ANDREAS KARACHALIOS *

Il contributo di Arturo Miolati alla teoria della valenza e della struttura molecolare dei composti organici ed inorganici nel periodo 1890-1913 **

Arturo Miolati's Contribution to the Theory of Valence and Molecular Structure of Organic and Inorganic Compounds, 1890-1913.

Summary – Arthuro Miolati (1869-1956) after receiving his primary and secondary schooling in Mantova (Italy), emigrated to Zurich, where he attended the Eidgenössisches Polytechnikum. In Zurich he became acquainted with Alfred Werner (1866-1919), the founder of coordination chemistry, and the organic chemist Arthur Hantzsch (1857-1935), well known for his theoretical contributions to the stereochemistry of nitrogen compounds. The purpose of this paper is to describe Miolati's experimental work contributing to the stereochemistry of nitrogen compounds as well as to Werner's coordination theory. Moreover, this paper emphasises that the most striking and constant characteristic of Miolati's research came from his ability to cross boundaries between the disciplines of organic, inorganic, and physical chemistry.

1. *Introduzione*

Gli anni che coprono l'arco di tempo tra 1890 e 1913 furono cruciali per la teoria della valenza e della struttura molecolare. Detta teoria può dirsi aver raggiunto una solida base, sia a livello teorico che metodologico, già dal 1870 tramite il contributo soprattutto dei chimici strutturistici August Kekulé (1828-1896), Archibald Couper (1831-1892) e Alexander Butlerov (1828-1886). Tale base, costituita dall'ipotesi della tetravalenza e della concatenazione degli atomi di carbonio,

* AG Geschichte der Mathematik und der Naturwissenschaften, Fachbereich 17-Mathematik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz, e-mail: kara@mathematik.uni-mainz.de

** Relazione presentata al IX Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (Modena, 25-27 ottobre 2001).

fu ampliata ulteriormente con l'ipotesi della disposizione spaziale dei legami di carbonio sviluppata da Jacobus van't Hoff (1852-1911) ed Joseph le Bel (1847-1930) nell'anno 1874. Così, con l'ipotesi stereochimica congiunta alla teoria della tensione formulata nel 1885 da Adolf von Baeyer (1835-1917) e seguita nel 1887 dalle considerazioni di Johannes Wislicenus (1835-1902) sull'isomeria geometrica, si consolidò la teoria classica della struttura chimica. Nei termini di tale teoria le proprietà chimiche delle varie sostanze organiche venivano spiegate per correlazione con la struttura interna delle loro molecole che, a sua volta, poteva essere ricavata basandosi sul metodo dell'analisi e della sintesi, cioè della scomposizione e ricomposizione della struttura molecolare.[1]

Quello però che caratterizza in modo particolare il pensiero degli strutturisti, oltre le soprannominate teorie ed ipotesi (assiomi), è la cosiddetta *Aneinanderlagerung*, cioè la relazione di adiacenza tra atomi. Quest'ultima assume un particolare significato, perché gli atomi adiacenti sono considerati essere legati in base alla grandezza della loro affinità-valenza.[2] L'affinità degli atomi che prendono parte alla formazione di una struttura molecolare viene definita come la quantità determinata di una forza di attrazione singolare chimica, agente solamente lungo una data direzione. Quest'ultima quantità viene caratterizzata come unità di valenza e rappresenta una piccola frazione dell'affinità totale dell'atomo. Da tutto ciò segue che queste forze singolari attraenti e direzionali, che in sostanza sono le unità di valenza o trattini delle classiche formule di struttura della chimica organica, agiscono da determinati punti della superficie degli atomi chimici, intesi come sfere omogenee, verso direzioni ben fissate e concrete.

2. *L'ipotesi Hantzsch/Werner*

Nel 1890 nei rendiconti della Società Chimica Tedesca venne pubblicato un lavoro del chimico organico Arthur Hantzsch (1857-1935) e del suo allievo Alfred Werner (1866-1919) sotto il titolo: «Sulla disposizione spaziale degli atomi nelle molecole contenenti atomi all'azoto».[3] In questo lavoro teorico gli autori applicarono all'atomo trivalente di azoto il modello tetraedrico ed i postulati stereochimici di Le Bel e Van't Hoff validi per l'atomo di carbonio.[4] Con questa nuova ipotesi,

[1] C.A. Russell, *The History of Valency*, Leicester: University Press, 1971; W.H. Brock, *The Fontana History of Chemistry*, London: Fontana Press, 1992.

[2] Leonello Paoloni, *I contesti della scoperta della struttura molecolare*. I. *La rappresentazione della struttura molecolare*, in: Fondamenti metodologici ed epistemologici, storia e didattica della chimica, Scuola estiva, Pisa, 24/6-5/7/1996, a cura di P. Riani e G. Villani.

[3] A. Hantzsch und A. Werner, "Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaldigen Molekülen", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 23 (1890) pp. 11-30.

[4] J.A. Le Bel, "Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques, et le pouvoir rotatoire des leurs dissolutions", *Bulletin de la Societé Chimique des France*, [2] 22 (1874) pp. 337-347; J.A. van't Hoff, *Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde*

nota come Ipotesi-Hantzsch/Werner, essi spiegarono i casi di isomeria di tipo cis-trans delle ossime.

Dal punto di vista storico questo lavoro è di grande importanza, perché per la prima volta i principi teorici della stereochimica (il modello tetraedrico e le isomerie geometriche), validi per l'atomo di carbonio, vengono trasferiti all'atomo di azoto.

Negli anni tra 1890 e 1893 i lavori di Hantzsch si concentrarono intorno alla conferma sperimentale delle suddette considerazioni teoriche espresse insieme a Werner, riguardanti la funzione del doppio legame tra carbonio ed azoto (C=N). Il primo successo riguardava i tre casi di isomeria configurazionale (sin, amfi ed anti) delle benzildiossime.

L'edizione del carteggio tra Hantzsch e del padre della chimica fisica Wilhelm Ostwald, pubblicata e commentata da Joachim Stocklöv, ha messo in evidenza come le applicazioni di misure fisico-chimiche, in primo luogo misure di conducibilità per la determinazione dell'affinità di acidi e basi organici, e poi studi di cinetica, siano state sviluppate dall'istituto di Zurigo di Hantzsch, e come siano state decisive per ottenere correlazioni tra le proprietà fisiche delle sostanze chimiche organiche e la loro costituzione (struttura molecolare).[5] Dal suddetto carteggio risulta che dalla fine del 1888 Hantzsch fu sollecitato da Ostwald ad eseguire misure chimico fisiche per la determinazione di grandezze di affinità. Queste ultime potevano essere determinate tramite misure di conducibilità elettrica. Dal marzo 1891 Ostwald gli aveva procurato un apparecchio con il quale Hantzsch poteva seguire misure di affinità nel proprio istituto di Zurigo. Un ruolo centrale per l'adattamento dei metodi chimico fisici da parte di Hantzsch fu svolto dal suo assistente Arturo Miolati.

3. *Il giovane Miolati: cenni biografici*

Miolati nacque a Mantova il 2 marzo 1869 da una famiglia di orefici. Dopo aver frequentato nella sua città nativa la scuola primaria e secondaria andò a studiare chimica industriale al famoso *Eidgenössischen Polytechnikum* di Zurigo (oggi si chiama *Eidgenössische Technische Hochschule*).[6] Nel 1889 dopo aver conseguito il

gebruikte structur-formules in de ruinste, Utrecht: Greven, 1874; *La Chimie dans l'Espace*, Rotterdam, 1875; Traduzione in tedesco da v. F. Herrmann, *Die Lagerung der Atome im Raume*, Braunschweig, 1877.

[5] JOACHIM STOCKLÖV, *Arthur Rudolf Hantzsch im Briefwechsel mit Wilhelm Ostwald*, Berlin: ERS-Verlag, 1998. Colgo l'occasione per ringraziare l'amico Dr. Joachim Stocklöv per avermi chiarito l'importanza del contributo di Miolati per l'adattamento all'istituto di Hantzsch dei metodi chimico fisici.

[6] In questo lavoro forniremo delle notizie di carattere biografico su Miolati, pertinenti alla ricostruzione dei fatti storici del periodo 1890-1913 che non siano stati presi in considerazione nelle seguenti pubblicazioni e discorsi commemorativi: L. AMATI, G. SEMERANO, "Un contributo alla Storia della Chimica – A. Miolati (1869-1956)", *Mem. Scienze Fis. e Nat.*, Vol. 103 dei *Rend.*

diploma d'ingegnere chimico, cominciò a lavorare come assistente nell'istituto di chimica organica del politecnico diretto da Hantzsch, dove nei successivi due anni ottenne il dottorato di ricerca con un lavoro su «*Rhodanide*» e «*Rhodansäuren*».[7]

Fu proprio durante questo periodo a Zurigo che Miolati oltre a preparare il suo dottorato, cominciò anche a tradurre in tedesco il ben noto «Sunto di un corso di filosofia chimica» di Stanislao Cannizzaro (1826-1910) che era apparso nel *Nuovo Cimento* del 1858, e nel quale è esposta la regola che consente la scelta del peso atomico, nota nel mondo chimico come *regola di Cannizzaro*.

Da una lettera del 30 dicembre 1890 che Hantzsch indirizzò a Ostwald, apprendiamo che Miolati aveva già tradotto in tedesco il soprannominato saggio di Cannizzaro già prima dell'annunzio ufficiale da parte di Lothar Julius Meyer (1830-1895)[8] di includerlo alla prestigiosa collana *Ostwalds klassiker der exakten Wissenschaften*, della quale era il curatore ufficiale. Inoltre, da questa lettera, veniamo a sapere che Miolati ebbe particolari difficoltà non solo per la traduzione del saggio in tedesco, ma anche per la sua compressione a livello linguistico, pur essendo italiano.[9]

Fin dall'inizio di gennaio del 1891 il manoscritto della traduzione in tedesco del saggio di Cannizzaro da parte di Miolati, si trovava nelle mani di Hantzsch che dopo averlo liberato da varie imperfezioni linguistiche (einige sprachliche Unebenheiten auszumerzen), dalla fine del mese era già pronto per la stampa.[10] Inoltre, Hantzsch alla fine del marzo dello stesso anno tramite un'altra lettera domandava Ostwald, in nome del suo assistente Miolati, in che modo si potesse mettere in evi-

Acc. Naz. Sc. Detta die XL (1985), Serie V, Vol. IX, parte II, pp. 53-62; G. BRAGAGNOLO, "Arturo Miolati, nel primo anniversario della scomparsa", *Chimica e L'Industria*, 39 (1957) pp. 101-102; GEORGE B. KAUFFMANN, "Arturo Miolati (1869-1956)", *Isis*, 61 (1970) pp. 2411-253; ANTONIO NASINI, "Arturo Miolati (2-3-1869-23-2-1956)", *Atti della Accademia delle Scienze di Torino*, 94 (1960) pp. 1-6; CARLO SANDONNINI, "Commemorazione del Membro Prof. Arturo Miolati", *Atti dell'Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, Parte generale e Atti ufficiali*, 115 (1957) pp. 1-9.

7 ARTURO MIOLATI, "Über das sogenannte «Rhodanäthylsulfin»", *Liebigs Annalen der Chemie*, 262 (1891) pp. 61-88; "Zur Constitution der Rhodaninsäure", ibid. 262 (1891) pp. 82-88.

8 Meyer fu dal 1876 fino alla sua morte professore ordinario di chimica a Tubinga. Insieme con Hermann Kopp fu un tenace sostenitore della teoria molecolare di Amedeo Avogadro e Cannizzaro e si impegnò con ardore per la sua diffusione ed affermazione in Germania. A tale proposito, il lettore interessato può consultare: LOTHAR JULIUS MEYER, *Die modernen Theorien der Chemie*, 1864.

9 Lettera di A. Hantzsch a W. Ostwald, Zürich, 30.12.1890, in rif. 5. Per il lettore interessato trascriviamo in tedesco il rispettivo brano: «Vor einiger Zeit schrieb mein Privatassistent, Dr. Miolati an Sie, und theilte Ihnen mit, dass er "Cannizzaro, Philosophische Chemie" gerade ins Deutsche übersetzt hatte, als er die Ankündigung von L[othar] Meyers Uebersetzung für Ihre Classiker zu Gesicht bekam. Für H[er]rn M[iolati] ist die Sache ja damit erladigt, aber er meint, die Abhandlung C[annizzaro]s sei in Calabreser-Italienisch geschrieben und selbst für einen Italiener, wie ihn, schwer zu verstehen und zu übersetzen gewesen. Wenn er daher mit seinem bereits vor Wochen fertig daliegenden Manuscripte der Uebersetzung Ihnen bzw. H[er]rn L[othar] Meyer dienen könnte, so würde er sich ein Vergnügen daraus machen, es Ihnen zur Verfügung zu stellen».

10 Lettere di A. Hantzsch a W. Ostwald, Zürich, 15.1.1891 e 3.2.1891, in rif. 5.

denza il contributo del suo assistente come traduttore, oltre la sua retribuzione finanziaria per la traduzione del saggio, dato che lui aveva l'intenzione di ritornare nella patria con l'intenzione di dedicarsi alla carriera accademica, essendo quindi rilevande per il suo curriculum vitae.[11]

Intanto, da parte di Ostwald era già stata inviata una lettera al suo collega di Zurigo, in cui specificava che il nome del traduttore (Miolati) avrebbe potuto apparire sul frontespizio del volume.[12] In tal modo il desiderio di Miolati fu soddisfatto senza nessuna difficoltà.

Alcuni mesi dopo, la traduzione di Miolati del saggio di Cannizzaro in tedesco apparse sotto il titolo *Abriß eines Lehrgangs der theoretischen Chemie*, con una nota storico-critica in appendice da parte del curatore Meyer.[13]

Nel frattempo, Hantzsch e Miolati, a partire dall'aprile/maggio 1891, cominciarono a eseguire con l'apparecchio procurato da Ostwald misure di conducibilità elettrica sui vari composti stereoisomeri di azoto. Però pur essendo Miolati, impegnato animo e corpo nell'esecuzione delle nuove misure chimico-fisiche presso il laboratorio di Zurigo, il suo stato finanziario non era tanto promettente. Il suo posto d'assistente a Zurigo era certo (assicurato) fino alla fine del semestre estivo del 1891, e le disponibilità finanziarie per il semestre invernale 1891/92, essendo molto ridotte, non erano sufficienti per il pagamento del suo posto da assistente. Inoltre, bisogna anche prendere in considerazione il fatto che il padre di Miolati dall'Italia era ostile alla permanenza di suo figlio all'estero senza un posto d'assistente presso un'Università che in qualche modo gli procurasse i mezzi finanziari per la sua sopravivenza.

Hantzsch, che stimava assai il suo assistente, si interessò immediatamente del suo caso e così si rivolse con una lettera del 24 aprile 1891 a Ostwald. Con tale lettera gli chiedeva se avesse un posto d'assistente libero a partire dal prossimo semestre. Vale la pena di sottolineare che Hantzsch a tale proposito raccomandava il suo assistente a Ostwald come «una persona molto dotata e piena di talento scientifico. In ogni caso, non è dominato dal "tradizionale odio" dei chimici contro la fisica e la matematica, ma al contrario è animato a perfezionarsi in chimica fisica e desidererebbe molto volentieri dal prossimo semestre lavorare da Lei».[14]

[11] Lettera di A. Hantzsch a W. Ostwald, Zürich, 28.3.1891, in rif. 5. Trascriviamo il rispettivo brano in lingua originale: «Das Manuscript des Herrn Dr. Miolati, "Cannizzaro, philosophische Chemie", liegt zur Absendung bereit. Nur erlaube ich mir hiermit, das Interesse meines Privatassistenten vertretend, die Anfrage, in welcher Weise seine Arbeit honorirt, oder, richtiger gesagt, zur Anerkennung gebracht werden würde. Es liegt ihm, gerade als Italiener, und da er später in seinem Vaterlande die academische Laufbahn wählen wird, begreiflicher Weise auch daran, dass sein Antheil in der Broschüre selbst hervortrete».

[12] Lettera di W. Ostwald a A. Hantzsch, Leipzig, 26.3.1891, in rif. 5.

[13] OSTWALDS KLASSIKER der exakten Wissenschaften, Bd. 30: S. CANNIZZARO, *Abriß eines Lehrgangs der theoretischen Chemie*, Übersetzt von Arturo Miolati und herausgegeben von Lothar Meyer, Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1891.

[14] Lettera di A. Hantzsch a W. Ostwald, Zürich, 24.4.1891 in rif. 5. Trascriviamo il rispet-

Il modo lusinghiero con cui Hantzsch descrive Miolati al suo collega di Lipsia, dato che si tratta di una lettera di raccomandazione, potrebbe essere giudicato dallo storico come eccessivo. Però, come vedremmo in seguito, i fatti dimostrano che veramente Miolati, almeno nel periodo che noi abbiamo presso in considerazione, fu un giovane assai dotato di un intuito scientifico (sopratutto a livello sperimentale) straordinario.

Purtroppo, il desiderio di Miolati di lavorare presso l'istituto di Ostwald non fu soddisfatto, perché Ostwald non aveva presso il suo istituto un posto libero per un assistente, ma la fortuna gli sorrise diversamente. Meyer si interessò di lui, e dall'ottobre 1891 Miolati andò a lavorare a Tubinga (Tübingen) come assistente nel laboratorio di Meyer.

Nel Novembre 1891 il giovane Miolati, sotto la raccomandazione di Meyer, da Tubinga mandò a Cannizzaro, che ai tempi di allora dirigeva l'Istituto Chimico di via Panisperna a Roma, insieme con un pacchetto contenente alcuni esemplari della soprannominata traduzione anche una lettera, in cui tra l'altro raccontava all'«Illustrissimo Signor Professore» la sua intenzione di far carriera accademica in Italia chiedendogli un suo saggio consiglio come segue:

Io desidererei fra qualche tempo di ritornare in Italia e dedicarmi alla carriera accademica. Io avrei l'intenzione di prendere la libera docenza in chimica generale in qualche Università italiana e più precisamente avrei l'intenzione di venire a Roma.
Io compì i miei studi a Zurigo, frequentai per tre anni la scuola di chimica industriale di quel politecnico e conseguì il diploma di ingegnere chimico. [?] mi dedicai alla chimica teoretica, ottenendo la laurea dottorale. Fui per un anno assistente del Prof. Dr. Hantzsch e presentemente sono assistente nel laboratorio del Prof. Lothar Meyer di questa Università. Io desiderei di andare ancora un anno a Lipsia od a Berlino e di ritornare poi in Italia.
È mia intenzione di dedicarmi alla fisico-chimica, non però esclusivamente.
Però non so se questa sia la via più adatta per raggiungere il mio scopo. In Germania, chi si dedica alla carriera universitaria passa per il [?] del libero docente, del professore straordinario etc. Non so come stiano le cose in Italia ed è per questo che mi rivolgo a lei, sperando che vorrà essere così gentile a darmi alcuni schiarimenti ed informazioni.
Sarei orgoglioso di poter cooperare al di lei fianco per il risorgimento e lo sviluppo della scienza chimica in Italia.[15]

Dopo alcuni giorni il giovane Miolati ricevete da Cannizzaro non soltanto utili informazioni per quando riguardava la libera docenza in Italia, ma anche un «bellissimo volume, contenente le ricerche conseguite nell'istituto di Roma, durante il

tivo brano in lingua originale: «Heute nur ein Wort in Angelegenheit des Dr. Miolati, zur Zeit mein Privatassistent und ein sehr begabter Mensch, jedenfalls nicht von "traditionellem Hass" gegen Physik und Mathematik erfüllt, sondern im Gegentheil von dem Wunsche beseelt, sich in physikalischer Chemie zu vervollkommnen, ehe er seine academische Laufbahn in Italien beginnt, wünschte sehr gern im nächsten Semester bei Ihnen zu arbeiten».

[15] Lettera di A. Miolati a S. Cannizzaro, Tübingen, 26 Novembre 1891, in *Archivio Storico dell'Accademia Nazionale delle Scienze detta die XL, Archivio Cannizzaro: Scatola 4*. Cfr. www.accademiaxl.it/lettere/4/130101.htm

passato anno scolastico».[16] Contemporaneamente da Milano Wilhelm Körner (1839-1925), dietro il consiglio di Cannizzaro, offriva a Miolati un posto d'assistente a partire dal dicembre del 1891, presso il laboratorio di chimica organica della Scuola Superiore di Agricoltura da lui diretto, al fine di ottenere la libera docenza a Milano. Miolati non potè accettare la proposta, perché aveva già preso l'impegno per l'anno accademico 1891-92 di lavorare presso l'istituto di Meyer. Vale però la pena di citare un brano dalla lettera-risposta che il giovane Miolati mandò al gran maestro della chimica italiana, soprattutto per la modulazione in senso patriottico della sua risposta:

Sono dolente di non aver potuto per ora accettare il posto a Milano, essendomi obbligato per quest'anno col Prof. Lothar Meyer. Però spero che in avvenire continuandomi il di Lei appoggio, non mi mancheranno nuove occasioni. Per ora farò mio dovere, per quanto le mie forze me lo permettono, con studio indefesso di tener, in queste gelide regioni, alto ed onorato il nome italiano.[17]

Pur non aver potuto accettare la proposta di Körner, l'intenzione di Miolati comunque era di ritornare in Italia, dopo aver fatto ovviamente una certa esperienza all'estero. Infatti, nell'aprile del 1892 Miolati visitò Körner a Milano e sembra essere proprio rimasto deluso dalla scarsità degli strumenti scientifici del suo laboratorio. Intanto Hantzsch da Zurigo, dopo essere riuscito ad ottenere gli appositi finanziamenti, dava di nuovo la possibilità al suo prediletto allievo Miolati di ritornare a Zurigo e continuare le sue ricerche sui composti stereoisomeri di azoto, offrendogli un posto d'assistente. Allora il giovane Miolati fu a un bivio: rimanere ancora all'estero per accumulare nuove esperienze e idee, oppure tornare in Italia a Milano e cominciare a lavorare in un laboratorio scarsamente attrezzato. A questo punto, si rivolse con una lettera del 7 luglio 1892 di nuovo a Cannizzaro descrivendo il suo stato d'animo e chiedendogli un «illuminato consiglio» come segue:

Illustrissimo Signor Professore,

(...) Precisamente ieri scrissi al Prof. Körner a Milano a proposito del posto d'assistente che dietro suo consiglio, mi aveva offerto fino dal dicembre prossimo passato. Gli scrivevo che ero disposto d'accettarlo ancora oggi sempre che le condizioni economiche me lo permettessero, e sempre che mi fosse possibile di continuare ad occuparmi di fisico-chimica, a cui dedicai nell'ultimo tempo molto studio ed in cui comincio ora a raccogliere qualche piccolo frutto. Nella mia visita fatta nel passato Aprile al Prof. Körner a Milano m'accorsi pur troppo, che la suppellettine scientifica di cui dispone il laboratorio è alquanto scarsa. Lei sa, anche meglio di me, che le dotazioni dei laboratori scientifici in Italia non permettono per ora di fare forti spese di strumenti scientifici di precisione, ne io potrei pretendere che il Prof. Körner volesse acquistarne esclusivamente per me.
Ma in questo momento ricevo una nuova offerta del Prof. Hantzsch di Zurigo, a cui mi lega un sincero affetto di discepolo e d'ammiratore. Insiste nuovamente perché voglia ritornare da

[16] Lettera di A. Miolati a S. Cannizzaro, Tübingen, 22 Gennaio 1892, in ibid. Cfr. www.accademiaxl.it/lettere/4/130201.htm

[17] Ibid.

lui creando a questo proposito un nuovo posto d'assistente specialmente per me. La proposta solletica, come lei ben comprende, il mio amor proprio, ma prima d'accettarla vorrei sentire un suo consiglio. Io sono ancora molto giovane, poco più che ventenne, e credo che restando qualche anno ancora qui in mezzo al movimento scientifico tedesco potrei guadagnar molto. Specialmente ora che ne la lingua ne la mancanza di cognizioni, mi sono di inciampo.
Potrei così in un anno o due ritornare in Italia, non solo pratico dei nuovi metodi di ricerca, ma bensì fornito di un buon numero di idee.
Spero che la sua ben nota gentilezza vorrà darmi il desiderato consiglio, di cui la ringrazio anticipatamente di tutto cuore.[18]

Da tutti i documenti che abbiamo consultato, non è stato possibile individuare la risposta che probabilmente Cannizzaro diede al giovane Miolati. In ogni caso, Miolati ritornò a lavorare ancora per circa un anno come assistente a Zurigo da Hantzsch, soddisfacendo in tal modo il suo ardente desiderio di prolungare la sua presenza «in mezzo al movimento scientifico tedesco».[19]

Dalle lettere che abbiamo menzionato precedentemente, risulta in modo chiaro che Miolati preparava il suo ritorno in Italia diligentemente e si può anche intravedere che il suo profondo desiderio era proprio di svolgere attività di ricerca presso l'Istituto Chimico di Cannizzaro per ottenere la libera docenza a Roma ed in tal modo, dar avvio nel migliore dei modi alla sua carriera accademica in Italia.

4. *Il contributo di Miolati per la conferma sperimentale dell'ipotesi Hantzsch/Werner*

Miolati, dopo il suo ritorno a Zurigo, riprese di nuovo con l'apparecchio che aveva procurato Ostwald a Hantzsch le sue misure di conducibilità elettrica sui composti stereoisomeri di azoto che pubblicò insieme con Hantzsch sulla rivista *Zeitschrift für Physikalische Chemie* sotto il titolo: «Sulle relazioni tra la configurazione e le grandezze di affinità dei composti stereoisomeri di azoto».[20]

Questo lavoro fu la prima pubblicazione della Rivista di Chimica Fisica di Ostwald sottoscritta da Hantzsch e Miolati e contemporaneamente la prima grande pubblicazione nella tradizione delle misure di costanti di affinità degli acidi organici proveniente da un istituto di chimica organica.

La problematica che Miolati prese in considerazione insieme con Hantzsch e le metodologie che adottarono furono di natura interdisciplinare. Il carattere interdisciplinare del loro stile di ricerca, non consiste soltanto nell'aver affrontato vari problemi di struttura molecolare dei composti organici azotati basandosi proprio su concetti e metodi sperimentali chimico fisici, ma di aver incrociato a livello

[18] Lettera di A. Miolati a S. Cannizzaro, Tübingen, 07. Luglio 1892, in ibid. Cfr. www.accademiaxl.it/lettere/4/130301.htm

[19] Ibid.

[20] A. HANTZSCH und A. MIOLATI, "Über die Beziehungen zwischen der Konfiguration und den Affinitätsgrössen stereoisomerer Stickstoffverbindungen", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 10 (1892) pp. 1-30.

metodologico, logico e concettuale i contenuti della nuova disciplina della chimica fisica con quelli della chimica organica. È lecito, a questo punto, porsi la seguente domanda: in che cosa consiste allora esattamente questo incrocio interdisciplinare?

Hantzsch e Miolati nella loro pubblicazione adottarono una distinzione sottile tra il concetto della *costituzione o struttura* e quello della *configurazione* di una sostanza organica. Mentre con *costituzione o struttura* si intende soltanto la disposizione spaziale degli atomi che costituiscono una sostanza, con *configurazione* si indica per di più l'influenza reciproca tra due atomi o gruppi atomici a livello intramolecolare, che a sua volta dipende dalla loro distanza assoluta. In sostanza, il concetto della costituzione implica quello della configurazione. In tal caso, Hantzsch e Miolati tramite la suddetta distinzione concettuale ampliarono ulteriormente i contenuti della *stereochimica*, includendo anche i casi di *stereoisomeria*. Con quest'ultimo termine si intendono tutte le sostanze organiche che possiedono la stessa costituzione o struttura, ma diversa configurazione.

Ostwald aveva già messo in evidenza che la conducibilità elettrica delle sostanze chimiche non dipende soltanto dalla loro natura e composizione, ma anche dalla loro costituzione.[21] Da parte loro Hantzsch e Miolati per analogia ampliarono ulteriormente le considerazioni di Ostwald, sostenendo che anche la configurazione potrebbe influenzare la conducibilità elettrica. Infatti, quello che riuscirono a dimostrare a livello sperimentale nella suddetta pubblicazione, fu proprio la stretta relazione che esiste nel caso delle ossime e dei loro derivati tra conducibilità elettrica e configurazione chimica.

Dal soprannominato carteggio di Hantzsch con Ostwald risulta poi in modo chiaro che Hantzsch a partire dal 1890 cominciò a prendere le distanze dal pensiero strutturistico tradizionale, assumendo di seguito un atteggiamento ad esso contrario. Il pensiero rigido degli strutturisti, alla cui cerchia Hantzsch stesso dapprima apparteneva, davanti ai nuovi esempi di composti organici azotati stereoisomeri mostrava tutta la sua fragilità. Inoltre le nuove idee di un'altro suo allievo e collaboratore Werner sull'affinità e valenza contribuirono ulteriormente in modo decisivo a mettere in discussione il pensiero strutturistico.

5. *Il contributo di Miolati alla nascita della teoria della coordinazione di Werner*

Nel 1891 nel suo lavoro sotto il titolo «Contributi sulla teoria dell'affinità e della valenza» Werner, contrariamente al pensiero strutturistico, separò il concetto dell'affinità da quello di valenza.[22] Werner, ispirato dal concetto elettrostatico del

[21] WILHELM OSWALD, "Über die Affinitätsgrößen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 3 (1889) pp. 170-197, pp. 241-288, pp. 369-422.

[22] ALFRED WERNER, "Beiträde zur Theorie der Affinität und Valenz", *Vierteljahresschrift der Züricher Naturforschenden Gesellschaft*, 36 (1891) pp. 129-169.

potenziale di simmetria sferica, definì l'affinità come «una forza attrattiva che agisce uniformemente dal centro dell'atomo verso tutte le parti della sua superficie, assimilabile a quella di una sfera».[23] Inoltre egli, basandosi su i nuovi concetti di luogo di valenza (Valenzorte), di linee di collegamento (Verbindungslinien), di area di legame (Bindefläche) da lui definiti ed sulla nuova definizione di valenza da parte di Wilhelm Lossen, diede una nuova spiegazione di tutte le proprietà chimiche e fisiche già note dei composti organici. I suddetti concetti furono la premessa indispensabile per costruire la nuova teoria della coordinazione, nell'ambito della quale Werner elaborò la teoria delle valenze principali e secondarie o di coordinazione. Le nuove idee di Werner sulla valenza insieme con quelle di Hantzsch e Miolati condussero ad una disputa appassionata tra strutturisti e stereochimici che praticamente durò fino al 1913.

Come è stato messo in evidenza da George Kaufmann e Jurij Soloviev, Werner deve essere considerato a buon diritto il fondatore della stereochimica dei complessi.[24] La ispirazione di Werner portò al fatto, del tutto inatteso per i chimici di allora, che la rappresentazione dei complessi assunse un carattere «geometrico». In un'ampio lavoro che apparse sulla Zeitschrift für anorganische Chemie nel 1893 sotto il titolo «Contributi alla costituzione dei composti inorganici» Werner scrisse: «Così accanto alla stereochimica dei composti del carbonio e dell'azoto, abbiamo ora la stereochimica dei composti del cobalto e del platino».[25]

Werner realizzò, con il contributo a livello sperimentale del suo amico fraterno Miolati, un originale collegamento tra la stereochimica e la teoria della dissociazione elettrolitica. Werner e Miolati realizzarono un nuovo incrocio interdisciplinare. Le idee e i fatti presi dalla chimica organica e dalla chimica fisica in apparenza così diversi furono fusi da Werner nell'elegante teoria dell'atomo centrale e del numero di coordinazione. Nel febbraio del 1893 Werner con Miolati si dedicarono alle ricerche sperimentali dirette alla misura della «conducibilità molecolare», come si diceva ai tempi di allora, delle soluzioni di tutta una serie di complessi. I dati sperimentali ricavati da Miolati confermarono in modo convincente le deduzioni ricavate dalla teoria della coordinazione.

Nella primavera del 1893 Werner e Miolati inviarono al Zeitschrift für physikalische Chemie una pubblicazione con il titolo «Contributi alla costituzione dei com-

[23] Ibid., p. 133.

[24] GEORG B. KAUFMANN, *Alfred Werner – Founder of Coordination Chemistry*, Berlin, Heidelberg, New York, 1966; "Foundation of nitrogen stereochemistry, Alfred Werner's Inaugural Dissertation", *J. Chem. Educ.*, 43 (1966) pp. 155-165; "The stereochemistry of trivalent nitrogen compounds: Alfred Werner and the controversy over the structure of oximes", *Ambix*, 19 (1972) pp. 129-144; JURIJ SOLOV'EV, *L'Evoluzione del pensiero chimico dal'600 ai giorni nostri*, Milano: Mondatori, Biblioteca della EST, 1976, Cap. XVI.

[25] ALFRED WERNER, "Beitrag zur Konstitution der anorganischen Verbindungen", *Zeitschrift für anorganischen Chemie*, III (1893) p. 267. La citazione del pensiero di Werner è tratta da J. SOLOV'EV, ibid.

posti anorganici».[26] Essa occupava venti pagine della rivista e conteneva un abbondante e nuovo materiale sperimentale a conferma della teoria della coordinazione.

Intanto Hantzsch ottenne la cattedra di chimica organica a Würzburg come successore di Emil Fischer. Dall'anno successivo si occupò della stereoisomeria dei diazocomposti. Le sue vedute stereochimiche lo portarono in rotta di collisione con le visioni degli strutturisti e soprattutto con il loro seguace a Zurigo Eugen Bamberger. La disputa con Bamberger non si limitava solo ai problemi specifici che riguardavano la struttura dei diazocomposti, ma si estendeva anche a problemi epistemologici come il rapporto controverso tra teoria ed esperimento in chimica, la legittimazione della strutturistica chimica, la conferma sperimentale da parte di Miolati delle soprannominate ipotesi e teorie ed infine riguardava l'accettazione delle nuove considerazioni di Werner sull'affinità e valenza.[27]

Mentre Hantzsch nel 1893 si trasferì a Würzburg, Miolati ritornò in Italia a Roma, dove venne in contatto con il gruppo dei chimici che lavorava all'Istituto chimico di via Panisperna sotto la direzione di Cannizzaro. Nel 1894 ottenne la libera docenza all'Università di Roma e nel 1902 fu chiamato come professore straordinario al Reale Politecnico di Torino a occupare la prima cattedra di elettrochimica in Italia. Successivamente nel 1906 fu nominato professore stabile (ordinario) ed ebbe l'incarico di chimica fisica al Politecnico.

Nel frattempo, Werner e Miolati continuarono la loro collaborazione scambiandosi le loro idee tramite lettere. Dalle lettere che Werner indirizzò al suo amico Miolati a partire dal 19 Aprile 1893 fino al 28 Dicembre 1907, che sono state pubblicate recentemente dall'Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, risulta in modo chiaro il contributo a livello sperimentale e chimico fisico che Miolati diede alle ipotesi e considerazioni teoriche del suo amico su una serie di complessi di cobalto.[28]

[26] A. WERNER und A. MIOLATI, "Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen, 1. Abhandlung", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 12 (1893) pp. 35-55.

[27] A partire dal 1895 Hantzsch ampliò ulteriormente le sue ricerche sulla natura e costituzione dei diazocomposti tramite metodi chimico fisici (Misure di conducibilità, cinetiche e termochimiche). Queste ricerche furono portate avanti soprattutto dal 1902 in poi, dopo aver ottenuto la cattedra di chimica organica a Lipsia con l'appoggio decisivo da parte del ben noto fondatore della nuova disciplina di chimica fisica Ostwald. Il contributo principale di Hantzsch tra il 1890 e il 1913 consiste tra l'altro, come ha messo in evidenza Joachim Stocklöv in uno studio storico, nell'aver gettato un ponte a livello concettuale e metodologico tra chimica fisica e chimica organica. In tal modo Hantzsch mise le basi per una nuova disciplina che alcuni decenni più tardi verrà chiamata da Louis Plack Hammett *Physical Organic Chemistry*. A questo proposito rimandiamo il lettore interessato allo studio di: JOACHIM STOCKLÖV, *Arthur Hantzsch: Wegbereiter der physikalischen organischen Chemie*, Dissertation, Halle (Saale) 1996.

[28] *Coordinazione die composti inorganici, Epistolario Alfred Miolati ⇒ Arturo Miolati*, a cura di Alessandro Ballio e Giovani Semerano, Accademia Nazionale delle Scienze detta die XL, «Scritti e Documenti XXV», Roma, 2000; GIOVANNI SEMERANO, "Lettere di Alfred Werner (1866-1919) ad Arturo Miolati (1869-1956) di interesse per la storia della teoria della coordinazione dei

Nel maggio del 1894 Werner e Miolati pubblicarono il secondo importante lavoro sullo studio della struttura dei complessi con il metodo della misura della conducibilità elettrica.[29]

Dalla misura della «conducibilità molecolare» delle soluzioni dei complessi, che furono eseguiti da Miolati, i due amici giunsero alle seguenti conclusioni:

— i complessi le cui parti componenti sono contenute nella sfera interna, cioè i non elettroliti, non conducono la corrente elettrica.
— La conducibilità elettrica dei complessi capaci di dissociazione varia regolarmente in relazione al numero degli ioni in cui la molecola si dissocia.

Proprio questa stretta dipendenza della grandezza della conducibilità molecolare dalla natura chimica dei complessi venne dimostrata in modo evidente per il caso dei complessi del cobalto con l'ammoniaca. Inoltre le ricerche sulla conducibilità molecolare ebbero un ruolo importante nella determinazione della costituzione dei vari complessi, cioè delle loro formule coordinative nello spazio tridimensionale, dato che il valore della conducibilità molecolare permetteva di definire in modo esatto il numero di leganti che si trovavano nella sfera interna del complesso.

Werner nel 1905 pubblicò per i tipi della casa editrice Vieweg un volume, in cui presentava in modo sistematico e organico le sua teoria delle valenze principali e secondarie o di coordinazione.[30] Con una lettera del 19 Settembre 1905 Werner comunicò al suo amico Miolati che gli aveva dedicato il volume «per l'amicizia che ci lega e in ricordo dei lavori compiuti con la tua collaborazione, i quali hanno costituito la base sperimentale per le mie considerazioni».[31]

Nel 1913 venne conferito a Werner il premio Nobel. In quell'anno praticamente si chiude il periodo storico presso da noi in considerazione ed a nostro parere, può essere considerato come l'anno in cui la disputa tra strutturisti e stereochimici iniziata nel 1890, si attenua con l'accettazione da una parte della comunità scientifica chimica delle nuove idee stereochimiche.

composti inorganici", in *Atti del VII Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica*, a cura di Franco Calascibetta, L'Aquila, 8-11 Ottobre 1997, Roma: Accademia Nazionale delle Scienze detta die XL, 1997, pp. 311-315.

[29] A. WERNER und A. MIOLATI, "Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen, II. Abhandlung", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 14 (1894) pp. 506-521.

[30] ALFRED WERNER, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, Braunschweig: Vieweg, 1905.

[31] Rif. 28, *Epistolario*, p. 191.