ANDREAS KARACHALIOS * – JOACHIM STOCKLÖV **

Arthur Hantzsch (1857-1935) e la nascita della chimica organica fisica

Arthur Hantzsch (1857-1935) and the making of physical organic chemistry

Summary – The aim of this paper is to draw a more complete picture of the German Arthur Hantzsch's (1857-1935) important research efforts, in order to better assess his path-breaking papers on physical organic chemistry. The focus is on Hantzsch's innovative amalgamation of organic chemistry with physical chemistry. At the same time I augment his portraits with a glance at the social relations within the contemporary scientific community. By this I mean Hantzsch's and Arturo Miolatis's exchanges from 1890 to 1893. Moreover, this paper emphasizes that the most striking and constant characteristic of Hantzsch's research came from his ability to cross boundaries between the disciplines of organic and physical chemistry.

La chimica organica fisica si presenta dal 1940 come una disciplina autonoma sulla linea di demarcazione tra chimica fisica e chimica organica. Le linee di ricerca che portarono alla genesi di questa disciplina, ebbero origine negli anni a cavallo tra la fine dell'Ottocento e gli inizi del Novecento proprio nell'ambito della chimica organica. Gli anni tra 1890 e 1913 furono cruciali per la teoria della valenza, della struttura molecolare e soprattutto della reattività delle molecole organiche, che era uno dei luoghi più rilevanti dell'epistemologia chimica di allora. La chimica organica in questo periodo fu sollecitata ad un approfondimento delle proprie procedure conoscitive a livello interdisciplinare da un ambiente scientifico ricco di grandi novità a livello concettuale, metodologico e sperimentale. La determinazione sperimentale dell'esistenza dell'elettrone, i rispettivi primi modelli atomici e soprat-

* AG Geschichte der Mathematik und der Naturwissenschaften, Fachbereich 08-Physik, Mathematik und Informatik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz.
E-mail: Kara@mathematik.uni-mainz.de

** Hessenkolleg Wiesbaden, Alexandrastr. 6-8, D-65187 Wiesbaden.
E-mail: stockloev.hkwi @gmx.de.

tutto gli sviluppi dell'elettrochimica e della spettroscopia in generale sono da annoverare tra gli stimoli più rilevanti[1].

La figura d'Arthur Hantzsch e dei suoi allievi Alfred Werner e Arturo Miolati vengono in primo piano, e nell'ambito dello spazio a disposizione, cercherò di tratteggiare i loro contributi essenziali. Seguirò poi la formazione delle nuove procedure conoscitive della chimica organica fisica nel suddetto periodo, mettendo in evidenza gli aspetti teorici con i successivi contesti sperimentali.

Arthur Hantzsch nacque a Dresda 150 anni fa il 7 marzo 1857 come figlio primogenito di un ricco commerciante. Dal 1875 fino al 1879 ha studiato chimica al politecnico di Dresda sotto la guida del chimico organico Rudolf Schmitt ben noto con Hermann Kolbe per la sintesi dell'acido salicilico. In seguito si trasferì all'Università di Würzburg dove nell'anno 1880 finì il suo dottorato di ricerca in chimica organica preparativa con «summa cum laude». Dal 1880 fino al 1885 lavorò come assistente all'Istituto di chimica fisica dell'Università di Lipsia sotto la guida del chimico fisico Gustav Wiedemann. In tanto Hantzsch nell'anno 1882 diventò Privatdozent a Lipsia con alcuni lavori sperimentali dedicati alla sintesi della piridina. In questo periodo Hantzsch oltre i lavori di sintesi delle nuove molecole organiche, cominciò soprattutto ad interessarsi dei rapporti tra costituzione chimica (cioè struttura molecolare) di una molecola organica e delle sue proprietà fisiche. In seguito Hantzsch si trasferì alla cattedra di chimica al politecnico di Zurigo come successore di Johannes Wislicenus e Victor Meyer, dove rimase fino al 1893[2].

Proprio in questo periodo Hantzsch insieme con i suoi assistenti Alfred Werner e Arturo Miolati si occupò di studi sulla stereochimica di composti organici azotati e soprattutto diede un contributo importante all'integrazione di metodi chimico fisici alla chimica organica.

Infatti, nel 1890 nei rendiconti della Società Chimica Tedesca fu pubblicato un lavoro di Arthur Hantzsch e del suo allievo Alfred Werner 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 d'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, nota come Ipotesi-Hantzsch/Werner, essi spiegarono i casi d'isomeria di tipo cis-trans delle ossime.

[1] L. Cerruti, *Free Electrons: Lo sviluppo della chimica organica fisica, 1900-1940*, in: *Atti dell`VIII Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica* (a cura di Ferdinando Abbri e Marco Ciardi) Arezzo, 28-30 Ottobre 1999, pp. 207-263 (con ulteriori riferimenti bibliografici), *Bella e Potente, La chimica del Novecento fra scienza e società*, Roma: Editori Riuniti, 2003.

[2] A questo proposito rimandiamo il lettore interessato allo studio di Joachim Stocklöv, *Arthur Hantzsch: Wegbereiter der physikalischen organischen Chemie*, Dissertation, Halle (Saale) 1996.

[3] A. Hantzsch und A. Werner, «Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen 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.

Dal punto di vista storico questo lavoro è di grande importanza. Per la prima volta i principi teorici della stereochimica, cioè il modello tetraedrico e le isomerie geometriche, validi per l'atomo di carbonio, sono trasferite all'atomo d'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 d'isomeria configurazionale (sin, amfi ed anti) delle benzildiossime. Basandosi sul carteggio tra Hantzsch e del padre fondatore della chimica fisica Wilhelm Ostwald ordinario a Lipsia, si può rilevare che dall'istituto di Hantzsch a Zurigo si sono eseguite misure chimico fisiche, da prima, misure di conducibilità per la determinazione dell'affinità di acidi e basi organici, e successivamente, studi di cinetica. Inoltre dal suddetto carteggio diventa chiaro che tali misure siano state decisive per ottenere correlazioni tra le proprietà fisiche delle molecole organiche e la loro costituzione. Per di più risulta che dalla fine del 1888 Hantzsch fu sollecitato dal suo collega di Lipsia ad eseguire misure chimico fisiche per la determinazione di grandezze di affinità. Dal marzo 1891 Ostwald gli aveva procurato un apparecchio con il quale Hantzsch poteva seguire misure d'affinità nel proprio istituto di Zurigo[5].

Un ruolo centrale per l'adattamento dei metodi chimico fisici da parte di Hantzsch fu svolto dal suo assistente Arturo Miolati[6]. Miolati nacque a Mantova il 2 marzo 1869 da una famiglia d'orefici. Dopo aver frequentato nella sua città nativa la scuola primaria e secondaria andò a studiare chimica al politecnico di Zurigo. Nel 1889 dopo aver ottenuto la laurea in chimica industriale, cominciò a lavorare come assistente nell'istituto di chimica organica del politecnico diretto da Hantzsch. In quest'istituto Miolati dal marzo/aprile 1891, eseguì con l'apparecchio procurato da Ostwald misure di conducibilità elettrica[7].

L'anno successivo il giovane Miolati pubblicò con Hantzsch sulla rivista Zeitschrift für Physikalische Chemie (Rivista di chimica fisica) i risultati delle prime misure sperimentali sotto il titolo: «Sulle relazioni tra la configurazione e la grandezza d'affinità dei composti stereoisomeri d'azoto»[8].

Questo lavoro fu la prima pubblicazione della Rivista di Chimica Fisica di Otwald sottoscritta da Hantzsch e Miolati e contemporaneamente la prima grande

[5] Joachim Stocklöv, *Arthur Rudolf Hantzsch im Briefwechsel mit Wilhelm Ostwald*, Berlin: ERS-Verlag, 1998.

[6] A. Karachalios, *Il contributo di Arturo Miolati alla teoria della valenza e della struttura molecolare dei composti organici ed inorganici nel periodo 1890-1913*, in: *Atti del IX Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica* (a cura di Paolo Mirone) Modena, 25-27 Ottobre 2001, pp. 313-324.

[7] Ibid.

[8] 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.

pubblicazione nella tradizione delle misure di costanti di affinità, cioè di conducibilità elettrica, 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 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 s'intende soltanto la disposizione spaziale degli atomi che costituiscono una sostanza, con configurazione s'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 Miolat tramite la suddetta distinzione concettuale ampliarono ulteriormente i contenuti della stereochimica, includendo anche i casi di stereoisomeria. Con quest'ultimo termine s'intende tutte le sostanze organiche che possiedono la stessa costituzione o struttura ma diversa configurazione.

Ostwald aveva già reso evidente che la conducibilità elettrica delle sostanze chimiche non dipende soltanto dalla loro natura e composizione, ma anche dalla loro costituzione[9]. 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 carteggio tra Hantzsch e Ostwald che si estende dal 1887 fino al 1927, appare chiaro che Hantzsch dal 1890 cominciò a prendere le distanze dal pensiero strutturistico tradizionale, assumendo di seguito un atteggiamento ad esso contrario. Il pensiero rigido degli strutturisti, di cui Hantzsch stesso dapprima fu seguace, di fronte ai nuovi esempi di composti organici azotati stereoisomeri mostrava la sua fragilità[10].

Nel 1893 Hantzsch ottenne la cattedra di chimica organica a Würzburg come successore d'Emil Fischer. Dall'anno successivo si occupò della stereoisomeria dei diazocomposti. Le sue vedute stereochimiche lo portano in rotta di collisione con

[9] Wilhelm Oswald, «Über die Affinitätsgrößen organischen Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben», *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 3 (1889) pp. 170-197, pp. 241-288, pp. 369-422.

[10] Rif. 5.

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 tramite misure chimico fisiche da parte di Miolati delle soprannominate ipotesi e teorie ed infine riguardava l'accettazione delle nuove considerazioni di Werner sull'affinità e valenza.

Al 5 dicembre 1902 a Lipsia morì l'ordinario della cattedra di chimica organica Johannes Wislicenus. Dalla consultazione delle rispettive carte e documenti risulta che Ostwald, come membro e presidente della commissione per la nomina del nuovo ordinario, colse a volo l'occasione, e mandò al ministero della cultura a Dresda una lettera di raccomandazione molto lusinghiera a favore di Hantzsch[11]. Il padre fondatore della chimica fisica in Germania lodava in prima linea la ricchezza delle idee teoriche e le doti sperimentali del proprio candidato. In seguito poneva l'accento in modo chiaro alle sue capacità di integrare in modo costruttivo i nuovi metodi e conoscenze teoriche e sperimentali della chimica fisica con la chimica organica. Hantzsch dal 22 dicembre 1903 ottiene la cattedra di chimica a Lipsia insieme con la direzione del cosiddetto primo laboratorio di chimica. Immediatamente dopo la nomina il primo obiettivo di Hantzsch fu la ricostruzione del vecchio laboratorio di Wislicenus in modo tale di poter soddisfare le nuove esigenze sperimentali di carattere chimico fisico. Nel 1909 in occasione dei festeggiamenti per il cinquecentesimo anniversario dalla nascita dell'università di Lipsia, Hantzsch stesso commentava: I laboratori fino alla fine del secolo scorso erano adatti soltanto per il lavoro analitico e sintetico, ma con il forte appoggio da parte della fisica negli ultimi anni sono nate nuove esigenze e indirizzi di ricerca. Di conseguenza n'abbiamo ristrutturato i vecchi spazi adeguandoli alle nuove esigenze di ricerca con carattere chimico fisico[12].

Hantzsch ha ristrutturato non solo il laboratorio, ma anche le sue lezioni e soprattutto gli esami per il dottorato di ricerca in chimica organica. I candidati dopo aver sostenuto gli esami in chimica organica, chimica generale e la connessa frequentazione dei laboratori di preparazioni organiche, dovevano ancora eseguire alcuni esperimenti di carattere chimico fisico con la rispettiva presentazione di una relazione scritta.

Hantzsch dal nuovo laboratorio di Lipsia eseguì dal 1906 fino al 1912 tra l'altro anche ricerche spettroscopiche. Soprattutto si occupò di Spettri d'assorbimento sull'Ultravioletto con l'obiettivo principale di chiarire i diversi meccanismi di reazione e l'identificazione di gruppi cromofori. Nel suo nuovo programma di ricerca appartenevano anche ricerche sulla costituzione di vari indicatori e delle loro deboli proprietà acide[13]. A questo punto va posto l'accento sul fatto che Hantzsch

[11] Rif. 2, Kap. 5.2. Berufung nach Leipzig (1903).
[12] Ibid.
[13] Rif. 2, Kap. 5.3. EXKURS: Strukturaufklärung mit Hilfe der UV-Spektroskopie.

fu il primo ricercatore che nel 1907 basandosi su una propria teoria degli acidi e delle basi postulò l'esistenza dello ione Ossonio in soluzioni acide, già prima delle ben note teorie elletroniche della valenza da parte di Lewis[14]. Negli anni successivi fino al 1923 Hantzsch si occupò prevalentemente con la teoria degli acidi e delle basi dando contributi fondamentali soprattutto sul livellamento della forza degli acidi e delle basi in acqua. I suoi contributi svolsero un ruolo importante per i successivi sviluppi della teoria degli acidi e delle basi da parte d'altri ricercatori come John Brönsted, Thomas Lowry, ed altri.

Lois Hammett uno dei fondatori della chimica organica fisica in un'intervista nel 1966 riferendosi ai lavori ormai storici di Hatzsch gli considerava come i più influenti per i seguenti sviluppi della teoria degli acidi e delle basi e parlò addirittura di una teoria di Hantzsch-Brönsted-Lapworth-Lowry degli acidi e delle basi[15].

Tenendo conto che Hantzsch svolgeva la sua attività di ricerca nell'ambiente accademico e industriale tedesco a cavallo tra 800 e il 900, in cui la comunità dei chimici organici tedeschi nella sua totalità, in stretto rapporto con la fiorente industria chimica, era completamente impegnata soltanto al lavoro di sintesi delle nuove molecole organiche, può essere considerato come un vero e proprio pioniere della chimica fisica organica. L'obbiettivo finale di Hantzsch era l'approfondimento della reattività delle molecole organiche tramite un processo d'amalgamazione tra chimica fisica e chimica organica.

Riassunto – Dal 1890 ebbe inizio nell'ambito della chimica organica classica un nuovo processo che si terminò alla prima metà degli anni quaranta del secolo scorso con la genesi di una nuova disciplina quella della chimica organica fisica. Tale processo consisteva tra l'altro nell'applicazione ed ampliamento della chimica organica da parte d'alcuni fisici e chimici a sistemi chimici organici con l'obiettivo di chiarire a livello teorico questioni inerenti alla loro reattività e struttura molecolare. Uno dei principali protagonisti di questo processo in Germania fu il chimico organico Arthur Hantzsch (1857-1935), ed in Italia il chimico Arturo Miolati (1869-1956).

Negli ultimi dieci anni lo sviluppo della storiografia concernente, la nascita della chimica organica fisica, e l'apertura in generale della storia della scienza verso i più svariati ambiti dell'indagine storica (storia politica, delle istituzioni, economica etc.) hanno consentito di ricostruire criticamente non soltanto il contesto all'interno del quale Hantzsch e Miolati contribuirono alla fondazione chimica fisica organica, ma anche l'intero corso della loro carriera.

In questo lavoro oltre a prendere in considerare l'immagine della chimica organica fisica quale emerge dai contributi di Hantzsch e Miolati, le diverse tradizioni di ricerca e delle strutture del loro operare scientifico, si è fatto anche a livello epistemologico un confronto dei rispettivi approcci metodologici per la trattazione chimica fisica d'alcune molecole organiche.

Parole chiave: chimica organica, chimica fisica, chimica organica fisica

[14] Rif. 2, Kap. 5.4.3. Oxoniumionen (1907).

[15] Louis Plack Hammett, «Physical Organic Chemistry in Retrospect», *Journal of Chemical Education*, 43 (1966), pp. 464-469.