry & Industry* si accese un dibattito virulento, punteggiato di insulti (accademici), che durò dal 15 maggio al 9 ottobre 1925.[88] Tralascerò ora i dettagli della polemica per mettere in evidenza il carattere di stimolo profondo che essa ebbe sulla riflessione teorica di Robinson. In due articoli, consegnati al *Journal of the Chemical Society* il 6 aprile e il 13 maggio 1925, Robinson offriva alla comunità scientifica diversi contributi fondamentali, destinati a rimanere nel patrimonio chimico di teorie e di notazioni fino ai giorni nostri. Nella prima di queste due memorie, firmata anche da J.W. Armit, discusse la particolare stabilità di gruppi di elettroni («il paio o doppietto, l'ottetto») e sostenne che «il possesso di simili gruppi conferisce stabilità chimica, come è dimostrata ad esempio, da una insaturazione ridotta e da una tendenza a mantenere il tipo [chimico]». Qui giungeva ad una conclusione importante:

> Naturalmente queste sono le caratteristiche principali dei sistemi benzenoidi, e qui la spiegazione è ovviamente che sei elettroni sono capaci di formare un gruppo che si oppone alla disgregazione, e che può essere chiamato *sestetto aromatico*.[89]

Il corsivo è nel testo originale, a indicare che gli Autori si rendono perfettamente conto della novità e dell'importanza della proposta. Per meglio orientare il lettore essi inserirono nel testo alcune formule, che ho ripreso in Figura 7 e in Figura 8 dalle pagine del *Journal*. Robinson sottolinea che «l'esistenza del sestetto non coinvolge un cambiamento nella covalenza totale esercitata dagli atomi di carbonio dell'anello, né la teoria [...] richiede qualsiasi particolare assunzione rispetto alla posizione degli elettroni o alle loro orbite nello spazio». Quindi i simboli di Figura 7 rappresentano aspetti particolari del problema e non sono fra di loro inconsistenti: «La prima espressione suggerisce una distribuzione simmetrica degli elettroni nell'anello, e la seconda espressione va considerata un'interpretazione in rapporto alle covalenze».

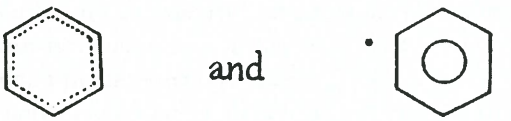

Figura 7

[88] Rif. 73, p. 529.

[89] J.W. Armit, R. Robinson, «Polynuclear Heterocyclic Aromatic Types. Part II. Some Anydronium Bases», *J. Chem. Soc.*, *127*, pp. 1604-1618 (1925); alle pp. 1604-1605.

L'associazione stabile di sei elettroni nel benzene rende conto anche del «carattere *aromatico* della sostanza».[90] Ora diventa necessario per gli Autori generalizzare agli altri idrocarburi aromatici quanto detto sul benzene, e in riferimento al naftalene e all'antracene inseriscono le formule di Figura 8, che così commentano: «l'annullamento dei legami centrali è più apparente che reale, perché questi collegamenti avvengono mediante le covalenze che coinvolgono solo gli elettroni dei sestetti».[91]

Figura 8

Un ultimo punto dell'articolo di Armit e Robinson merita di essere riportato per la 'modernità' del linguaggio:

Il carattere aromatico del tiofene e del pirrolo richiede che l'etero-elemento contribuisca qualcuno del suoi elettroni liberi, capaci di formare sali, allo scopo di formare un sestetto, con l'ovvio risultato che il carattere basico di queste sostanze è stato soppresso o diminuito in larga parte. Nelle piridina, tuttavia, il sestetto può essere ottenuto senza il concorso del *doppietto solitario* (*lone pair*) sull'atomo d'azoto.[92]

Anche qui il corsivo *nel testo originale* sottolinea la rilevanza dell'osservazione. Ma il lettore di quel fascicolo del *Journal* doveva trovare importanti notazioni teoriche anche nel successivo articolo, dovuto sempre a Robinson e ad un suo altro collaboratore, Jnanendra Nath Rây. Qui il discorso è concentrato sugli elettroni non impegnati in legami covalenti formali posseduti da atomi di ossigeno o di azoto, elettroni che fin dal 1922 Robinson chiamava 'liberi'.[93] Da questa mobilità, e a proposito del comportamento degli elettroni nelle molecole organiche, Rây e Robinson trassero due conseguenze che entreranno a far parte del pensiero teorico dei chimici. Come nell'articolo precedente formule 'elettroniche' sono inserite direttamente nel testo, alcune delle quali sono riportate in Figura 9 e Figura 10. La prima osservazione di rilievo, «espressa nei termini della teoria elettronica», è che

ossigeno bivalente e azoto trivalente tendono ad aumentare la covalenza sui loro legami semplici, specialmente quando attaccati a sistemi insaturi, mentre vi è una tendenza a ridurre la

[90] Corsivo nel testo originale.
[91] Rif. 89, p. 1605.
[92] Loc. cit.
[93] Cfr. Rif. 47.

covalenza di ossigeno o azoto con doppi legami. Gli elettroni liberi sull'ossigeno e sull'azoto diminuiscono di numero nel primo caso ed aumentano nel secondo.[94]

Gli schemi di Figura 9 sono così commentati: «L'ossigeno diventa carico nel primo caso positivamente e nel secondo negativamente».[95]

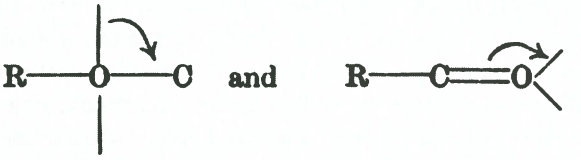

Figura 9

Una volta stabilita la *duplice mobilità* degli elettroni, dagli atomi ai legami semplici e dai legami doppi agli atomi, gli Autori possono descrivere interi 'percorsi' elettronici nelle molecole di sostanze aromatiche, come quello di Figura 10, che è accompagnato da queste parole: «possiamo quindi comprendere bene la parziale neutralizzazione del potere direttivo del metossile da parte di un nitrossile situato nella posizione para».[96]

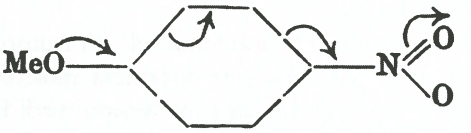

Figura 10

Da quanto abbiamo visto negli ultimi due articoli citati la tensione polemica agevolò il pensiero di Robinson, che ora parlava a pieno titolo di «teoria elettronica», ma la sfida sperimentale di Ingold, che sembrava vincente, lo portò a sondare ulteriormente la propria comprensione del comportamento degli elettroni nelle molecole organiche. Il 18 giugno 1925,[97] a poco più di un mese dalla consegna dell'articolo sulla mobilità dei doppietti solitari, propose davanti alla Chemical

[94] J.N. RÂY, R. ROBINSON, «The Nitration of m-Meconine», *J. Chem. Soc.*, *127*, pp. 1618-1623 (1925), alle pp. 1618-1619.

[95] Per il lettore interessato ricordo che gli Autori ricavano subito argomentazioni utili a spiegare il comportamento chimico di esteri e ammidi.

[96] Rif. 94, p. 1619.

[97] Rif. 8, p. 528; è anche la data in cui risulta depositato l'articolo alla redazione del *Journal.*

Society una *summa* della propria teoria. Nell'esposizione di Robinson vi furono ancora due novità. La prima riguarda la notazione grafica, dove in alcuni casi compaiono i segni delle cariche sui diversi atomi interessati al trasferimento di elettroni; le cariche comunque non vanno intese con valori 'interi': «l'ossigeno acquista una carica negativa minore o una carica effettiva negativa».[98] La seconda innovazione è cardinale, infatti introduce nell'ambito della teoria elettronica un «effetto polare generale». Esso è dovuto a «[s]postamenti elettronici che non coinvolgono cambiamenti di covalenza [...] possono essere continui ma in diminuizione lungo una catena [...] e saranno propagati da induzione (*induction*) elettrostatica».[99] Manca solo l'aggettivo *inductive* e avremmo avuto anche il battesimo linguistico, oltre che quello scientifico, dell'*effetto induttivo*, uno strumento interpretativo fondamentale della mobilità elettronica, che si aggiunge agli altri ben definiti da Robinson, oltre allo spostamento di elettroni lungo doppi legami e la partecipazione dei *lone-pairs* a questi spostamenti.

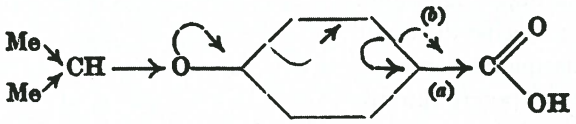

Figura 11

Nell'articolo che stiamo considerando non solo gli Autori definiscono l''effetto generale', ma lo utilizzano per descrivere proprietà molecolari, e gli assegnano come notazione una *freccia* lungo il legame interessato (vedi Figura 11). Il simbolo apparterrà da allora in poi alla comunicazione iconica dei chimici; qui è opportuno riprendere i termini con cui dell'articolo si parla del 'funzionamento' dell'effetto polare generale: «Se si confrontano R→COOH e R'←COOH è chiaro che il gruppo R nel respingere elettroni compete con OH [...] mentre è vero l'opposto con un gruppo R' che attrae elettroni».[100] La Figura 10 e la Figura 11 sono separate da qualche settimana di riflessione; la maggiore 'completezza' della seconda è evidente, come è evidente l'effetto (induttivo) attribuito ai gruppi metilici.

Con questo si conclude la fase creativa di Robinson nel campo delle teorie elettroniche, e con essa si chiude anche l'aspetto positivo, costruttivo della disputa sulla sostituzione benzenica. Si apre invece una pagina oscura, che peserà non poco, e da

[98] J. Allan, A.E. Oxford, R. Robinson, J.C. Smith, «The Relative Powers of Groups of the Forms RO and RR'N in Aromatic Substitution. Part IV. A Discussion of the Observations Recorded in parts I, II, and III», *J. Chem. Soc.*, *128*, pp. 401-411 (1926); alle pp. 402-403.

[99] Ib., p. 405; il primo articolo citato a questo proposito è quello di Lewis del 1916.

[100] Ib., p. 406.

molti punti di vista sul futuro dell'antagonista di Robinson. Ingold assistette alla presentazione della teoria elettronica nella seduta del 18 giugno alla Burlington House, e si complimentò con Robinson per la plausibilità dei suoi ragionamenti.[101] Tra i due contendenti si stabilì un armistizio. Che pace non fosse si vide nel gennaio del 1926,[102] quando Robinson comunicò trionfante alla Chemical Society che i dati sulla nitrazione delle benzilammine su cui Ingold aveva basato il suo ultimo attacco erano — semplicemente — sbagliati: ciò che Holmes e Ingold avevano sintetizzato era un para-derivato e non un meta-derivato![103] La data di questo 'trionfo' è importante, perché il 10 febbraio successivo Ingold fece pervenire al *Journal of the Chemical Society* un articolo in cui *faceva propria* l'intera teoria di Robinson. La 'conversione' fu completa, coperta appena da un esile velo: «questa teoria [di Robinson] porta pressappoco alla stessa serie di efficienza-chiave di Flürscheim, se l'affinità residua si interpreta come un'indicazione della presenza di elettroni attivi, tenuti in modo lasso».[104] Forse più che di una conversione sarebbe meglio parlare di un''annessione', perché da allora in poi Ingold fu il principale alfiere della teoria elettronica in chimica organica, ed iniziò un'opera continua e accurata per cancellare ogni traccia delle origini 'Robinsoniane' della teoria stessa.

Quando la polemica si chiuse nei suoi aspetti più pubblici, i due contendenti principali seguirono vocazioni di ricerca e destini accademici assai diversi. Robinson intervenne ancora più volte nel campo delle teorie elettroniche in chimica organica, ma in modo discontinuo e senza portare nuovi contributi di rilievo. Continuò invece nelle ricerche sulle sostanze organiche naturali, un campo in cui fin dal 1917 aveva colto un successo di particolare significato conoscitivo, la sintesi della tropina, in condizioni così blande da poter essere definite come 'fisiologiche'.[105] Fama e risultati si accumularono nel tempo, e nel 1947 Robinson fu insignito del premio Nobel per la chimica. Il premio gli fu assegnato specificatamente per le ricerche su sostanze vegetali di importanza biologica, ma per Robinson stesso la sua maggiore impresa conoscitiva rimase sempre l'interpretazione elettronica della reattività orga-

[101] Rif. 8, pp. 528-529.

[102] Ib., p. 527.

[103] H.R. Ing, R. Robinson, «The Orienting Influence of Free and Bound Ionic Charges on Attached Simple or Conjugated Unsaturated Systems. Part I. The Nitration of Some Derivatives of Benzylamine», *J. Chem. Soc.*, *128*, pp. 1655-1668 (1926); alla p. 1661.

[104] C.K. Ingold, E.H. Ingold, «The Nature of the Alternanting Effect in Carbon Chains. Part V. A Discussion of Aromatic Substitution with Special Reference to the Respective Rôle of Polar and Non-polar Dissociation; and a further Study of the Relative Directive Efficiencies of Oxigen and Nitrogen», *J. Chem. Soc.*, *127*, pp. 1310-1328 (1926); per qualche motivo freudiano, Nye inverte l'ordine degli Autori questo articolo mettendo per prima la moglie di Ingold, Edith Hilda; cfr. Rif. 7, p. 298.

[105] Paul Walden, chimico e storico fuori del comune, affermò che con questa sintesi Robinson fu il primo a sottolineare che le sintesi in laboratorio nulla avevano a che fare con le condizioni e i processi esistenti nelle piante; cfr. P. Walden, *Geschichte der organische Chemie*, Berlin: Springer, 1941, pp. 894-895.

nica. Poco prima di morire, fornì alla Mondadori una breve autobiografia da inserire in *Scienziati e tecnologi contemporanei*; in essa, riferendosi a se stesso in terza persona, scriveva: «Il più importante contributo scientifico di Robinson fu l'intuizione di una teoria elettronica qualitativa in chimica organica».[106] A livello storiografico, l'abbandono di una riflessione veramente approfondita sui temi che pure aveva così brillantemente messo a fuoco ci permette di tralasciare ogni ulteriore riferimento a Robinson, per seguire invece più da vicino il suo poco corretto avversario, che negli anni successivi diede contributi di grandissima importanza al costituirsi della chimica organica fisica come disciplina autonoma.

3. La nascita di una disciplina

3.1. *Coprire e svelare*

Abbiamo già visto che Ingold fu un uomo di tale spregiudicatezza che le stava alla pari solo l'ambizione di dominare — incontrastato — la chimica organica teorica. Per quanto gli fu possibile egli piegò alle proprie necessità anche gli organi di comunicazione scientifica della sua comunità, in primo luogo gli *Annual Reports on The Progress of Chemistry*. Questi volumi annuali, iniziati nel 1904, erano (e sono) uno strumento importante per i chimici che vogliano tenersi al corrente degli sviluppi principali nei diversi campi disciplinari della chimica. Fra gli specialisti di fama a cui i *Reports* erano affidati non ci stupiamo di incontrare, per gli anni che ci interessano, il nostro informatissimo chimico. Nel volume per 1926 Ingold scrive un *review* di chimica organica, in cui dedica 15 fitte pagine (su 21) agli effetti di orientamento nelle sostituzioni benzeniche;[107] il 'rapporto' diventa così un'ampia esposizione della nascente teoria elettronica dell'Autore, con la genealogia della teoria letteralmente falsificata. Nell'anagrafe di Ingold i padri sono Flürscheim e Vorländer,[108] e la proposta di Flürscheim in particolare richiede solo di essere 'tradotta' nel linguaggio degli elettroni. Riferendosi alle strutture riportate in Figura 12 Ingold scrive:

> La formula (I) dell'affinità alternante per la sostituzione in orto e para, *interpretata* nei termini della teoria elettronica della valenza, significa che, relativamente all'idrogeno, l'atomo X permette ai suoi elettroni di venire maggiormente sotto l'influenza del nucleo atomico positivo di C_α [...] Nella formula (II), la posizione para è raggiunta dal reciproco accomodante aggiustamento (*mutually accomodating adjustments*) di elettroni dai due doppi legami.[109]

[106] R. Robinson, «Robinson, Robert», *Scienziati e tecnologi contemporanei*, vol. II, Milano: Mondadori, 1974, pp. 425-426.

[107] C.K. Ingold, «Organic Chemisty. II. Homocyclic Division», *Ann. Rep.*, *23*, pp. 128-149 (1926); la sezione «Orienting Effects in Benzene Substitution» occupa le pp. 129-143.

[108] Fra le prime otto citazioni di questa sezione sei sono dedicate a lavori di Daniel Vorländer (1867-1941).

[109] Rif. 107, p. 133; corsivo aggiunto.

Nelle quindici pagine di testo l'unico rinvio ai contributi di Robinson è dato nel seguente contesto, 'arricchito' da quattro richiami a note bibliografiche: «Le diverse serie di articoli in cui opinioni di questo tipo sono state espresse recentemente [82, 83, 87, 90] differiscono nei dettagli, e il compito di presentare un resoconto coerente (*connected account*) non è privo di difficoltà»; come si può immaginare il nome di Robinson anche qui rimane sommerso,[110] e nelle altre pagine del *review* non sarà più richiamato.

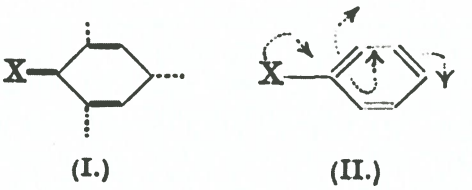

Figura 12

Anche se talvolta negli anni successivi Ingold assunse un atteggiamento più rilassato nei confronti di Robinson,[111] la pratica di coprire l'importanza storica del suo antico avversario non fu dismessa, con un atteggiamento che, pur rimanendo grave, risultò sempre più superfluo, dato il suo crescente ruolo di fondatore. Questo ruolo primario si espresse compiutamente nel 1934, con la pubblicazione dei *Principles of an Electronic Theory of Organic Reactions*, un classico della letteratura chimica.

Il lungo saggio di Ingold occupava quasi esattamente 50 pagine del quindicesimo volume dei *Chemical Reviews*, un altro giornale societario britannico che riportava le 'messe a punto' di specialisti in campi nuovi o comunque avanzati della chimica. Un'analisi linguistica ed epistemologica dei *Principles* richiederebbe l'estensione di un nuovo saggio storico-critico, e dovrebbe essere sostenuta da un'indagine sulla reale efficacia di questo scritto nella comunità scientifica. Qui mi limiterò a metterne in evidenza alcuni elementi, utili a meglio comprendere lo stadio di sviluppo della chimica organica fisica nel 1934, nonché le intenzioni conoscitive, e accademiche, dell'Autore.

La struttura argomentativa del saggio di Ingold è data in Tabella 4, dove si nota subito una distribuzione assai ineguale del rilievo dato ai diversi argomenti,

[110] Ib., p. 134. Le quattro note bibliografiche di Ingold (82, 83, 87, 90) citano nell'ordine: Ing e Robinson; Goss, Ingold, e Wilson; Baker e Ingold; Lapworth; Allan, Oxford, Robinson e Smith; Francis; Lucas; Ingold e Ingold; Ingold e Marshall.

[111] C.K. INGOLD, «Organic Chemisty. II. Homocyclic Division», *Ann. Rep.*, *24*, pp. 106-158 (1927), alla p. 149.

con un peso cospicuo in pagine (tre quarti del totale) e sezioni (esattamente la metà) dato ai problemi della classificazione. L'introduzione è brevissima e si riduce a 13 righe, che comunque contengono due affermazioni importanti. Ingold utilizza subito un termine che gli è caro: «sembra desiderabile dare un'esposizione coerente (*connected*) dei principi [della teoria elettronica delle reazioni organiche]», dato che fino ad ora «questi principi sono emersi pezzo per pezzo (*piece-meal*) in connessione con diverse, separate applicazioni della teoria».[112] Quindi, obbiettivo dell'Autore è di proporre un insieme sistematico di conoscienze, coerente al suo interno e — aggiunge — «consistente con altre teorie e con l'evidenza fisica (*physical evidence*)».[113]

Tabella 4 - *C.K. Ingold, «Principles of an Electronic Theory of Organic Reactions», 1934. Macrostruttura.*

Parte	*Titolo*	*n. sezioni*	*n. pagine*	*pagine/ sezioni*
I	Introduction: scope of the paper	1	0,5	0,5
II	Polarization and polarizability	4	4	1
III	Electron displacement	7	6	0,9
IV	Polar classification of atomic groups and systems	9	29,5	3,3
V	Polar classification of reagents	4	8	2
Totali		25	48	
Media				1,9
Introd. + Bibl.			2	

L'argomentazione vera e propria di Ingold inizia con il tema messo in evidenza da Lewis (qui non citato) nei suoi articoli del 1913 e del 1916, e cioè la distinzione fra «polarizzazione» e «polarizzabilità», riferendosi la prima alla posizione delle cariche nella molecola e la seconda alla loro mobilità: «La principale grandezza,

[112] C.K. INGOLD, «Principles of an Electronic Theory of Organic Reactions», *Chem. Rew.*, *15*, pp. 225-274 (1934); p. 225.

[113] Ib., p. 226.

che descrive la polarizzazione intrinseca lorda (*gross*) della molecola, è il momento di dipolo μ, e la più importante delle quantità che misurano la polarizzabilità è il coefficiente medio di polarizzabilità α».[114] Con questa precisazione l'Autore 'aggancia' fin dall'esordio il proprio discorso a grandezze fisiche — come d'altra parte aveva appena finito di promettere.

La terza parte dei *Principles* considera gli effetti che riguardano lo spostamento di elettroni. Qui, se viene data una certa evidenza ai contributi di Lewis, sono taciuti quelli fondamentali di Robinson. In compenso sono strettamente connessi, come atto di battesimo, all'effetto induttivo l'articolo sugli *Annual Reports* per il 1926,[115] e all'effetto elettromerico l'articolo della 'conversione', pubblicato con la moglie nel 1926.[116] In effetti la 'copertura' dei lavori di Robinson prosegue per tutto il saggio; forse c'è persino uno sberleffo nelle uniche due citazioni all'antagonista di un tempo. La più importante comunicazione di Robinson, quella che collegava i due effetti e li faceva 'funzionare' nel contesto molecolare organico, è richiamata in questo modo: «Più elaborate combinazioni di effetti polari furono assunte nel 1926 da R. Robinson e collaboratori (36) e da C.K. Ingold e E.H. Ingold (16)».[117] Anche la seconda citazione di Robinson riguarda l'articolo del 1926, ed è 'annegata' così: «Le principali conclusioni che concernono queste considerazioni sono riassunte nella tavola 7 [sulle polarizzabilità elettromeriche] (11, 14, 16, 17, 36)».[118] Le cinque note inserite dall'Autore rinviano ad articoli ripettivamente di Ingold, Ingold, Ingold, Ingold, Robinson.

Tutto questo lavorio sotterraneo, eco di acidi dissapori non neutralizzati, rimaneva probabilmente nascosto alla maggior parte dei lettori di allora,[119] mentre ciò che — giustamente — poteva essere apprezzato era il nitore che Ingold riuscì ad imprimere alla sua trattazione. D'altra parte, pur cedendo ogni tanto alle proprie ambizioni fisicaliste, l'Autore rimane sempre un ottimo chimico organico, e in quanto tale si mantiene saldamente sui fondamenti disciplinari. Proprio all'inizio della trattazione Ingold discute l'additività molecolare dei momenti di dipolo dovuti a diversi gruppi atomici, una congettura avanzata per primo da Thomson.[120] Il ragionamento di Ingold è esemplare.

I dati sperimentali hanno dimostrato che «tutti i tentativi di stabilire una rela-

[114] Loc. cit.

[115] Cfr. Rif. 107.

[116] Cfr. Rif. 104.

[117] Rif. 112, p. 234; l'indicazione bibliografica (36) di Ingold rinvia al nostro Rif. 98, la (16) rinvia al nostro Rif. 104. Il contributo di Lowry è trattato con minore cortesia, ed è relegato fra le «teorie pre-elettroniche«, insieme a Flürscheim; cfr. Rif. 112, p. 235.

[118] Rif. 112, p. 265.

[119] Apparentemente anche gli storici di adesso non hanno dato alcun peso a questo gioco funereo, di seppellire uno scienziato da vivo; nelle conclusioni di questo saggio cercherò di giustificare il mio interesse autoptico.

[120] Cfr. Rif. 12.

zione per i momenti di dipolo *accuratamente* additiva sono falliti». Ma ciò è comprensibile perché è sempre presente «un'interazione elettrica intramolecolare», e «una simile interazione è non solo una proprietà necessaria del modello molecolare, ma è anche un meccanismo indispensabile nella teoria delle reazioni inorganiche». Così:

> le molte tavole pubblicate di momenti atomici e di gruppo non necessariamente sono fuorvianti se ci si accorda di attribuire prima ai gruppi momenti caratteristici, e di trattare poi l'interazione intramolecolare come un effetto sovrapposto.[121]

Come ho detto il ragionamento è esemplare perché, fin dai suoi esordi, l'epistemologia chimica ha collegato le proprietà delle sostanze operando su un duplice contestuale livello di eguaglianza e differenza, *eguaglianza di proprietà e differenza di espressione della proprietà*. I lettori del tempo erano quindi 'a casa loro', almeno in una parte del discorso di Ingold. Per il resto, il tentativo di chiarezza e di sistemazione concettuale dell'Autore ebbe un notevole successo. La tavola che mette in relazione i due «meccanismi elettronici», l'induttivo e il tautomerico, con la polarizzazione e la polarizzabilità[122] è stata ripresa nei decenni successivi dalla didattica universitaria di tutti chimici organici (in Italia dopo 25 anni). Rispetto alla dinamica qualitativa del 'movimento' degli elettroni nelle molecole organiche l'analisi di Ingold fà costante riferimento ai momenti di dipolo, ma la base sperimentale presa in considerazione viene ulteriormente estesa alla spettroscopia infrarossa (parte IV, sezione F) e alla termochimica (parte IV, sezione G). È in questo contesto che Ingold dedica un'intera ampia sezione a ciò che chiama «Sorgente dell'energia del mesomerismo (degenerazione della valenza)». Quasi cinque pagine,[123] con un'ampiezza ben superiore alla media, sono impegnate per questo argomento, che l'Autore discute nei termini di «una parziale o completa degenerazione quanto meccanica». Ingold aggiunge che si tratta di ciò che «Pauling descrive sotto il nome di "risonanza", che [...] è basata sull'analogia matematica fra la risonanza meccanica e il comportamento delle funzioni d'onda nei fenomeni di scambio quanto meccanici». Nel confronto con il chimico teorico americano Ingold sfoggia una certa prosopopea: «La teoria della degenerazione elettronica nei sistemi coniugati è stata sviluppata indipendentemente da L. Pauling».[124] È evidente come l'Autore voglia porre sullo stesso livello conoscitivo considerazioni qualitative e calcoli quantistici. Immediatamente dopo Ingold chiarisce il proprio impegno ontologico. Mentre alcuni ritengono che «le strutture imperturbate siano tutto ciò che realmente esiste», e che esse passino l'una nell'altra come tautomeri, ma molto più rapidamente, l'Autore afferma che «le strutture imperturbate, in cui le frequenze di risonanza sono assunte

[121] Rif. 112, p. 227; corsivo nel testo.
[122] Ib., p. 233.
[123] Ib., pp. 249-253.
[124] Ib., pp. 250-251.

come assenti, hanno solo la natura di impalcatura intellettuale (*intellectual scaffolding*), e che lo stato effettivo (*actual*) è lo stato mesomerico».[125]

Non insisterò oltre sulla questione della 'mesomeria'. Da un punto di vista storico-critico tutta la lunga, complessa vicenda della 'risonanza' non fu altro che un interminabile equivoco, a riprova del quale posso qui riprendere solo le parole — autocritiche — di Pauling, scritte nel 1956, una ventina di anni dopo:

> la teoria della risonanza in chimica è andata molto al di là dell'ambito di applicazione in cui sono stati fatti dei calcoli precisi di meccanica quantistica [...] La teoria della risonanza in chimica è una teoria essenzialmente qualitativa, che, come la teoria della struttura classica, dipende per essere applicata con successo da una sensibilità (*feeling*) chimica che si sviluppa attraverso la pratica. [...] La teoria della risonanza è una parte della teoria della struttura chimica, che ha una base essenzialmente empirica (induttiva); non è proprio una parte della meccanica quantistica.[126]

A conclusione di questa breve analisi dei *Principles* va detto che il saggio di Ingold raggiunse il suo obbiettivo di fornire alla comunità dei chimici una visione *connected* della nascente chimica organica fisica. Il campo in cui Ingold e la sua scuola eccelsero, lo studio dei meccanismi di reazione, è trattato brevemente e solo nell'aspetto della natura nucleofila o elettrofila dei reagenti.[127] È a questo campo di ricerca illimitato che Ingold stava già rivolgendo la massima attenzione.

3.2. *Le ricerche di Ingold, Hughes et al.*

La figura di Ingold campeggia, dominante, nella storia della chimica organica fisica, sia per il contributo scientifico rilevantissimo, sia per la diuturna attività di sorveglianza e di punizione sui confini dell'amplissimo campo di ricerca che aveva avocato a sé e ai suoi alleati accademici. Il senso di questo dominio di Ingold nella tradizione disciplinare, e nella storiografia, sarà analizzato con un certo scrupolo al termine di questo saggio; in questa sezione e nella successiva amplierò l'angolo visuale secondo cui considerare persone e temi di ricerca, articoli e manuali. Il primo passo di questa ricognizione deve essere mosso proprio verso il laboratorio diretto da Ingold, al University College di Londra, dove si incontra immediatamente un'altra figura di grande rilievo, quella di Edward D. Hughes (1906-1963). Nato nel Galles da famiglia operaia, Hughes studiò in una Università geograficamente periferica e scientificamente centrale. Nel modesto University College di Bangor, sotto la direzione di K.J.P. Orton (1872-1930), negli anni 1920 si era costituito un piccolo gruppo di ricerca che indagava le cinetiche di certi riarrangiamenti

125 Ib. pp. 251-252.

126 L. PAULING, «The Nature of the Theory of Resonance», in: A. TODD (ed.), *Perspectives in Organic Chemistry*, New York: Interscience, 1956, pp. 1-7, cit. alla p. 7.

127 Rif. 112, pp. 266-270.

molecolari per individuare i percorsi di reazione. Il gruppo includeva un ricercatore di vaglia, H.B. Watson (1894-1975), che ritroveremo ancora in questa stessa sezione della mia relazione. Per conseguire il dottorato Hughes lavorò nel campo, allora inusuale, delle cinetiche di reazione, e per proseguire nel *curriculum studiorum* nel 1930 andò con un incarico di post-dottorato nel più prestigioso University College di Londra.[128] Proprio in quell'anno Ingold aveva lasciato la cattedra di chimica organica di Leeds per trasferirsi nella capitale imperiale, alla cattedra di Chimica dello University College. La collaborazione fra l'affermato chimico organico e il giovane ricercatore gallese si dimostrò subito proficua e di alto profilo scientifico, in quanto le tecniche cinetiche 'importate' da Hughes erano complementari alle procedure sperimentali e teoriche di Ingold.

Lo stile di lavoro seguito dai due scienziati si dimostrò di estrema potenza conoscitiva, e un flusso imponente di lavori — spesso d'avanguardia — cominciò a scorrere dallo University College verso il giornale societario dei chimici britannici. A leggere certe testimonianze Ingold coltivò l'ambizione di 'occupare' un intero fascicolo del *Journal of the Chemical Society* con articoli inviati dal suo laboratorio. Nella vastissima produzione di questo laboratorio esistono infatti robuste sequenze di articoli, che rinviano ad una viva creatività, a mezzi rilevanti, a precise gerarchie accademiche e — infine — ad una ferrea disciplina di lavoro sperimentale. Alcuni elementi essenziali di una sequenza di questo tipo sono dati in Tabella 5. Tutti gli articoli furono inviati nello stesso giorno, il 24 aprile 1937; comparsi sul *Journal* con la numerazione redazionale dal 248 al 261, per un totale di 115 pagine, i 14 contributi appartengono a tre linee di ricerca distinte. La prima riguarda il «Meccanismo di sostituzione in un atomo di carbonio saturo»; qui compaiono i contributi che vanno dal VII al X. Dai nomi degli Autori che firmarono gli articoli è facile dedurre che responsabile di questa ricerca era Hughes; è una conclusione di un certo rilievo perché fu in questo ambito di indagine che Hughes e Ingold[129] determinarono l'esistenza di due distinti meccanismi di sostituzione. Il battesimo scientifico, linguistico (*nucleophilic substitutions*),[130] e simbolico (S_N2, S_N1), di questi meccanismi era avvenuto nel 1935, nella Parte III della serie.[131] La Parte IV

[128] Rif. 8, pp. 537-538.

[129] L'ordine alfabetico adottato nel laboratorio dello University College imponeva per gli Autori degli articoli la successione 'Hughes e Ingold'. In realtà la coppia deve essere 'entrata' in questo ordine nella memoria dei loro stessi allievi: Davenport (Rif. 73) si è definito due volte *a former student of Hughes and Ingold* (p. 526), *a former student of E.D. Hughes and C.K. Ingold* (p. 529).

[130] Questi termini erano già stati utilizzati precedentemente, ma qui viene fatta una proposta formale: «La caratteristica essenziale dell'equazione (SN) è che l'agente sostituente è nucleofilo. Le reazioni rappresentate collettivamente da questa equazione possono essere chiamate in modo conveniente sostituzioni nucleofile»; Rif. 131, p. 237.

[131] J.L. Gleave, E.D. Hughes, C.K. Ingold, «Mechanism of Substitution at a Saturated Carbon Atom. Part III. Kinetics of the Degradations of Sulphonium Compounds», *J. Chem. Soc.*, pp. 236-244 (1935); la Parte V portava solo il nome di Hughes.

era stata firmata solo da Hughes e Ingold, e consisteva in un contributo teorico di primo ordine, in cui i due scienziati prendevano in considerazione l'intero campo delle sostituzioni alifatiche dal duplice punto di vista delle cinetiche e dei meccanismi di reazione;[132] la Parte V, stampata nel *Journal* immediatamente dopo la Parte IV, era firmata solo da Hughes. Si può comprendere meglio la tattica seguita dai due Autori nell'impostazione delle loro ricerche se procediamo ancora a ritroso nel tempo, per ricordare che l'indagine sui meccanismi delle reazioni di sostituzione era 'gemmata' da esperimenti sulla decomposizione termica dei composti di ammonio quaternari. I risultati di questi esperimenti erano stati pubblicati da Hughes e Ingold nel 1933, e la gemmazione si realizzò dopo una serie di *quindici* articoli sulle reazioni di eliminazione.[133]

La seconda linea di ricerca è rappresentata in Tabella 5 dalle comunicazioni che il *Journal* numerò dal 252 al 257; qui la numerazione interna al laboratorio segnalava che erano i primi sei contributi dati alla soluzione di un problema classico della reattività organica e della stereochimica: l'inversione di Walden. La connessione fra questo tema e quello precedente della sostituzione alifatica è immediata, in quanto l'inversione di Walden è un processo che con due successive reazioni di sostituzione converte un enantiomero nella sua immagine speculare. Hughes e Ingold 'limitarono' la ricerca alla prima reazione, quella che inverte la configurazione stereochimica di un atomo asimmetrico di carbonio, sostituendo (nei casi studiati) un atomo di alogeno con un ossidrile. L'esito della loro ricerca fu notevole perché aprì la strada ad una comprensione cinetica del processo di inversione, comprensione che doveva portare Hughes nel 1938 a 'risolvere' la questione. In quell'anno, con l'utilizzo di traccianti radioattivi, il ricercatore gallese diede la dimostrazione che tutte le sostituzioni sul carbonio cineticamente del secondo ordine invertono la configurazione.[134]

Senza seguire le ricerche che portarono a questo risultato di grande portata, possiamo considerare alcuni passi dell'ultimo contributo sull'inversione di Walden citato in Tabella 5, la Parte VI della serie. È un lavoro imponente, per estensione e per contenuto, e anche un lettore abituato al tono sicuro e al registro elevato degli scritti di Ingold non può non cogliere l'eccezionalità della situazione conoscitiva vissuta dagli Autori, e della prospettiva di ulteriore, fertile ricerca aperta dalla loro metodologia teorico-sperimentale. Come sempre la prima frase dell'articolo è tendenziosamente tematica: «Nonostante il gran numero di ricerche che sono state

[132] E.D. HUGHES, C.K. INGOLD, «Mechanism of Substitution at a Saturated Carbon Atom. Part IV. A Discussion of Constitutional and Solvent Effects on the Machanism, Kinetics, Velocity, and Orientation of Sustitution», *J. Chem. Soc.*, pp. 244-255 (1935).

[133] E.D. HUGES, C.K. INGOLD, C.S. PATEL, «Influence of Poles and Polar Linkings of the Course pursued by Elimination Reactions. Part XVI. Mechanism of the Thermal Decomposition of Quaternary Ammonium Compounds», *J. Chem. Soc.*, pp. 526-530 (1933).

[134] Cfr. Rif. 152, p. 467.

Tabella 5 - *24 aprile 1937: Publish! Articoli inviati dal laboratorio di Ingold al Journal of the Chemical Society.*

*JCS**	*UC***	*Autori*					*Pagine*
248	VII		Hughes			Shapiro	1177-1183
249	VIII	Cooper	Hughes				1183-1187
250	IX	Bateman	Hughes				1187-1192
251	X		Hughes			Shapiro	1192-1196
252	I		Hughes	Ingold	Masterman		1196-1201
253	II		Hughes	Ingold		Scott	1201-1208
254	III	Cowdrey	Hughes	Ingold			1208-1236
255	IV		Hughes	Ingold	Masterman		1236-1243
256	V	Cowdrey	Hughes	Ingold			1243-1252
257	VI	Cowdrey	Hughes	Ingold	Masterman	Scott	1252-1271
258	I		Hughes	Ingold		Scott	1271-1277
259	II		Hughes	Ingold			1277-1280
260	III	Cooper	Hughes	Ingold			1280-1283
261	IV		Hughes		MacNulty		1283-1291

* Numerazione progressiva degli articoli pubblicati sul *Journal of the Chemical Society*, volume 1937.

** Numerazione progressiva degli articoli inviati dal laboratorio del University College di Londra.

condotte dalla scoperta da parte di Walden[135] dell'inversione nota con il suo nome, vi è ancora grande incertezza sulle regole e le condizioni che controllano il corso sterico della sostituzione su un atomo di carbonio saturo».[136] Secondo gli Autori, studiando negli anni precedenti le reazioni di sostituzione alifatica, essi sono riusciti

[135] Paul Walden aveva scoperto le reazioni di inversione stereochimica nel 1896.

[136] W.A. Cowdrey, E.D. Hughes, C.K. Ingold, S. Masterman, A.D. Scott, «Reaction Kinetics and the Walden Inversion. Part IV. Relation of Steric Orientation to Mechanism in Substitutions involving Halogen Atoms and Simple or Substituted Hydroxyl Groups», *J. Chem. Soc.*, pp. 1252-1271 (1937).

a «rintracciare una relazione intelligibile (*intelligible relationship*) fra il meccanismo, da una parte, e la struttura chimica dei reagenti e le condizioni fisiche della reazione dall'altra». «Era un'ovvia conseguenza applicare la cinetica per delucidare i fattori che controllavano l'andamento sterico della reazione». Non del tutto ovvia — per il lettore di allora e per lo storico — è la conseguenza strategica che Hughes e Ingold traggono dai loro precedenti successi, e dalle loro potenzialità tecniche: «Abbiamo quindi studiato l'effetto ottico di una sostituzione su un atomo asimmetrico di carbonio in condizioni non scelte a caso, ma definite da *paralleli studi di cinetica*. È nostra opinione che molto del precedente lavoro sull'inversione di Walden richiede di essere ripetuto con questa forma di controllo».[137] Data una simile prospettiva non vi era campo di ricerca in chimica organica che non dovesse essere 'rifondato' nel laboratorio di Hughes e Ingold, in particolare mediante un'accurata, sistematica determinazione sperimentale delle cinetiche di reazione.

Dopo questa premessa così autorevole e autoritaria, la discussione si svolge in tutto il lungo articolo con una disamina contestuale dei risultati della letteratura e di quelli ottenuti dagli Autori, con ricorrenti 'inserti bibliografici' che avverono il lettore che il discorso teorico è in realtà un dialogo continuo con la comunità dei chimici. Fra i molti argomenti avanzati da Hughes e Ingold vale la pena di metterne in rilievo uno in particolare, dovuto probabilmente alla penna e all'ambizione di Ingold.

All'inizio della discussione vera e propria del meccanismo di reazione, dopo una compattissima premessa bibliografica, i due Autori presentano alcune considerazioni di carattere quantistico sulla geometria dello stato di transizione. Essi prendono in considerazione due possibili geometrie, e propongono un'argomentazione che (a distanza di parecchi decenni) ci appare singolare: «Noi valutiamo le energie relative di questi stati di transizione applicando il principio di esclusione: cioè consideriamo le condizioni che minimizzerebbero gli integrali di energia di scambio, repulsivi». In realtà, in quanto segue l''applicazione' del principio di esclusione è del tutto qualitativa, ciò malgrado, dopo aver messo in gioco le forze elettrostatiche dovute alla presenza di reagenti anionici (OH^-), gli Autori affermano con olimpica tranquillità: «Questo fattore elettrostatico deve, ovviamente, dare un contributo definito alla differenza fra la velocità teorica dei processi alternativi, ma noi pensiamo che l'effetto che ha origine dal principio di esclusione debba essere il più importante, e, in realtà, [quello] determinante in ogni caso ordinario».[138] L''applicazione' — francamente — è fuori luogo. Come è noto, il principio di esclusione si riferisce a elettroni che non possono avere spin eguale quando sono descritti dalla stessa funzione d'onda. Non è certo il caso degli elettroni protagonisti degli 'stati di transizione' discussi da Ingold e soci. A Ingold in effetti piaceva invocare i principi

[137] Ib., p. 1252; corsivo aggiunto.
[138] Rif. 136, p. 1256.

fondamentali della fisica quantistica, anche a sproposito. Nel 1940 Ingold scriverà: «La ragione fondamentale perché la degenerazione di scambio e tutte le altre forme di risonanza stabilizzano un sistema è che esse permettono maggiore libertà di movimento agli elettroni, e così riducono l'energia elettronica al punto zero in accordo con il principio di indeterminazione».[139] Qui non è affatto chiaro quale sia il nesso fra l'eventuale maggiore 'delocalizzazione' degli elettroni, la *diminuizione* dell'energia corrispondente al loro moto e il famoso enunciato di Heisenberg, che *nulla* può dire sui valori assoluti delle variabili coniugate.

Tornando all'analisi dei lavori citati in Tabella 5, vediamo che rimangono da essere prese in considerazione le quattro comunicazioni numerate dal 258 al 261, che rappresentano l'ultima *tranche* degli articoli inviati al *Journal* il 24 aprile 1937. Anche questa terza serie di contributi non ha nulla di rutinario, quasi che Hughes e Ingold godessero di una creatività illimitata. Qui gli Autori dimostreranno che similmente alle reazioni di sostituzione anche per le reazioni di eliminazione si hanno due possibili meccanismi. Come per l'articolo già citato sull'inversione di Walden, l'esordio della prima nota di questa serie è tematico, con in più un richiamo molto significativo a quella simmetria-nelle-cose che molte volte ha affascinato gli scienziati: «Sostituzione e eliminazione capitano così spesso insieme che la duplicità di meccanismo omogeneo (*duality of homogeneous mechanism*) stabilita per la sostituzione suggeriva la possibilità di una simile duplicità per l'eliminazione».[140] Anche in questo campo di indagine gli Autori si sono proposti una svolta programmatica, ma diversamente dallo studio dell'inversione di Walden qui si tratta di un rivolgimento *interno* alla loro stessa metodologia: «la differenza fra il nuovo attacco e il vecchio è questo: invece di aggiungere dettagli allo studio di un meccanismo di eliminazione, di cui sono note le leggi principali, ci siamo proposti di scoprire quali meccanismi siano possibili e quali fattori li controllino, per preparare la strada ad una teoria delle eliminazioni ampia quanto quella che è stata stabilita per le sostituzioni».[141] Hughes e Ingold trovarono effettivamente che accanto al meccanismo bimolecolare (E2) esistevano reazioni di eliminazione con un meccanismo unimolecolare (E1); qui, in sede storico-critica, possiamo chiederci con un blando scetticismo se quanto hanno scritto Hughes e Ingold non sia altro che una loro razionalizzazione *a posteriori*, ma rimangono comunque due fatti: che la possibile esistenza di un secondo meccanismo di eliminazione non fu ignorata dai ricer-

[139] E.D. Hughes, C.K. Ingold, S. Masterman, B.J. McNulty, «The Mechanism of Elimination Reactions. Part V. Kinetics of Olefin Elimination from Ethyl, *iso* Propyl, and *tert.*-Butyl and α- and β-Phenyl-ethyl Bromides in Acidic and in Alkaline Alcoholic Solution. Effects due to, and Factors influencing, the Two Mechanism s of Elimination», *J. Chem. Soc.*, pp. 899-912 (1940); alla p. 909.

[140] E.D. Hughes, C.K. Ingold, A.D. Scott, «The Mechanism of Elimination Reactions. Part I. Unimolecular Olefin Formation from Alkyl Halides in Sulphur Dioxide and formic Acid», *J. Chem. Soc.*, pp. 1271-1277 (1937).

[141] Ib., p. 1272.

catori del laboratorio dello University College, e che pure la terza serie di lavori elencati in Tabella 5 consegnò alla comunità scientifica risultati importanti.

Certamente non tutti i giorni vissuti nel laboratorio di Ingold furono come il 24 aprile 1937, anche se gli stessi programmi di ricerca che abbiamo visto annunciati in vario modo nelle comunicazioni di Tabella 5 erano così ricchi e numerosi da garantire per decenni un'alta produttività scientifica. Non è possibile valutare a fondo quanta di questa fertilità fosse dovuta all'uno o all'altro dei due grandi protagonisti. In una biografia ufficiale di Ingold — agli atti nelle *Biographical Memoirs of the Royal Society* —, si afferma che «un resoconto adeguato e dettagliato del lavoro scientifico di Ingold è reso molto difficile da tre circostanze»; la prima di queste 'circostanze' si risolve in un tributo enfatico allo scienziato inglese («genio chimico, eccellente fisico, matematico di talento»), la seconda è palesemente comprensibile: «la sua enorme produzione»; infine, dato il contesto agiografico, la terza difficile 'circostanza' è molto significativa: «la sua lunga associazione con lo scomparso professor E.D. Hughes, F.R.S., che fu in successione suo studente di ricerca post-dottorato, suo collega *junior*, suo collega professorale, suo *partner*».[142] Sulla base di ciò che abbiamo visto, sia pure parzialmente e di sfuggita, si può affermare tranquillamente che la collaborazione fra Ingold e Hughes fu intensissima e *au pair*.

3.3. *Altrove*

Instancabili nella ricerca, Ingold e Hughes furono altrettanto dediti ad una difesa del *loro* territorio di indagine, dimostrando in questo un accanimento a dir poco eccessivo. Riprendo qui solo un caso, definito da Brock come *a massive overkill*.[143] William Taylor, chimico di un Istituto Politecnico di Londra, mise in dubbio la correttezza dell'assegnazione di un meccanismo di reazione monomolecolare ad una certa reazione che, secondo questo sfortunato Autore, procedeva con un meccanismo bimolecolare. Dopo qualche anno di polemiche il duo di Londra[144] decise di 'farla finita' e pubblicò sul *Journal of the Chemical Society* una serie di 16 articoli, per un totale di 110 pagine, dedicati non tanto a confutare le tesi di Taylor, quanto a distruggere la sua reputazione scientifica. Per una nostra valutazione basta una citazione, tolta da un *riassunto*, e quindi da una posizione testuale di grande evidenza. Il passo è il seguente: «In un *addendum*, sono criticati due ulteriori, recenti articoli, sulla base che i metodi e i dati di Taylor non sono corretti, che dati largamente divergenti sono pubblicati in luoghi diversi senza adeguati riferimenti incrociati o una ritrattazione di conclusioni invalidate, che sono impiegati metodi di calcolo sbagliati, e che (come per articoli criticati altrove) conclusioni che si pos-

[142] Rif. 74, p. 351.
[143] Rif. 8, p. 547.
[144] La definizione *London duo* è di Brock; cfr. Rif. 8, p. 549.

sono dimostrare ingiustificate sono supportate da accordi numerici che non possono attualmente essere spiegati, se si tiene conto degli errori fatti nel ricavarli».[145] Credo che un rapporto così conflittuale con chi non appartenesse alla scuola o non seguisse (almeno) i suoi dettami non abbia giovato alla diffusione della nuova disciplina. D'altra parte la chimica organica fisica aveva anche altri cultori oltre al gruppo dello University College di Londra, ed è venuto il momento di spostare decisamente 'altrove' il filo del racconto.

Abbiamo visto che Hughes, il *doppelgänger*[146] di Ingold, aveva portato a Londra le tecniche cinetiche apprese a Bangor, e che del gruppo diretto da Orton faceva parte anche H.B. Watson. Watson fu un buon alleato del gruppo di Londra, e per diversi anni, sulle pagine degli *Annual Reports*, fu un lucido analista dei progressi nelle ricerche sui meccanismi di reazione. Malgrado la connessione stretta con lo University College, i suoi lavori di chimica organica fisica sono così attenti alle genealogie dei diversi punti di vista da denunciare una situazione conoscitiva con qualche sfumatura di disagio nei confronti della comunità scientifica. Ho scelto come documento esemplare un articolo di un certo rilievo pubblicato da Watson nel 1933, quando insegnava al Technical College di Cardiff. Analogamente ai tanti lavori di Hughes e Ingold, anche questa nota fa parte di una serie: è la terza parte di una ricerca sui 'mutamenti prototropici' nei composti carbonilici. L'articolo, firmato da Nathan e Watson,[147] inizia con una frase che tematizza l'argomento della ricerca: «La coodinazione con il catalizzatore è il primo passo sia nello schema proposto da Lapworth e Hann [1902] per rappresentare il mutamento prototropico catalizzato dagli acidi, sia in tutti i meccanismi acidi « suggeriti in seguito (ad es. da Hughes e Watson [1929])».[148] Viene quindi subito esibita una continuità rispetto alle ricerche precedenti, al contrario di quanto era retoricamente usuale nei lavori di Ingold, dove era sempre evocata una rottura con il passato, o almeno una svolta. Ma ciò che ci interessa di più dal punto di vista storico è l'analisi dettagliata (persino insolita) che gli Autori fanno dell'origine delle ipotesi e delle notazioni adottate nell'«applicazione delle idee elettrochimiche e elettroniche allo studio delle reazioni della chimica organica». È importante percepire i dettagli dell'argomentazione di Nathan e Watson, per cogliere il loro continuo sforzo di 'traduzione' epistemica fra le diverse congetture, e di 'equidistanza' accademica fre le opposte

[145] L.C. Bateman, K.A. Cooper, E.D. Hughes, C.K. Ingold, «Mechanism of Substitution at a Saturated Carbon Atom. Part XIII. Mechanisms operative in the Hydrolysis of Methyl, Ethyl, *iso* Propyl, and *tert.*-Butyl Bromides in Aqueous Solutions», *J. Chem. Soc.*, pp. 925-935 (1940).

[146] In realtà è la storiografia ad aver ridotto Hughes al ruolo di 'doppio spettrale'. Il termine tedesco è ormai accettato anche in inglese.

[147] W.S. Nathan si trasferirà successivamente a Leeds per lavorare con J.W. Baker, a Londra con Ingold e infine entrerà nei laboratori di ricerca della British Petroleum; cfr. Rif. 4, (h).

[148] W.S. Nathan, H.B. Watson, «Constitutional Factors controlling Prototropic Changes in Carbonyl Compounds. Part III. The Prototropy of Nuclear-substituted Aceto-phenones», *J. Chem. Soc.*, pp. 217-220 (1933).

fazioni della comunità scientifica. Faremo quindi anche noi uno sforzo di comprensione, riportando in modo schematico in Tabella 6 il loro ragionamento; in questa occasione ho preferito mantenere il testo nella lingua originale.[149]

Tabella 6 - *Traduzione epistemica ed equidistanza accademica. Nathan e Watson, 1933.*

In its present form, this view appears first to have been expressed in 1922 (Kermak and Robinson; Lapworth and Shoesmith)	← for such terms as «unsaturation» and «affinity demand» admit readily of translation into electronic language	it was foreshadowed in Vörlander's suggestion (1902) & also in Flürscheim distinction (1909)
Flürscheim's «polar factor»	→ has reappeared under the titles of	«general polar effect» (Allan, Oxford, Robinson, Smith, 1926) & «inductive» and «direct» effects (Ingold, 1926; Ingold and Vass, 1928) & «electropolar effect» (Cocker, Lapworth, Walton; 1930)
Flürscheim's «quantitative factor» & Lapworth's «alternate polarity» (1920, 1922), cfr. Kermak and Robinson (1922)	the electronic analogue may be found in … → … although the significance attached to these terms by the authors named is by no means identical	the «conjugative effect» (Allan, Oxford, Robinson, Smith; 1926) & «tautomeric effect» (Ingold, 1926) & «primary interior effect» (Lapworth, Manske, 1928)

Ovviamente non è in discussione l'accuratezza storica di Nathan e Watson, è invece molto significativo il loro sforzo di «traduzione nel linguaggio elettronico» di tutti i diversi punti di vista espressi nel tempo. In tutto questo complesso intreccio di rinvii il più singolare è proprio il primo, dove i lavori Robinson e Lapworth del 1922 sono posti chiaramente in una posizione epistemica privilegiata perché sono essi ad impiegare, già nella forma in uso nel 1933, il linguaggio elettronico, il

[149] Ib., pp. 218-219.

solo che permette la traduzione dal gergo di un Autore a quello di un altro. La situazione di privilegio è poi resa esplicita da Nathan e Watson nelle conclusioni del loro ragionamento:

La classificazione degli effetti polari adottata in questa serie di articoli è quella data da Ingold e Ingold (1931); siamo perfettamente consapevoli, tuttavia, che con ogni probabilità sarebbero state raggiunte conclusioni simili se i problemi fossero stati avvicinati a partire dalla posizione di Lapworth e Robinson.[150]

Il nome di Watson e il gruppo di Cardiff meritano di essere ricordati anche per un'opera che maturò in quell'ambiente scientifico-tecnologico, e che rappresentò uno dei primi lavori di sistemazione didattica delle teorie elettroniche in chimica organica. Anche nelle *Modern Theories of Organic Chemistry* del 1937, Watson mantenne verso lo sviluppo storico delle dottrine elettroniche quell'atteggiamento equilibrato così evidente nell'articolo del 1933 che abbiamo appena finito di analizzare: «La concezione del Professor G.N. Lewis della condivisione di una o più coppie di elettroni da parte di due atomi diede una nuova e illuminante rappresentazione (*picture*) dei legami [...] e diede ai chimici organici il compito di interpretare le reazioni dei composti del carbonio in termini di strutture elettroniche. Il problema fu attaccato dieci o quindici anni fa, dai Professori Lapworth, Robinson e Ingold».[151] Ma il volume di Watson merita di essere menzionato essenzialmente per un altro motivo storiografico, diverso dalla sua consapevolezza delle molteplici radici della disciplina.

Un fattore rilevantissimo del consolidamento disciplinare della chimica organica fisica, non sufficientemente sottolineato dalla ricerca storica, è il poderoso ampliamento della base sperimentale presa in considerazione dai ricercatori impegnati nella nuova specialità. Infatti, come ha messo in rilievo Hammett,[152] lo statuto conoscitivo del concetto di struttura si accrebbe enormemente in *intensione*[153] fra la fine degli anni '20 e l'inizio degli anni '30. Fino ad allora le mappe molecolari connettevano i diversi atomi utilizzando informazioni topologiche, ed erano tracciate esclusivamente (o quasi) sulla base della stechiometria e della reattività delle sostanze; da quel momento in poi esse ebbero il conforto di dati geometrici quantitativi, angoli e distanze di legame, e di valutazioni sperimentali e teoriche sulla distribuzione delle cariche, e tutto questo per l'affluire sempre più cospicuo dei risultati di analisi difrattometriche con i raggi X o con gli elettroni, e di dati rica-

150 Ib., p. 219.

151 H.B. WATSON, *Modern Theories of Organic Chemistry*, Oxford: Clarendon Press, 1937, p. v.

152 L.P. HAMMETT, «Physical Organic Chemistry In Retrospect», *J. Chem. Ed.*, *43*, pp. 464-469 (1966), p. 467.

153 In linguistica «un insieme viene definito *per intensione* quando si indicano i caratteri (le proprietà) posseduti necessariamente dagli elementi che lo costituiscono»; cfr.: J. DUBOIS (a cura di), *Dizionario di linguistica*, Bologna: Zanichelli, 1979, *ad vocem*.

vati da misure di costante dielettrica, di strati monomolecolari e di tipo spettroscopico. A proposito di questa ultima tecnica di indagine va ricordata l'ennesima serie di articoli pubblicata dal gruppo di Ingold sugli spettri vibrazionali del benzene e del benzene deuterato; fu una ricerca veramente d'avanguardia, a livello sperimentale e teorico, culminata in un'assegnazione dei modi normali di vibrazione coerente con la simmetria molecolare D_{6h}.[154]

Abbiamo già visto come Ingold utilizzò l'ampliamento della base sperimentale nei suoi *Principles*; a quattro anni di distanza, in un testo quattro volte più esteso e in un contesto didattico, Watson ha agio di estendere ancora i riferimenti ai nuovi dati ottenuti con la strumentazione chimica fisica. Innanzi tutto un intero capitolo (il secondo) è dedicato ai «nuovi metodi fisici di indagine». Qui sono discussi i risultati strutturistici ricavati con i raggi X e gli spettri nel visibile, nell'infrarosso e Raman, mentre lo spazio maggiore è dato ai momenti di dipolo ottenuti attraverso le misure di costante dielettrica.[155] Ma il valore delle misure chimico-fisiche è sottolineato anche in altri capitoli; così avviene ad esempio nella discussione delle costanti di dissociazione di acidi, basi e fenoli, discussione basata principalmente sui dati termodinamici ricavati da misure elettrochimiche.[156] In questo contesto specifico, prettamente sperimentale, si sente però, ancora una volta, l'atteggiamento pluralistico di Watson che all'inizio della trattazione della forza delle basi organiche menziona ben sette diverse procedure: «l'idrolisi dei loro sali mediante metodi di partizione, catalitici, conduttometrici e di solubilità, la titolazione elettrometrica, e le osservazioni colorimetriche e di spettroscopia ultravioletta».[157]

I contributi di Watson e del suo gruppo di Cardiff non furono i soli a partecipare allo sviluppo della chimica organica fisica, oltre a quelli di Ingold, Hughes e soci, o comunque di altri chimici britannici. Per avere una visione più complessiva dell'affluire nella disciplina di varie componenti scientifiche — e nazionali — mi rivolgerò ad un osservatore/attore importante dell'epoca, L.P. Hammett.

3.4. *La* Physical Organic Chemistry *di L.P. Hammett, 1940*

Nella sezione precedente abbiamo visto come le procedure conoscitive della chimica organica fisica, oltre che al londinese University College, fossero messe in opera nei laboratori di altre Università inglesi, e non sempre con il 'consenso' di Ingold e associati. Ci siamo comunque mossi nell'ambito ristretto delle indagini privilegiate in quel periodo dalla cultura chimica britannica, mentre le linee di ricerca

154 W.R. Angus, C.R. Bayley, J.B. Hale, C.K. Ingold, A.H. Leckie, C.G. Raisin, J.W. Thompson, C.L. Wilson, «Structure of Benzene. Part VIII. Assignment of Vibration Frequencies of Benzene and Hexadeuterobenzene», *J. Chem. Soc.*, pp. 971-987 (1936).

155 Rif. 152, pp. 16-32.

156 Ib., pp. 34-44.

157 Ib., pp. 37-38.

che costituirono la chimica organica fisica furono non solo molto più differenziate, ma anche reciprocamente indipendenti, per cui la loro complessiva ricostruzione storica presenta difficoltà non indifferenti. Per fortuna (di chi scrive e di chi legge) l'ampiezza di una relazione è insufficiente per permettere una trattazione comprensibile del divenire delle singole specialità confluite, nel tempo, nella più ampia definizione disciplinare della chimica organica fisica. Ho scelto perciò un approccio storiografico diverso dalla puntigliosa analisi dei testi originali, in modo da poter tratteggiare (con un metodo 'sociologico')[158] un quadro complessivo della disciplina alla fine degli anni 1930. A questo scopo i manuali si dimostrano essere documenti fondamentali, perché nei casi di interesse,[159] permettono analisi approfondite della situazione conoscitiva dei loro autori, e, attraverso il loro filtro, di giungere rapidamente a evidenziare aspetti diacronici e sincronici dello sviluppo delle discipline trattate nei testi. Nel 1940 Louis P. Hammett (1894-1987), nato scientificamente e cresciuto accademicamente alla Columbia University di New York, pubblicò un testo fondamentale per la storia della chimica organica fisica. La sua *Physical Organic Chemistry* fu significativa sia per l'ampiezza dell'impostazione, che andava oltre l'ambito dello studio dei meccanismi di reazione, sia perché mise in evidenza nel titolo stesso dell'opera la complessa denominazione della disciplina, confermando così che essa poteva presentarsi al pubblico scientifico in forma del tutto autonoma.

Il trattato di Hammett apparve in una serie di testi di chimica edito dalla McGraw-Hill di New York, di cui l'Autore stesso era curatore. Accanto a molte opere di intento meramente didattico la serie aveva già pubblicato volumi che sarebbero risultati di capitale importanza per lo sviluppo di tematiche di ricerca avanzate, come la *Theory of Rate Process* di Glasstone, Laidler e Eyring. Fisicamente il libro si presenta in un formato modesto, con carta di scarsa qualità, che penseremmo dovuta a prudenza per il conflitto europeo in corso, e che invece appuriamo — con qualche sorpresa — essere solo uno strascico della guerra precedente. Ma non appena il lettore inizia a leggere la prefazione, datata marzo 1940, si accorge che non ha a che fare con un testo usuale. L'Autore ammette che «nello sviluppo della scienza la necessaria suddivisione dell'argomento porta a trascurare

[158] Ho avuto la tentazione di scrivere, sia pure tra parentesi, una frase ben più ambiziosa: *per la prima volta*. Ho sempre messo in guardia i miei allievi del corso di Storia della chimica di non dire mai «per la prima volta ...» a proposito di un metodo di ricerca, di un risultato sperimentale, o di una ipotesi teorica. Non posso contraddirmi, addirittura parlando delle *mie* ricerche.

[159] Ho utilizzato spesso i manuali come fonte di informazione storica; cfr.: L. CERRUTI, «Storiografia, epistemologia, linguistica. Un'analisi delle *Modernen Theorien* di L. Meyer», in: A. BALLIO e L. PAOLONI (a cura di), *Scritti di storia della scienza in onore di G.B. Marini-Bettòlo*, Roma: Accademia dei XL, 1990, pp. 281-301; ID., «*Payments by Results*: l'insegnamento della chimica nell'Inghilterra vittoriana e la figura di W.A. Tilden», in: F. ABBRI (a cura di), *Atti III Conv. Naz. Storia Fondamenti Chim.*, Cosenza: Università della Calabria, 1991, pp. 181-194; ID., «Situazione conoscitiva e insegnamento della chimica. La *Chemical Philosophy* di W.A. Tilden», *Rend. Acc. Naz. Sci.* (5) *17*, pp. 311-327 (1994).

temporaneamente i fenomeni posti ai confini fra i campi specialistici»; qualcosa del genere era accaduto sul *borderline* fra chimica fisica e chimica organica, con più di un eccesso: «Per un certo periodo è stato un punto d'onore sia per i chimico-fisici sia per i chimici organici professare ignoranza nei confronti del campo dell'altro». Nel frattempo, però «è cresciuto un corpo di fatti, generalizzazioni, teorie che propriamente può essere chiamato *chimica organica fisica*».[160] Una delle principali direzioni di sviluppo è stato «lo studio per mezzo di metodi quantitativi dei meccanismi di reazione e del relativo problema dell'effetto sulla reattività della struttura e dell'ambiente» di reazione. Una direzione cruciale, questa, perché è di immediata importanza «per il problema basilare della chimica, il controllo dei processi chimici»; e qui Hammett delimita quanto il lettore può attendersi dal suo testo: «Questa *parte* della chimica organica fisica forma l'argomento del presente libro».[161] Per noi si tratta di un'affermazione rilevante, in quanto vedremo fra un momento quanto sia articolata l'opera del chimico americano.

A questo punto Hammett cambia il tono della breve prefazione, spostandolo su un registro ironico: «Un collega fisico mise in ridicolo questo tipo di ricerca riferendosi ad essa come lo studio del far sapone (*soapmaking*), laddove qualsiasi chimico rispettabile oggi si occupa della chimica del nucleo». Ad una simile presa in giro il chimico americano risponde per le rime:[162] «Non son sicuro che noi si sappia sui fondamenti del far sapone, ovvero sull'idrolisi degli esteri, di più di quanto si sappia sul nucleo; penso che i problemi teorici coinvolti siano molto interessanti». Subito dopo lo scambio di battute, Hammett spinge a fondo l'ironia, e mantenendo una grammatica di prima persona, in cinque righe di testo scrive: *my excuse for this book, in further justification, my final apology*. In realtà l'Autore afferma che «il materiale è importante e interessante», che è possibile «una trattazione unificata e coerente», e che fino ad allora non era stata pubblicata «una trattazione completa e adeguata».[163]

Dalla prefazione della *Physical Organic Chemistry* risulta evidente che il suo Autore si trovava in una situazione psicologica (e conoscitiva) ambigua: da una parte sentiva l'orgoglio di essere uno dei fondatori di una nuova dimensione della ricerca chimica, ma dall'altra viveva una situazione di isolamento, se non addirittura di ostilità, su quel duplice *borderline* al di là del quale si insediavano non senza prosopopea l''organica' e la 'fisica'. In ogni caso la spinta principale alla scrittura del testo, e quindi anche alla rivendicazione del valore scientifico della chimica organica fisica, veniva da un profondo interesse, quasi un amore, per il mondo molecolare: «qualsiasi approccio all'effetto della struttura sull'equilibrio o sul calore di reazione che tratti una molecola come una rigida struttura priva di vita (*lifeless*) non può essere

160 L.P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry. Reaction Rates, Equilibria, and Mechanisms*, New York: McGraw-Hill, 1940, p. v; corsivo nel testo.

161 Loc. cit.; ora il corsivo è mio.

162 «Il sapone non è affatto un fattore trascurabile nella civiltà dell'uomo»; loc. cit.

163 Ib., p. vi.

altro che la più cruda delle approssimazioni. La vivacità (*liveliness*), la flessibilità di una molecola organica complicata non è perduta nemmeno allo zero assoluto».[164]

In Tabella 7 ho raccolto alcuni dati essenziali sui riferimenti bibliografici utilizzati da Hammett, dividendoli per i dodici capitoli del volume, di cui ho riportato i titoli per esteso in quanto indicativi del loro contenuto. L'indice, infatti, è significativo, perché qualifica come appartenenti alla chimica organica fisica temi di elettrochimica (Cap. II, elettroliti) e di termodinamica (Cap. III, equilibrio ed energia di reazione). Nella Tabella 7 ho riportato il numero complessivo delle citazioni delle principali riviste di tre grandi comunità scientifiche, la statunitense, la britannica e la tedesca;[165] gli esiti del conteggio sono di qualche interesse. Nei quattro capitoli dal IV al VII è evidente la supremazia dei contributi apparsi sulle riviste inglesi, nell'VIII inglesi e americani 'pareggiano', in sei altri capitoli primeggiano i ricercatori statunitensi, mentre su un solo tema, gli elettroliti del capitolo II, gli articoli tedeschi sono i più citati. Se l'Autore avesse avuto una particolare 'preferenza' per i giornali editi dalla propria comunità i risultati potrebbero essere ritenuti tendenziosi, ma non vedo motivi perché Hammett dovesse privilegiare i lavori di un collega di Chicago piuttosto che quelli di un collega di Cambridge o di Berlino. Anche l'operazione estrema di togliere dal conteggio le 32 autocitazioni di Hammett non diminuirebbe il rilievo delle ricerche condotte negli Stati Uniti.[166]

La Tabella 7 invita anche a fare qualche considerazione sul peso rilevante che hanno le 'scuole nazionali'[167] sulla scelta degli argomenti di ricerca. Certamente Hammett ha compiuto diverse operazioni chirurgiche nell'ambito dell'immenso *corpus* della letteratura chimica. Per poter arrivare ad essere citato nella *Physical Organic Chemistry* un articolo doveva essere *pertinente* al tema (la chimica organica fisica) e *rilevante* per le diverse finalità del volume, dalla comprensione didattica dei contenuti allo sviluppo futuro della disciplina. Inoltre, per articolare la struttura del volume l'Autore ha 'ritagliato' nel campo della chimica organica fisica ambiti più ristretti, definiti da lui stesso con i titoli dei capitoli. Abbiamo quindi a che fare con un processo di scelta complicato, in cui le componenti soggettive sono inestricabilmente commiste con le convenienze comunitarie, e tuttavia nei vari capitoli le differenze quantitative fra i contributi delle diverse scuole nazionali sono così accentuate da diventare una traccia storica preziosa. Mentre su un piano complessivo la chimica organica fisica tedesca dà un apporto non secondario alla presentazione di Hammett,

164 Ib., p. 76.

165 Per la comunità statunitense ho censito gli articoli pubblicati su: *Journal of the American Chemical Society*; *Journal of Organic Chemistry*; *Journal of Chemical Physics*; *Journal of Physical Chemistry*. Per la comunità britannica: *Journal of the Chemical Society*; *Transactions of the Faraday Society*; *Chemical Reviews*. Per la comunità tedesca: *Berichte der deutsche chemische Gesellschaft*; *Zeitschrift für physikalische Chemie*; *Zeitschrift für Elektrochemie*; *Annalen der Chemie*.

166 Più della metà (17) delle autocitazioni sono concentrate nel capitolo IX.

167 Con 'scuole nazionali' non intendo altro che la componente accademica delle comunità scientifiche dei singoli Paesi.

Tabella 7 - *Louis Hammett,* Physical Organic Chemistry, *1940. Analisi delle citazioni.*

Cap.	*Titolo*	*Citazioni su giornali dei seguenti Paesi:*		
		Stati Uniti	*Inghilterra*	*Germania*
I	Structural theory: Nonelectrolytes	19	4	5
II	Structural theory: Electrolytes	26	9	37
III	Equilibrium and Energy of Reaction	19	1	7
IV	Reaction rates and Mechanisms: Energies, Free Energies, and Entropies of Activation	13	25	7
V	The Displacement Reaction	20	23	18
VI	Stereochemistry of the Displacement Reaction	11	36	4
VII	The Effect of Structure on Reactivity	29	63	25
VIII	Enolization and Related Reactions	17	17	4
IX	The Quantitative Study of Acids and Bases	31	15	9
X	Carbonium-ion Reactions	41	33	30
XI	Carbonyl-addition Reactions	38	15	33
XII	Atom and Radical Reactions: Other Redox Reactions	39	11	18
Citazioni totali		**292**	**252**	**199**
Giornale più citato		**JACS**: 247	**JCS**: 203	**ZpC**: 81

JACS: *Journal of the American Chemical Society*; **JCS**: *Journal of the Chemical Society*; **ZpC**: *Zeitschrift für physikalische Chemie.*

la debolezza della produzione scientifica della Germania è palese in sei capitoli su dodici. Questo indica una situazione di crisi della più forte comunità chimica dell'epoca, molto di più di quanto indichi la cifra totale dei contributi in lingua tedesca citati da Hammett. Un discorso in parte analogo potrebbe essere fatto per la comunità britannica, sostanzialmente assente nelle tematiche dei primi tre capitoli.

La Tabella 7 richiede un ultimo commento per quanto riguarda la specializzazione delle riviste su cui apparvero i contributi utilizzati da Hammett. Le comunità

britannica e americana utilizzarono in larghissima parte i giornali societari di più ampio respiro, il *Journal of the Chemical Society* e il *Journal of the American Chemical Society*, anche se entrambe avevano a disposizione riviste specializzate nei settori chimico-fisici.[168] La notevole presenza nella letteratura tedesca della *Zeitschrift für physikalische Chemie* mette in evidenza la tradizione di specializzazione della Germania, ma sembra anche indicare, almeno in questo caso, un effetto non positivo. La chimica organica fisica rappresentava negli anni 1920-1930 un nuovo campo che programmaticamente operava sui confini disciplinari, oltrepassandoli; la 'vigilanza' su questi stessi confini era più forte nella comunità più specializzata, e forse proprio per questo motivo un numero minore di ricercatori brillanti si sentì di correre il rischio di violare le regole della disciplina d'appartenenza, la chimica fisica o la chimica organica.

3.5. *Spingere e tirare*

Mi è parso interessante concludere questa ricerca sullo sviluppo della chimica organica fisica con un esempio di come il modello formulato da Robinson, e sviluppato da Ingold, sia entrato in profondità nelle procedure conoscitive dei chimici. Ho scelto quindi un paio di passaggi tratti da una conferenza di Robert Burns Woodward (1917-1979), il chimico organico americano che forse più di ogni altro ha illustrato l'arte della sintesi organica. Riporto l'elenco delle sue maggiori sintesi, per dare il giusto peso al suo linguaggio, che citerò subito dopo. Fra le diverse sostanze di cui si deve la sintesi totale a Woodward sono la chinina (1944), il colesterolo e il cortisone (1951), l'acido lisergico e la stricnina (1954), la clorofilla (1960) e la vitamina B_{12}, ottenuta nel 1971, dopo 10 anni di lavoro in collaborazione con un gruppo di chimici svizzeri. Il contributo di Woodword che propongo alla nostra lettura descrive la sintesi della stricnina, l'alcaloide ottenuto dal grande chimico americano con un'imponente serie di 50 reazioni intermedie.[169] Si tratta di una *lecture* plenaria, tenuta a Zurigo in occasione del XIV Congresso Internazionale di Chimica Pura e Applicata, in cui Woodward fa sfoggio della sua abituale abilità di conferenziere, e in cui numerosi passi riecheggiano i termini usati nel dibattito fra Robinson e Ingold alla fine degli anni 1920, termini che qui sono collocati nel preciso contesto operativo di un gruppo di ricercatori impegnati nella *costruzione* di un edificio molecolare complesso:

> Dopo diversi tentativi infruttuosi di utilizzare i peracidi nel caso in questione, ci venne in mente (*it occurred to us*) che il legame nell'anello aromatico situato fra i due gruppi metossile sarebbe stato un sito di densità elettronica maggiore degli altri legami aromatici, e che avrebbe potuto essere suscettibile di rottura selettiva con l'ozono.[170]

[168] Il *Journal of Chemical Physics* iniziò le pubblicazioni nel 1934, quindi il suo contributo in questa graduatoria è sicuramente sottostimato per semplici motivi cronologici.

[169] *The Cambridge Dictionary of Scientists*, Cambridge, Cambridge UP, 1996, *ad vocem*.

[170] R.B. WOODWARD, «The Total Synthesis of Strychnine», in: *XIVE Congrès International*

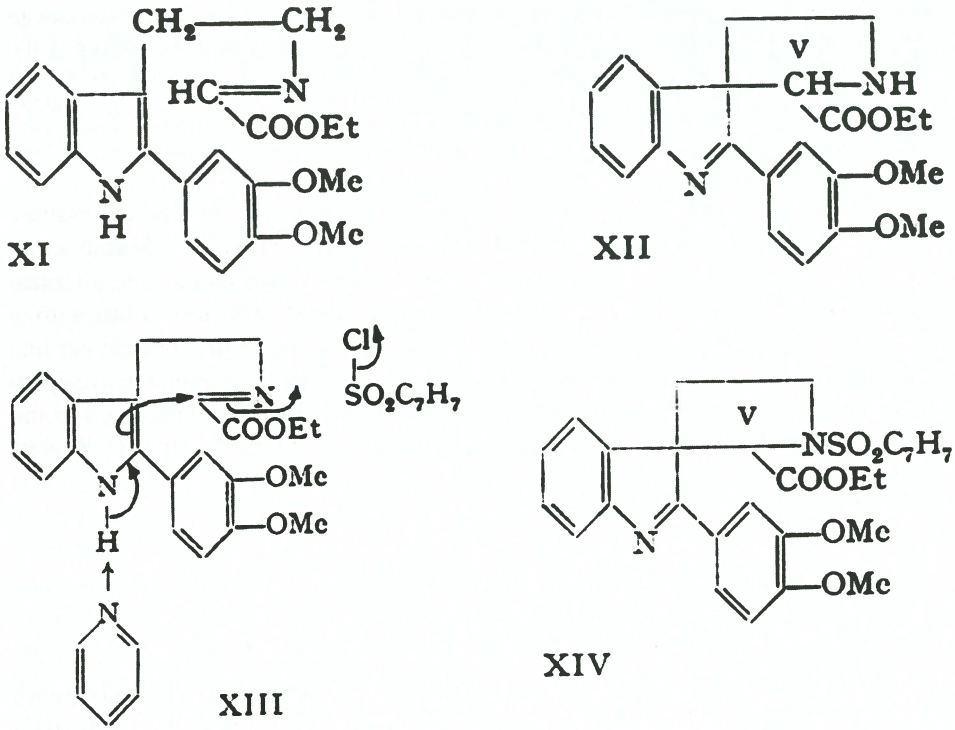

Figura 13

Il carattere cumulativo delle pratiche di sintesi viene giustamente enfatizzato dal chimico americano, come quando scrive:

Per l'elaborazione (*elaboration*) della catena etanamminica dobbiamo citare il nostro debito con i ricercatori precedenti [8], [9], [10], [11], [12], che hanno sviluppato metodi semplici ed eleganti per l'introduzione di sostituenti nella posizione β dell'indolo.[171]

Ma in un brano molto 'tecnico', facendo riferimento a ben 4 diverse strutture (le strutture da XI a XIV di Figura 13), Woodward dimostrò come i chimici organici fossero ormai in grado di 'manipolare' gli elettroni. Si trattava di ottenere la chiusura di un certo anello, passando dalla struttura XI alla XII, un'operazione in vario modo tentata e non ancora riuscita:

de Chimie Pure et Appliquée. Conférences principales et conférences de sections, Basel: Birkhäuser, 1955, pp. 213-228, alla p. 217.

171 Ib., p. 216. I cinque lavori citati da Woodward erano stati pubblicati fra il 1937 e il 1952 da quattro diversi gruppi di chimici, due tedeschi e due americani.

Chiaramente era necessaria una certa costrizione (*some coaxing*); per indurre gli elettroni ad assumere le posizioni desiderate, decidemmo di tirarli (*to pull them*) da una direzione, e allo stesso tempo di spingerli (*push them*) dall'altra. Il cloruro di toluensulfonile fu scelto per tirare e la piridina per spingere; quando la base di Schiff (XI) fu trattata con questi reagenti, essi *eseguirono il nostro comando* (cfr. le freccie (*arrows*) in XIII) e fu prodotto il composto (XIV), che conteneva il [tanto] desiderato anello V.[172]

Il buonumore dell'Autore è palese, tuttavia l'autoironia non fa altro che esaltare la precisione ontologica della complessa reazione immaginata dal grande chimico.

Concludo questa sezione — e la nostra ricerca — ricordando che all'inizio della conferenza Woodword celebra l'impresa di quanti avevano contribuito a determinare la struttura molecolare della stricnina, premessa indispensabile per una successiva sintesi. All'attacco a questa struttura così difficile avevano partecipato «molti chimici», ma, scrive Woodword, «[i]n questo sforzo il nome di un uomo splende brillantemente sopra quello di tutti gli altri, [il nome di] Sir ROBERT ROBINSON».[173]

4. OSSERVAZIONI CONCLUSIVE

4.1. *Le forme del dibattito teorico e il rapporto fra teoria ed esperimento*

La presente relazione ha già raggiunto dimensioni insopportabili, sono quindi opportune delle conclusioni succinte, quasi solo una traccia interpretativa dei temi trattati. Ho cercato in primo luogo di evidenziare la ricchezza dei modelli di Thomson e di Lewis. Rispetto al primo va sottolineato che la letteratura secondaria, specie quella di storia della fisica, ha dato poco o pochissimo rilievo alle numerose proposte di Thomson successive al famosissimo modello del 1904. Per altro, nel 1914 Thomson si avvicinò moltissimo alla concezione fondamentale del legame chimico dato da due elettroni condivisi, e — tuttavia — la mancò. Kohler nel suo studio sull'origine della teoria di Lewis ha dato un certo spazio al contributo di Thomson, limitandosi (giustamente) al tema della sua ricerca, ma senza mettere in luce il limite del fisico inglese, che utilizzava nello stesso contesto anche un singolo tubo di forza, ossia un elettrone singolo, per dare plausibilità ad oggetti misteriosi come l'ipotetica molecola H_3.[174] I nitidi postulati di Lewis (Tabella 3) resero la formulazione del suo modello comprensibile ai chimici, che vi riconobbero a prima lettura l'intenzione di incardinare il problema fondamentale della disciplina, il mutamento chimico delle sostanze, su una opposizione strutturale degli elettroni,

[172] Loc. cit.

[173] Rif. 170, p. 213; il maiuscoletto è dovuto allo stile tipografico dell'editore svizzero.

[174] R.H. KOHLER, «The Origin of G.N. Lewis's Theory of the Shared Pair Bond», *Hist. Stud. Phys. Scie.*, *3*, pp. 343-376 (1971).

quelli costituenti il nocciolo e quelli costituenti il guscio. Il contributo più rilevante ed originale del modello rimane però quello del legame chimico come coppia di elettroni, una proposta dovuta *interamente* al chimico fisico americano.

Le proposte di Thomson e Lewis hanno avuto un'efficacia rilevante nella comunità dei chimici inglesi, ma un aspetto interessante, e forse inatteso, di questa efficacia è l'ibrida presenza di suggerimenti e di termini linguistici provenienti da *entrambi* i modelli. Nel concorrere alla formazione del pensiero teorico della chimica organica fisica il modello di Lewis è comunque prevalso. Un altro aspetto significativo dell'uso dei modelli è che ciascun Autore ne propone integrazioni, estensioni, adattamenti. Questo è particolarmente evidente nel progressivo sviluppo del pensiero di Robinson, messo alla prova dagli attacchi di Ingold. Per altro, la disputa fra i chimici inglesi a proposito della sostituzione sull'anello benzenico è interessantissima per i suoi molteplici connotati epistemologici: (a) nel giro di pochi mesi Robinson elabora con un *processo cumulativo* una rappresentazione linguistica e iconografica completa della mobilità degli elettroni nelle molecole organiche; (b) nella discussione sono costantemente confrontati modelli e loro varianti, che in casi estremi *ci* appaiono incommensurabili (elettroni vs. affinità), e che in altri 'mescolano' tranquillamente i due modelli estremi; (c) è costantemente all'opera un lavorio di esplicita traduzione fra i diversi modelli, fino alla falsa, tendenziosa 'versione' proposta nell'articolo di conversione di Ingold.

Non deve sfuggire il fatto che la disputa si innesca e si svolge fra la fine del 1924 e il 1926, nel periodo in cui letteralmente esplode la nuova meccanica ondulatoria. Tra i processi di formazione dei concetti fondamentali della chimica organica fisica e la formazione dei concetti fondamentali della fisica quantistica non c'è alcuna correlazione. L'unico fisico il cui pensiero influenzò Robinson fu Thomson, uno scienziato che rimase volutamente e esplicitamente estraneo ai quanti di Planck e Bohr. Ingold fu più attento agli sviluppi dei quanti di Heisenberg, Pauli e soci, tuttavia il suo contributo più importante, la chiarificazione/classificazione dei meccanismi di reazione, non dovette nulla alla ormai fiorente meccanica ondulatoria.

Se rimane confermata l'autonomia epistemologica della chimica organica fisica, ciò che cambiò fra la formulazione di Robinson nel 1926 e quella di Ingold del 1934 fu l'estensione notevole della base sperimentale. La disputa si giocò tutta sui processi di sostituzione del benzene, un ambito ristrettissimo se si pensa alla moltitudine di classi di reazioni allora note. Successivamente la base sperimentale si estese (potenzialmente) all'intero campo della reattività organica, e sul versante delle grandezze molecolari acquisì di volta in volta i momenti dipolari, le frequenze di gruppo, le distanze di legame, i calori di reazione, etc. La dialettica del rapporto fra teoria e base sperimentale si dispiega pienamente già fra il 1926 e il 1934. Il dato sperimentale sollecita l'interpretazione teorica, che si modifica e si consolida sulla base più estesa. La teoria, a sua volta, dona valore conoscitivo alla misura, che si arricchisce di senso. Ovviamente la dialettica di cui sto parlando è di carattere generalissimo — opera ovunque vi sia teoria ed esperimento. Nel caso della chi-

mica organica fisica va ancora sottolineato che pur nella novità del contesto 'elettronico' è all'opera anche un'altra dialettica, tipica invece della chimica: il rapporto fra parte e tutto, utilizzato esplicitamente nelle diverse grandezze 'additive', e implicitamente nei diversi 'effetti' della teoria elettronica di Robinson e Ingold.

4.2. *Lavoisier, Ingold e altri eroi*

Proprio all'inizio del Novecento il lascito di Alfred Nobel diede alla comunità scientifica internazionale un modo molto visibile per indicare quali fossero gli eroi da celebrare. Elisabeth Crawford ha dedicato un intero volume ai primi anni di vita della Fondazione Nobel, analizzando i meccanismi accademici e politici che portarono ad assegnare i premi per le scienze fisiche dal 1901 al 1915.[175] Non c'è motivo di credere che il conferimento dei premi sia diventato più 'oggettivo' di quanto lo sia stato nel periodo studiato da Crawford, periodo che vide il dominio quasi incontrastato delle scelte culturali, nazionali e personali di Svante Arrehnius (1859-1927). Ho introdotto queste valutazioni sui premi Nobel perché del trio di chimici che ha dominato il mio racconto, Lewis, Robinson, Ingold, solo Robinson fu laureato dall'Accademia svedese, e anche in questo caso non per i contributi alla chimica organica fisica. Vale la pena di aggiungere qualche considerazione. Su Robinson, in particolare, è stato osservato un po' (troppo) obliquamente che «era appassionatamente dedito alla coltivazione [...] di amicizie in alto loco».[176] Nel 1947, quando il chimico inglese vinse il Nobel per la chimica, Chaim Weizmann, il vecchio amico di Manchester, era al culmine della propria vasta influenza sulla politica internazionale; nel maggio 1948, al termine del mandato inglese sulla Palestina Weizmann sarebbe diventato il primo Presidente dello Stato di Israele. Non so se Brock si riferisse a *questa* amicizia; forse sarebbe stato più corretto da parte dello storico inglese entrare più nel merito di una 'passione' che ci appare così largamente condivisa all'interno della comunità scientifica da non doverne — in generale — far cenno in un rapidissimo profilo biografico.[177] In ogni caso agli altri due fondatori mancò 'qualcosa' per conquistare il massimo riconoscimento scientifico. Su questo aspetto istituzionale non ho una sola opinione che sia degna di essere condivisa, ma posso almeno ricordare che ben cinque chimici di Berkeley, cresciuti alla scuola di Lewis, ottennero il Nobel nel 1933, 1949, 1951, 1960, 1961.[178]

Ingold merita un discorso a parte, conclusivo del presente saggio. L'opera di

[175] E. CRAWFORD, *The Beginnings of the Nobel Institution. The Science Prizes, 1901-1915*, Cambridge: Cambridge UP, 1984.

[176] Rif. 8, p. 509.

[177] Il passo completo di Brock è questo: *Robinson was passionately devoted to music, chess, mountainering and the cultivation of friendships in high places.*

[178] Nell'ordine delle date: H.C. Urey, W.F. Giauque, G.T. Seaborg, W.F. Libby, M. Calvin; cfr. Rif. 5, alla p. 18.

Ingold è stata paragonata a quella di Lavoisier.[179] Si tratta di un giudizio enfatico, specie se si considerano entrambe le figure dal punto di vista più significativo per Lavoisier, quello della *discontinuità* che la sua produzione scientifica introdusse nella storia della chimica. Il chimico francese realizzò una discontinuità 'generale' nella disciplina nel suo complesso. Ingold diede un contributo analogo modificando il modo di pensare/progettare le reazioni organiche, una parte cospicua ma pur sempre limitata della chimica; il rilievo storico dei due scienziati è quindi completamente diverso. Ma l'immagine evocatrice di Lavoisier può essere utile; infatti, se scandagliamo più intimamente l'opera dello scienziato inglese vediamo che i due grandi chimici hanno avuto diversi punti in comune, negativi e positivi.

Voglio cogliere tre aspetti negativi, argomentandoli sul piano dell'etica della comunicazione, e seguendo una successione dal più particolare al più generale, ovvero dal più caratteriale al più diffuso nella comunità scientifica. Il primo tratto negativo è quello di appropriarsi spregiudicatamente del lavoro altrui, senza un adeguato riconoscimento della priorità. Lavoisier lo fece nei confronti di Priestley, Ingold nei confronti di Robinson. Il secondo è il tentativo di cancellare nella memoria storica i predecessori; un atteggiamento ignobile e superfluo, data la statura scientifica di Lavoisier e di Ingold, che avrebbe sopportato benissimo qualsiasi confronto. Il terzo è l'intolleranza rispetto a critiche, a incursioni nel proprio campo, e più in generale verso i costumi linguistici impropri degli 'infedeli'.

Fra i punti positivi troviamo un aspetto qui speculare all'intolleranza linguistica, ossia una grande attenzione ai problemi della comunicazione, con la formazione progressiva di un intero, nuovo, valido dizionario, da utilizzare sia come strumento conoscitivo, sia come insegna di battaglia della propria scuola. Importante fu l'uso attento delle tecniche fisiche: Lavoisier collaborò alla pari con Laplace; le ricerche spettroscopiche di Ingold furono estremamente avanzate, splendide. Infine entrambi elaborarono teorie potenti a livello esplicativo; nel caso di Ingold la teoria era potente anche a livello predittivo.

Certamente la mia relazione avrebbe potuto dare maggior rilievo alle comunità, e minor attenzione ai padri fondatori della chimica organica fisica. Come scusa avanzo il mio tentativo di descrivere degli uomini e non degli eroi.

[179] Rif. 7, p. 270.