

# DISPENSE DEL CORSO DI STORIA DELLE SCIENZE SPERIMENTALI

## Fascicolo 10

## Lezioni 19-20

### Avvertenza generale

Queste dispense sono scritte come commento e integrazione delle diapositive proiettate a lezione.

Le dispense sono incomprensibili se non si hanno sotto gli occhi le diapositive.

Contengono inoltre brevi **passi di fonti originali** e di **scritti di storia della scienza**.

Se il rinvio alle diapositive è seguito dalla scritta "**Nessun commento**" si intende che **il contenuto è adeguato ad essere di base per l'esame**.

Tuttavia le dispense e le diapositive non sono sufficienti per la preparazione dell'esame. Occorre riflettere sugli **appunti presi a lezione**. Chi non li avesse presi (o non possedesse una formidabile memoria) può sempre chiederli ad un collega.

Sono richiamate in modo specifico le pagine oggetto di esame dei **testi forniti agli allievi**, ma una lettura più estesa degli stessi testi non potrà che essere utile ad una migliore comprensione della storia della scienza.

### Diapositiva 1

#### Argomenti delle lezioni 19-20

Le origini della grande scienza tedesca

La teoria della struttura molecolare

L'isomeria ottica

William Perkin e l'inizio dell'industria dei coloranti di sintesi

Le imprese chimiche tedesche

Adolf Baeyer, la Basf e la sintesi dell'indaco

Werner Siemens e l'industria elettrotecnica tedesca

Sviluppi dell'elettromagnetismo: Maxwell, Herz, Marconi

### Diapositiva 2 Nessun commento

### Diapositiva 3

N.B. Tutte le citazioni in tedesco sono state tradotte a lezione, in questo e in tutti gli altri casi

**Diapositiva 4-5** Nessun commento

### **Diapositiva 6**

La funzione delle grandi scuole universitarie cresciute intorno a Maestri di fama internazionale è stata fondamentale nello sviluppo della scienza tedesca per diversi motivi:

- I numerosi allievi fornivano al Maestro una 'manodopera' di altissimo livello, continuamente rinnovata.
- Gli allievi divenuti ricercatori autonomi e andati in cattedra in altre sedi universitarie, tedesche e non, diffondevano lo stile di ricerca del Maestro.
- L'alto numero di allievi stranieri rendeva il tedesco la lingua franca di comunicazione

### **Diapositiva 7**

I seminari di matematica e fisica fornirono le basi culturali per lo sviluppo della fisica teorica di lingua tedesca, che diede frutti con nomi come Weber, Boltzmann, Lorentz, Planck, Einstein

### **Diapositiva 8**

Fra il 1860 e il 1940 il tedesco fu la lingua scientifica per eccellenza. Precedentemente il francese era stato la lingua franca della scienza, mentre l'inglese dominerà incontrastato solo dopo la fine della seconda guerra mondiale.

### **Diapositiva 9**

Vedi appunti

### **Diapositiva 10**

La struttura molecolare come concetto topologico

**Diapositiva 11** Nessun commento

### **Diapositiva 12**

Si ricordi che Frankland aveva già proposto il concetto di valenza

**Diapositiva 13** Nessun commento

### **Diapositiva 14**

In 1856 Kekulé became *Privatdozent* at the University of Heidelberg. In 1858 he was hired as full professor at the University of Ghent, then in 1867 he was called to Bonn, where he remained for the rest of his career.

Basing his ideas on those of predecessors such as Williamson, Edward Frankland, William Odling, Auguste Laurent, Charles Adolphe Wurtz and others, Kekulé was the principal formulator of the theory of chemical structure (1857–58).

This theory proceeds from the idea of atomic valence, especially the tetravalence of carbon (which Kekulé announced late in 1857) and the ability of carbon atoms to link to each other (announced in a paper published in May 1858), to the determination of the bonding order of all of the atoms in a molecule. Archibald Scott Couper independently arrived at the idea of self-linking of carbon atoms (his paper appeared in June 1858), and provided the first molecular formulas where lines symbolize bonds connecting the atoms.

For organic chemists, the theory of structure provided dramatic new clarity of understanding, and a reliable guide to both analytic and especially synthetic work. As a consequence, the field of organic chemistry developed explosively from this point. Among those who were most active in pursuing early structural investigations were, in addition to Kekulé and Couper, Frankland, Wurtz, Alexander Crum Brown, Emil Erlenmeyer, and Aleksandr Mikhailovich Butlerov.

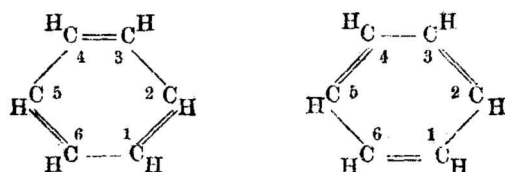
The idea that the number of valences of a given element was invariant was a key component of Kekulé's version of structural chemistry. This generalization suffered from many exceptions, and was subsequently replaced by the suggestion that valences were fixed at certain oxidation states. For example, periodic acid according to Kekuléan structure theory could be represented by the chain structure I-O-O-O-O-H.

More evidence was available by 1865, especially regarding the relationships of aromatic isomers. Kekulé argued for his proposed structure by considering the number of isomers observed for derivatives of benzene. For every monoderivative of benzene ( $C_6H_5X$ , where  $X = Cl, OH, CH_3, NH_2$ , etc.) only one isomer was ever found, implying that all six carbons are equivalent, so that substitution on any carbon gives only a single possible product. For diderivatives such as the toluidines,  $C_6H_4(NH_2)(CH_3)$ , three isomers were observed, for which Kekulé proposed structures with the two substituted carbon atoms separated by one, two and three carbon-carbon bonds, later named ortho, meta and para isomers respectively.

In diapositiva l'immagine dell'esagono è tratta da: Aug. Kekulé (1866). "Untersuchungen über aromatische Verbindungen". *Annalen der Chemie und Pharmacie* 137 (2): 129–36

The counting of possible isomers for diderivatives was however criticized by Albert Ladenburg, a former student of Kekulé, who argued that Kekulé's 1865 structure implied two distinct "ortho" structures, depending on whether the substituted carbons are separated by a single or a double bond. Since ortho derivatives of benzene were never actually found in more than one isomeric form, Kekulé modified his proposal in 1872 and suggested that the benzene molecule oscillates between two equivalent structures, in such a way that the single and double bonds continually interchange positions.[6] This implies that all six carbon-carbon bonds are equivalent, as each is single half the time and double half the time. A firmer theoretical basis for a similar idea was later proposed in 1928 by Linus Pauling, who replaced Kekulé's oscillation by the concept of resonance between quantum-mechanical structures.

La formula proposta con i doppi legami 'fissi' poneva dei problemi, in particolare lasciava prevedere una diversa reattività per i composti orto, a seconda che fra i due atomi con l'idrogeno sostituito ci fosse un legame singolo o un legame doppio. Kekulé risolse in modo magistrale il problema, proponendo un modello dinamico per la molecola del benzene, in cui gli atomi di carbonio formano un doppio legame in una certa unità di tempo quando hanno una maggiore frequenza d'urto, per poi subito dopo, nella successiva unità di tempo, formare un legame semplice quando la frequenza d'urto diminuisce:



August Kekulé (1872). "Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds". Liebigs Ann. Chem. 162 (1): 77–124.

"[...] man sieht daher, dass jedes Kohlenstoffatom mit den beiden anderen, mit welchen es zusammenstösst, gleich oft zusammenprallt, also zu seinen beiden Nachbarn genau in derselben Beziehung steht. Die gewöhnliche Benzolformel drückt natürlich nur die in Einer Zeiteinheit erfolgenden Stösse [...] aus, und so ist man zu der Ansicht verleitet worden, Biderivate mit den Stellungen 1,2 und 1,6 müssten nothwendig verschieden sein. Wenn die eben mitgetheilte Vorstellung oder eine ihr ähnliche für richtig gehalten werden darf, so folgt daraus, dass diese Verschiedenheit nur eine scheinbare, aber keine wirkliche ist."

"[...] Si può vedere che ogni atomo di carbonio si scontra altrettanto spesso con gli altri due, con i quali collide, in quanto è esattamente nella stessa relazione con i suoi due vicini. La consueta formula del benzene esprime, ovviamente, solo gli urti che si succedono in una unità di tempo [...] e così siamo stati indotti a credere che i bisostituiti con le posizioni 1,2 e 1,6 siano necessariamente diversi. Se l'idea che ho comunicato (o una simile) può essere considerata corretta, ne consegue che differenza è solo apparente, non è reale. "

## Diapositiva 15

Vedi appunti

**Diapositiva 16-18** Nessun commento

## Diapositiva 19-23

Perkin fondò un'industria nuova di zecca. Il suo colorante richiedeva come intermedio grandi quantità di anilina.

Le reazioni per la sintesi dell'anilina erano



Il benzene era ottenuto dalla distillazione del catrame, un sottoprodotto dell'industria del gas illuminante. La reazione di nitratura era particolarmente pericolosa.

**Diapositiva 24** Nessun commento

**Diapositiva 25-26** Nessun commento

**Diapositiva 27**

La traduzione della citazione è la seguente:

"Sotto la direzione del Sign. Dr. Caro sono in corso presso la Badische Anilin und Soda-Fabrik a Ludwigshafen ricerche per rendere disponibile alla tecnica la sopra descritta preparazione artificiale dell'indaco"

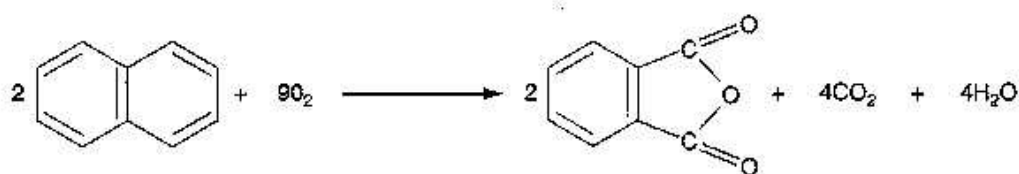
**Diapositiva 28**

Vedi appunti

**Diapositiva 29**

La sintesi industriale dell'indaco richiedeva forti quantità di acido solforico concentrato, molto costoso. La BASF mise a punto una sintesi dell'acido solforico per catalisi eterogenea sotto la direzione di Rudolf Knietsch. Si trattava in particolare della *prima* reazione del processo di sintesi:

Oxidation of Naphthalene to Phthalic Anhydride



La reazione era comunque molto lenta. Si scoprì che il mercurio poteva essere un buon catalizzatore quando un termometro si ruppe nella miscela di reazione.

**Diapositiva 30**

Già allievo di Kekulé Heinrich Brunck divenne Direttore della ricerca della BASF nel 1884. Fu nominato direttore della BASF nel 1901. Fu sua la decisione che la BASF avviasse il programma di ricerca sulla sintesi di indaco. Anche se durato 15 anni la ricerca sulla sintesi industriale dell'indaco portò alla BASF enormi profitti.

**Diapositiva 31**

Il mercato internazionale dell'indaco sintetico.

**Diapositiva 32-36**

La produzione dell'indaco nell'India sotto il dominio inglese.

**Diapositiva 37-38** Nessun commento

### **Diapositiva 39**

I brevetti tedeschi presi in Inghilterra sono l'indice di una supremazia totale

**Diapositiva 40** Nessun commento

**Diapositiva 41** Nessun commento

### **Diapositiva 42**

La Indo-European Telegraph Company del gruppo tedesco Siemens costruì la linea tra Londra e Calcutta via terra. La linea diventò operativa nel 1870, con l'installazione di circa 70.000 pali telegrafici, eretti lungo un percorso che attraversava numerosi paesi tra cui Polonia, Russia, Georgia e Persia; da Teheran partiva l'ultima tratta via Karachi e Agra.

**Diapositiva 43-44** Nessun commento

### **Diapositiva 45**

Maxwell elaborò la prima teoria moderna dell'elettromagnetismo, raggruppando in un'unica teoria tutte le precedenti osservazioni, esperimenti ed equazioni non correlate di questa branca della fisica.

Le quattro equazioni di Maxwell dimostrano che l'elettricità, il magnetismo e la luce sono tutte manifestazioni del medesimo fenomeno: il campo elettromagnetico. Da questo momento in poi tutte le altre leggi ed equazioni classiche di queste discipline verranno ricondotte a casi semplificati delle quattro equazioni fondamentali. Il lavoro di Maxwell è stato definito la «seconda grande unificazione della fisica», dopo quella operata da Isaac Newton.

Maxwell dimostrò che il campo elettrico e magnetico si propagano attraverso lo spazio sotto forma di onde alla velocità costante della luce. Nel 1864 scrisse "A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field" dove per la prima volta propose che la natura ondulatoria della luce fosse la causa dei fenomeni elettrici e magnetici. Il suo lavoro nella redazione di un modello unificato per l'elettromagnetismo è considerato uno dei più grandi risultati della fisica del XIX secolo. Tuttavia, egli rimase ancora legato alla teoria classica – ora abbandonata – della propagazione della luce attraverso l'etere luminifero, un mezzo ineffabile e sfuggente ad ogni misurazione sperimentale che avrebbe permeato lo spazio vuoto.

### **Diapositiva 46**

Maxwell propose un modello 'meccanico' per la propagazione della corrente elettrica. Si leggano i passi del suo lavoro riportati nella diapositiva per comprendere quanto fosse ingegnosa e 'barocca' la sua proposta.

### **Diapositiva 47**

In questi brani Maxwell ammette che il suo modello richiede una elasticità simile a quella dei solidi per la "sostanza nelle celle" esagonali, altrimenti le particelle che costituiscono la corrente elettrica non possono mantenersi in movimento.

D'altra parte "La teoria ondulatoria della luce richiede che si ammetta questa specie di elasticità nel mezzo luminifero [l'etere] per rendere conto delle vibrazioni trasversali.

### **Diapositiva 48-49**

Vedi appunti

### **Diapositiva 50-51**

Vedi appunti