

Luigi Cerruti¹

A Kind of Hook

L'interesse di J.J.Thomson per i modelli di legame chimico

I confini fra le discipline scientifiche sono sorvegliati con attenzione da guardiani di diversa provenienza: innanzi tutto gli stessi praticanti che intendono difendere il loro territorio, ma anche da occhiuti filosofi della scienza - in genere anch'essi praticanti, o ex-praticanti. A mio parere è di grande interesse storico e filosofico un'indagine approfondita di quanto è avvenuto sui confini disciplinari, sia per quanto riguarda la trasgressione dalla chimica alla fisica,² sia per quanto riguarda temi comuni,³ sia ancora per quanto è stato il contributo o semplicemente l'atteggiamento dei singoli praticanti nei confronti del campo disciplinare contiguo.⁴ Mentre mi inoltravo in questo campo di indagine ricchissimo si è venuto delineando un problema particolare, articolabile in un progetto di ricerca più specifico. Diventava sempre più interessante uno studio specifico dell'atteggiamento dei fisici inglesi verso i problemi della chimica, motivato essenzialmente dal livello scientifico straordinario degli scienziati attivi in Inghilterra nel periodo fra la seconda metà dell'Ottocento e i primi decenni del Novecento.⁵ Per quanto riguarda J.J.Thomson ho già presentato una parte della ricerca, dedicata alle pratiche sperimentali e alle teorie del grande fisico inglese negli anni che vanno dall'inizio della collaborazione con F.W.Aston (1910) alla pubblicazione di *The Electron in Chemistry* (1923), con particolare riguardo - ovviamente - agli aspetti 'chimici' della sua attività scientifica.⁶

Il racconto che cercherò di tratteggiare in questa relazione prenderà come termini temporali il primo grande contributo fisico-matematico di Thomson sul moto dei vortici,⁷ la cui prefazione è datata 1° ottobre 1883, e l'articolo pubblicato sul *Philosophical Magazine* nel settembre 1923, il cui lo stesso lungo titolo segnalava una sorta di *full immersion* del grande fisico nella problematica della chimica organica.⁸ Come sappiamo, questi quaranta anni costituirono per la storia della fisica un periodo di grande evoluzione, punteggiato dalla scoperta di nuove, inedite fenomenologie e illuminato dalla proposta di grandi, potenti teorie. Il periodo che ho scelto si chiude proprio alla vigilia della nascita della micro-fisica di Heisemberg, Schrödinger, Dirac *et al.*⁹ Per quanto riguarda la biografia scientifica di Thomson i quattro decenni qui considerati racchiudono gran parte della sua ricerca attiva, da quando era appena ottenuto un *fellowship* al Trinity College di Cambridge (1881), agli anni successivi alla sua designazione come Master dello stesso College (1917) e alle dimissioni dal *Professorship* legato alla direzione del Cavendish Laboratory (1919).¹⁰

Nelle prossime sezioni seguirò in particolare il divenire delle teorie di Thomson sul legame chimico, un tema cruciale per la comprensione della struttura della materia. Per presentare un minimo di contesto extra-disciplinare una sezione sarà dedicata ad una linea di ricerca in Germania (1898-1904), indipendente dalla 'scoperta' dell'elettrone (sez. 2.1), ed un'altra tratterà l'impatto notevole che il pensiero di Thomson ebbe sulla chimica americana (1910-1913), nonché l'elaborazione parallela di G.N.Lewis (1902-1916), il cui contributo fu rilevante per la ricerca di Thomson dopo la prima guerra mondiale (sez. 2.3).

1. L'atomo vortice e i tubi di Faraday (1883-1893)

La storia dell'innamoramento di William Thomson verso il *Wirbelbewegung*, studiato dal geniale Hermoltz nel 1858, è ben nota.¹¹ Qui ci interessa solo ricordare le intenzioni di Sir William nei confronti dell'applicazione alla teoria della materia del modello¹² di 'atomo vortice', a partire proprio dall'*incipit* pubblico, il 18 febbraio 1867. Davanti alla Royal Society di Edimburgo Thomson lesse una comunicazione dal titolo "Vortex Atoms", in cui - tra l'altro - sosteneva che l'incredibile varietà di sostanze incontrate nei laboratori chimici richiedeva

un atomo versatile, e che la stessa molteplicità dei sessanta elementi chimici conosciuti poteva finalmente essere interpretata. Infatti era concepibile una infinita varietà di anelli, con l'unica condizione che fossero congiunti i due estremi del filamento vorticoso. Durante la lettura della comunicazione il futuro lord Kelvin mostrò diagrammi e modelli in filo metallico per rappresentare "knotted atoms [...] the endless variety of which is infinitely more than sufficient to explain the varieties and allotropies of known simple bodies and their mutual affinities".^{13, 14} In tempi immediatamente a ridosso dall'ingresso nel nostro scenario di J.J.Thomson, in una conferenza alla Royal Institution tenuta nel marzo 1881, Kelvin argomentò con alcuni esperimenti la quasi-elasticità di sistemi ruotanti ed esclamò:

"May not the elasticity of every ultimate atom of matter be thus explained? But this kinetic theory of matter is a dream, and can be nothing else, until it can explain chemical affinity, electricity, magnetism, gravitation; and the inertia of masses (that is, crowds) of vortices".¹⁵

Due aspetti di questo richiamo alla complessità della materia risaltano immediatamente: la distinzione nettissima fra gravità e inerzia, e la posizione 'apicale' dell'affinità chimica nell'elenco di problemi che Kelvin 'sogna' risolti da una teoria meccanica della materia.

Nel 1882 il bando per l'importante premio intitolato all'astronomo Adams invitava ad una "indagine generale dell'azione reciproca di due vortici chiusi in un liquido incompressibile perfetto".¹⁶ Il premio appetì al nostro Thomson, che lo vinse, e diede alle stampe il saggio vincente l'anno successivo, con il titolo *A Treatise on the Motion of Vortex Rings*.¹⁷ Nelle poche righe di prefazione si legge: "I have not made any alterations in the first three parts of the essay; but to the fourth part, which treats of a vortex atom theory of chemical action,¹⁸ I have made some additions in the hope of making the theory more complete".¹⁹ Si trattava dei paragrafi finali del saggio: il 58 ("Sketch of a chemical theory") e il 59 ("Theory of quantivalence") erano stati modificati, mentre il sessantesimo e penultimo ("Valency of the various elements") era completamente nuovo.²⁰ Prima però di andare a considerare l'approccio ai problemi della chimica si deve notare che Thomson si pone integralmente nella scia del pensiero di Maxwell quando afferma: "the vortex ring obviously possesses many of the qualities essential to a molecule that has to be the basis of a dynamical theory of gases. It is indestructible and indivisible ...".²¹ All'inizio di questa parte della ricerca il ventisettenne fisico accennava ad un minimo di cautela: "We shall now go on to apply some of the foregoing results to the case of chemical combination, in the following remarks we must be understood to refer only to bodies in the gaseous state".²² Dopo questo cenno minimale prendeva il sopravvento un'estrema semplificazione.

Nel corso dell'analisi fisico-matematica Thomson aveva dimostrato la stabilità di sistemi di m vortici accoppiati in modo tale che le loro porzioni più vicine corressero sempre parallele, come fili avvolti simmetricamente (ai vertici di un poligono) intorno ad un toro, senza che si intersecassero; le condizioni di stabilità erano che i vortici fossero di forza eguale²³ e che m non fosse maggiore di sei.²⁴ Il nostro fisico aveva inoltre sottolineato come non fosse necessario che i vortici costituenti questi sistemi fossero *single*; le stesse condizioni rimanevano valide anche se i vortici erano *composite*, purché la somma delle forze dei vortici componenti fosse eguale alla forza del *single* che dovevano sostituire. Questa considerazione era importante per l'imminente combinatoria necessaria per

‘costruire’ le molecole chimiche, per cui Thomson introduceva una distinzione lessicale e presentava al lettore il suo modello atomico-molecolare:

"We shall speak of the systems of vortices placed at the angular points of the polygon as the primaries, and the component vortex rings of these primaries as the secondaries of the system; and when we speak of a system consisting of three, four, five or six primaries, we shall suppose, unless we expressly state the contrary, that they are arranged in the way just described".²⁵

L'inconsistenza per la chimica di un simile modello emergerà fra poco, nel momento in cui lo porremo a confronto con le precise assunzioni strutturali dei chimici del tempo; ora, tornando al *Treatise*, notiamo che in vista delle applicazioni alla chimica Thomson scandisce regole certe: "the atoms of the different chemical elements are made up of vortex rings all of the same strength, but [...] some of these elements consist of only one of these rings, other of two of the rings linked together, [...] an so on"; "if any of these atoms combine so as to form a permanent combination, the strengths of all the primaries in the system formed by the combination must be equal. Thus an atom of an element may combine with another atom of the same kind to form a molecule of the substance consisting of two atoms".²⁶ Con queste regole la molteplicità difforme degli elementi chimici veniva ricondotta ad una *materia prima* costituita da vortici di egual forza, la cui combinazione portava a modelli di atomi delle diverse sostanze elementari. In simili combinazioni trovava un'acconcia sistemazione anche la proprietà di valenza degli atomi monovalenti, bivalenti, etc.: "the atoms of the elements called by the chemists monads, dyads, [...] consist of one, two, [...] &c., vortex rings linked together [...]. Thus each vortex ring in the atom would correspond to a unit of affinity in the chemical theory of quantivalence".²⁷ Nel contesto di asctica semplicità costruito da Thomson non stona una riflessione, incidentale ed errata, che il giovane fisico-matematico sembra aver tratto di peso dagli scritti di John Dalton di 70 anni prima: "in direct combination, the simplest compound is the one that would naturally be formed".²⁸

Per quanto riguarda l'inconsistenza del modello dal punto di vista chimico possiamo privilegiare il discorso di Thomson a proposito della valenza del carbonio per un motivo storiograficamente ed epistemologicamente chiarissimo: la tetravalenza del carbonio era uno dei fondamenti teorici sulle cui conseguenze strutturali i chimici avevano basato la teoria della struttura molecolare in chimica organica, una teoria che proprio allora - 1882 - aveva permesso ad Adolf Bayer di dedurre la struttura della molecola dell'indaco, e di sintetizzare in laboratorio questo colorante, fino ad allora importato dalle lontane colonie orientali inglesi e olandesi.²⁹ Dall'esistenza dell'ossido di carbonio, CO, Thomson deduceva che "the atom of carbon has the same number of links as the atom of oxygen, or twice as many as the atom of hydrogen". Così l'*unico* composto in cui il carbonio non poteva essere che bivalente sovrastava nell'analisi di Thomson le decine di migliaia di altri composti in cui solo la tetravalenza permetteva di costruire strutture accettabili (e riproducibili sinteticamente!). Tutta la chimica organica, e gli impotenti sviluppi della *stereochimica* vengono messi tra parentesi: "the molecules of carbonic acid and marsh gas have each three primaries represented by C-O-O and C-H₂-H₂ respectively". Nel 1882 i chimici organici avevano superato il limite topologico dell'analisi strutturale, e sulle orme di van't Hoff si erano convinti che i quattro atomi del metano CH₄ erano fra di loro equivalenti, e posti tetraedricamente nello spazio intorno all'atomo di carbonio centrale. Un modello C-H₂-H₂, con tre 'entità' disposte ai vertici di un triangolo equilatero, non poteva nemmeno essere preso in considerazione. Ciò che

per i chimici era un 'fatto', che gli atomi di carbonio si potessero scambiare fra di loro da una a tre valenze è ignorato dal nostro fisico-matematico, che insiste: "the carbon atom must have *only* twice as many links as the hydrogen atom", e che, abbastanza compiaciuto di un ragionamento circolare, scrive:

"this view is supported by the composition of acetylene C_2H_2 ; if the valency of carbon be two, the molecule may be divided into the three primaries C-C-H₂, but if the valency of carbon were four, the molecules of acetylene could not be divided into primaries of equal strength, so that according to our view, its constitution is impossible on this supposition".³⁰

La tavola finale in cui Thomson raccoglie i risultati della sua indagine sulla valenza degli elementi contiene altre proposte decisamente inaccettabili, anche da parte dei chimici più attardati nella versione della teoria che sosteneva l'invariabilità della valenza di ciascun elemento. Infatti, fin dall'origine del concetto stesso di valenza, l'azoto e il fosforo si erano presentati come tri- e pentavalenti e *mai* come monovalenti, secondo la curiosa deduzione di Thomson.³¹ Anticipando quanto ritroveremo molti anni dopo, già in questo lavoro giovanile Thomson appare in un certo senso prigioniero del suo stesso metodo fisico-matematico. Il modello costruito attraverso la stabilità di sistemi di anelli sembra poter spiegare la valenza degli elementi chimici, tuttavia le stesse regole di stabilità lo portano - nello stesso tempo - ad arbitri fantasiosi (ad esempio, la molecola N-H-H-H),³² e a costrizioni che lo conducono a conclusioni assurde, come la bivalenza del carbonio o la monovalenza dell'azoto.

Ho già detto nell'introduzione che seguiremo gli scritti del nostro Autore solo nei tratti essenziali, il minimo per comprendere quanto nel suo pensiero fu di rilievo permanente e quanto mutò nel tempo. Una concezione essenziale nell'elaborazione del pensiero chimico di Thomson fu quella dei tubi di Faraday, una concezione che vediamo già all'opera sullo sfondo della presentazione stessa che ne fa il nostro fisico nelle prime pagine delle *Notes on Electricity and Magnetism* del 1893.

Il ruolo assegnato da Thomson ai tubi di Faraday è quello di "*real physical quantities having definite sizes and shapes*", "*being all of the same strength*". La forza unitaria dei tubi trova il suo riferimento nella teoria dell'elettrolisi, e precisamente nella carica di elettricità negativa che associamo all'atomo di un elemento monovalente come il cloro: "This strength of the unit tubes is adopted because the phenomena of electrolysis show that is a natural unit, and that fractional parts of this unit do not exist". Già qui, *en passant*, compare un modello definito di legame chimico:

"When the length of the tube connecting two atoms is comparable with the distance between the atom in a molecule, the atoms are said to be in chemical combination; when the tube connecting the atoms is very much longer than this, the atoms are said to be 'chemically free'".³³

In effetti Thomson intende fornire "a kind of molecular theory of electricity, the Faraday tubes taking the place of the molecules in the Kinetic Theory of Gases", e - significativamente - aggiunge: "These tubes also resemble the molecules of a gas in another respect, as we regard them as incapable of destruction or creation".³⁴ A questa affermazione (che appare ora un po' rituale) segue una discussione dettagliata del verso che il tubo di forza dovrà assumere in funzione dell'*incidence* dei tubi di Faraday negli atomi di diverse sostanze. Nel caso dell'acido cloridrico, sulla base di semplici considerazioni energetiche:

"there will, in the language of the ordinary theory of electricity, be a tendency for all the atoms of hydrogen to be charged with electricity of one sign, while all

the atoms of chlorine are charged with equal amounts of electricity of the opposite sign".³⁵

Più in generale:

"The result of the different effects on the energy of the atom produced by the incidence of a Faraday tube will be the same as if the atoms of different substances attracted electricity with different degrees of intensity".³⁶

L'interesse di queste considerazioni di Thomson è notevole. Quattro anni prima della 'scoperta' dell'elettrone il nostro fisico ha già adottato come *natural unit* la carica minima dedotta dalle leggi dell'elettrolisi; questa stessa carica 'regola' i rapporti nelle combinazioni chimiche, originando una precisa polarità fra gli atomi connessi da un tubo di Faraday; gli atomi degli elementi chimici dimostrano una diversa attrazione nei confronti dell'elettricità. Su questo ultimo punto Thomson cita Helmholtz; si tratta, comunque di una convinzione condivisa da gran parte dei chimici, a partire dalla ormai lontana teoria elettrochimica di Berzelius (anni 1810). Nella prossima sezione vedremo ricomparire questi concetti nei lavori dei chimici, prima e dopo la 'scoperta' dell'elettrone, e, più in dettaglio, li ritroveremo nei contributi di Thomson che sono l'oggetto principale della presente ricerca.

2. Corpuscoli & elettroni (1897-1907)

2.1 L'elettrone dei chimici tedeschi (1898-1904)

Da tempo l'*unità naturale di carica* utilizzata da Thomson era entrata a far parte del bagaglio teorico dei chimici, e certamente Helmholtz ne era stato ben consapevole quando aveva scelto l' 'atomo di elettricità' come uno dei temi di fondo della sua celebre Faraday Lecture del 1881. Il 6 aprile 1881 Helmholtz, nel contesto di un esplicito riferimento a Berzelius, aveva affermato: "Il risultato più stupefacente della legge di Faraday è forse questo. Se accettiamo l'ipotesi che le sostanze elementari siano composte da atomi, non possiamo non giungere alla conclusione che anche l'elettricità, tanto positiva quanto negativa, è divisa in definite porzioni elementari, che si comportano come atomi di elettricità".³⁷ Qui citerò solo la posizione di Walter Nernst, così come fu espressa nella seconda edizione della sua *Theoretische Chemie* (1898). Secondo il chimico-fisico tedesco l'invariabilità della carica minima trasportata da uno ione fa sì che si debba "ascrivere alla stessa elettricità una struttura atomistica, ed anche ammettere l'esistenza di particelle elementari positive e negative". Per Nernst si tratta addirittura di:

"due nuovi elementi monovalenti, i cui atomi non esercitano nessuna attrazione Newtoniana sugli altri elementi (sono privi di massa) [...] potremmo convenientemente designare i loro atomi come elettroni positivi e negativi".³⁸

Da questo punto di vista la legge di Faraday si dimostra essere null'altro che la legge delle proporzioni costanti e multiple. Secondo questa concezione H^+ sarebbe un composto $H\approx$, ottenuto per sostituzione di un elettrone positivo al posto del cloro nella molecola HCl. Al termine di queste riflessioni sulla natura dell'elettrone Nernst si chiedeva: "Se anche il composto fra un elettrone positivo e uno negativo (= una molecola elettricamente neutra e priva di massa) esiste realmente (*reale Existenz besitzt*), è evidentemente una questione del più alto interesse".³⁹ La concezione di Nernst non rimase senza una duratura eco nella comunità scientifica, riapparendo, ad esempio, sotto altra forma nella teoria corpuscolare dei raggi X formulata da W.H.Bragg.⁴⁰ Ma già l'anno successivo alla pubblicazione della seconda edizione della *Theoretische Chemie*, due chimici

tedeschi riprendevano il pensiero di Nernst: "Si possono trattare gli ioni come composti chimici saturi, di cui un componente costituisce la carica (positiva o negativa) ovvero l'elettrone". Per Abegg e Bodländer la proposta era molto interessante perché, mentre l'affinità chimica fra gli atomi non poteva essere determinata in modo esatto, "l'affinità verso l'elettrone può essere espressa numericamente per una serie di atomi e di radicali attraverso la misura delle tensioni di dissociazione e delle forze elettromotrici".⁴¹ Gli Autori sfruttano a pieno questa assunzione per costruire una nuova sistematica degli elementi, che da una parte renda quantitativa la teoria elettrochimica di Berzelius, e che dall'altra possa assumere come guida più adeguata (*zweckmässiger Führer*) il sistema periodico degli elementi.⁴² L'amplissimo articolo dei due chimici era giunto alla redazione della *Zeitschrift für anorganische Chemie* il 19 aprile 1899; i lavori di Thomson sui corpuscoli non sono citati, ed è evidente che la loro elaborazione si stava muovendo su linee epistemologiche interne all'elettrochimica.

Questa sostanziale 'autonomia' dell'elettrone degli elettrochimici dai corpuscoli di Thomson si conferma in un successivo lavoro di Abegg del 1904, la cui citazione è qui necessaria per le importanti conseguenze che avrà nella modellistica atomica, e per la sua perfetta contemporaneità con l'elaborazione del fisico inglese (come vedremo nella prossima sezione). Il contributo di Abegg è nello stile di quello scritto in collaborazione con Bodländer, cioè monumentale. La *Zeitschrift für anorganische Chemie* vi dedicò 51 pagine, in cui Abegg si impegna a delineare una teoria dei composti molecolari (a cui farà riferimento anche Thomson), una categoria questa piuttosto composita che, come precisa l'Autore, include sali complessi, idrati, ammoniacati, ed anche soluzioni.⁴³ Il chimico tedesco argomenta a lungo sulla definizione di valenza normale e di controvalenza, riprende la 'regola dell'ottetto', che può essere fatta risalire (almeno) a Lothar Meyer, e sottolinea il carattere 'anfotero' degli elementi:

"Potremmo così riassumere la nostra teoria dell'elettrovalenza: ciascun elemento possiede una valenza massima positiva ed una negativa, la cui somma è sempre otto, e la prima esprime precisamente il numero del gruppo. [...] Indicheremo quelle valenze di ogni elemento che sono minori in numero (<4), e perciò più forti, valenze normali, e quelle che sono maggiori in numero, più deboli, della polarità contraria, come sue controvalenze".⁴⁴

Nel corso della ricerca il chimico-fisico tedesco solleva più volte l'interrogativo di quali forze siano all'opera in legami fra atomi eguali, tipicamente nelle molecole degli elementi. In un paragrafo dal titolo "C'è una affinità non polare?", si chiede "se la coesione (*Zusammenhalt*) delle molecole degli elementi non sia dovuta ad una cosiddetta affinità atomica (*Atomaffinität*), cioè ad una forza di natura non polare"; dopo alcune considerazioni in cui auto-cita il lavoro con Bodländer, conclude questa parte con un'osservazione di un certo rilievo: dal confronto dei composti con l'idrogeno (ad es. H_2O , NH_3 , CH_4) si può dedurre che "l'affinità atomica va in parallelo con l'elettroaffinità negativa".⁴⁵ Nelle ultime cinque pagine⁴⁶ del lungo saggio Abegg tratta i rapporti fra "valenza e teoria dell'elettricità"; in questa parte finale egli prende in considerazione le teorie di Nernst, Helmholtz e Stark,⁴⁷ e cerca di assumere un atteggiamento neutrale rispetto al "concetto dualistico o unitario dell'elettricità". La "funzione anfotera degli elementi" viene rapportata all'attività nei confronti dell'elettrone: "la capacità di legame verso l'elettrone esprime il carattere negativo [degli elementi], la dissociazione dell'elettrone il positivo", ed infine viene proposto un modello generale di atomo:

"La somma [eguale a] 8 delle nostre valenze normali e delle controvalenze acquista allora il semplice significato del numero che rappresenta per tutti gli atomi i punti di attacco (*Angriffsstellen*) degli elettroni, e il numero del gruppo o la valenza positiva indica quanti degli 8 punti di attacco devono tenere elettroni affinché la sostanza appaia come elemento elettroneutrale, gli elementi "positivi" usano a questo fine pochi elettroni (1-3), i "negativi" molti (5-8)".

Prima di riportare l'attenzione sul filone principale della nostra ricerca, va solo sottolineata l'estrema parsimonia di Abegg per quanto riguarda il numero di elettroni da dover prendere in considerazione al fine di discutere valenza e periodicità degli elementi.

2.2 Statica e dinamica dei corpuscoli (1897-1907)

I *corpuscles* di Thomson vennero alla luce con le famose esperienze che permisero al fisico inglese di determinare il rapporto fra carica e massa delle particelle costituenti i raggi catodici.⁴⁸ L'articolo del fisico inglese è fra i più celebrati della storia della fisica contemporanea, possiamo quindi limitarci a qualche citazione mirata ai nostri scopi. Nel contesto della 'scoperta' degli inaspettati "atomi primordiali", subito contrapposti agli "atomi chimici ordinari",⁴⁹ non poteva mancare una proposta sulla natura del legame chimico: "Nella molecola di HCl i componenti dell'atomo di idrogeno sono tenuti insieme da un gran numero di tubi di forza elettrostatica; i componenti dell'atomo di cloro sono tenuti insieme nello stesso modo, mentre solo uno sporadico (*stray*) tubo lega l'atomo di idrogeno all'atomo di cloro".⁵⁰ L'uso di *stray* è abbastanza curioso; nell'inglese della fisica *stray* può avere il senso di 'residuo', 'disperso', ma certo porta con sé anche altri tratti semantici. *Stray* è un cane *smarrito*, un bambino *abbandonato*, un proiettile *vagante*. Poche altre parole avrebbero potuto rendere meglio il carattere residuale dell'attività chimica rispetto a ciò che nel 1897 'teneva insieme' gli atomi. Menziono ancora il fatto che già in questo lavoro del 1897 stava fermentando il modello di atomo sviluppato pienamente nel 1904. I magnetini di Mayer sono chiamati a fare il loro servizio di modello visivo di quelle che Thomson chiama già *configurations* di atomi primordiali.⁵¹ Vale anche la pena di ricordare che l'esperimento di Mayer aveva subito attratto l'attenzione di William Thomson, e che lo stesso J.J.Thomson ne aveva già parlato nel *Treatise on the Motion of Vortex Rings* del 1883.⁵²

Nel dicembre 1899 Thomson pubblicava un ampio studio sperimentale sull'effetto fotoelettrico in cui confermava l'ubiquità dai suoi corpuscoli, presenti in tutti i fenomeni di ionizzazione, e stabiliva l'identità, in valore assoluto, della carica del corpuscolo con quella dello ione idrogeno. A questo punto il nesso fra elettrone e valenza poteva essere reso quantitativo:

"we have no evidence that an atom can receive a greater charge than that of its ion in the electrolysis of solutions, [...] this charge is equal to the valency of the ion multiplied by the charge on the hydrogen ion".⁵³

Nel maggio 1903 Thomson teneva a Yale, negli Stati Uniti, le Silliman Lectures, il cui testo sarà pubblicato l'anno successivo con il titolo *Electricity and Matter*.⁵⁴ Ho già sottolineato altrove come le Silliman Lectures abbiano avuto un impatto notevole sulla comunità dei chimici americani;⁵⁵ qui le richiamo nell'edizione italiana edita dalla Hoepli nel 1905.⁵⁶ In questa opera il modello di legame chimico presentato da Thomson è ancora una volta quello dei tubi di forza: essi procedono dalle cariche positive a quelle negative, e data una superficie chiusa la differenza fra i tubi che entrano ed escono dalla superficie è

eguale alla somma algebrica delle cariche interne.⁵⁷ Il confronto con la tradizione chimica è proposto nei termini di una vera e propria 'traduzione':

"se noi interpretiamo il legame chimico come indicante un tubo di Faraday unitario, congiungente gli atomi carichi nella molecola, la formula di struttura dei chimici può essere tradotta immediatamente nella teoria elettrica".⁵⁸

La presenza di un verso nei tubi di Faraday ha una conseguenza importante nell'interpretazione del legame chimico data da Thomson in quella circostanza. Infatti "nella teoria chimica, il simbolo indicante il legame non è riguardato come avente direzione; in questa teoria non si fa alcuna differenza fra i due estremi, mentre nella teoria elettrica uno corrisponde ad una carica positiva, l'altro ad una carica negativa". Così nell'etano "uno degli atomi di carbonio avrà una carica di quattro unità positive, mentre l'altro avrà una carica di tre positive e una negativa, ossia di due unità positive; per cui, in questa ipotesi, i due atomi di carbonio non sono nel medesimo stato".⁵⁹ Da questo suggerimento di una polarità nel legame carbonio-carbonio avrà origine negli Stati Uniti la 'caccia' ad una nuova forma di isomeri, gli 'elettromeri', in cui molecole di struttura atomica identica si sarebbero distinte per la diversa distribuzione di cariche. La 'caccia' risultò totalmente infruttuosa ma portò comunque ad una ampia discussione della teoria 'corpuscolare' di Thomson (vedi oltre). In effetti *Electricity and Matter* è un'opera ricchissima di annotazioni riguardanti atomi, legami, e affinità. Così si riferisce all'atomo di Epino proposto da Kelvin l'anno precedente;⁶⁰ discute la coalescenza dei corpuscoli in atomi pesanti, a partire da una altissima temperatura iniziale, e attribuisce all'atomo di idrogeno circa 1000 corpuscoli;⁶¹ richiama ancora una volta i magnetini di Mayer;⁶² ammette che vi sono difficoltà nell'interpretare il legame nelle molecole biatomiche degli elementi.⁶³ In breve, è delineato il territorio conoscitivo all'interno del quale Thomson sta lavorando, a livello fisico-matematico, per costruire il suo modello atomico più noto, quello dei corpuscoli ruotanti all'interno di una sfera di carica positiva.

Il modello atomico del 1904 di Thomson⁶⁴ è troppo noto per dover essere discusso in questa relazione,⁶⁵ tuttavia per seguire il divenire del pensiero del nostro fisico non posso non riportare l'interpretazione che in questa importantissima nota viene data del legame chimico fra due atomi. Thomson discute il problema nei termini della diminuzione di energia potenziale quando un corpuscolo all'esterno di un atomo è trascinato (*dragged*) all'interno di un atomo A, e del lavoro necessario per trarre fuori un corpuscolo da un atomo B di specie diversa. Se nel complesso il sistema si porta ad una energia inferiore allora:

"an intimate mixture of A and B atoms will result in the A atoms dragging corpuscles from the B atoms, thus the A atoms will get negatively, the B atoms positively electrified, and the oppositely electrified atoms will combine, forming a compound such as $A.B_+$ ".⁶⁶

Se nel saggio del 1904 il discorso di Thomson sul legame chimico si limita a questo modello elettrostatico, molto più articolata fu la sua analisi nel 1905, in una conferenza tenuta alla Royal Institution. Il nostro Autore fu anche un eccellente conferenziere; i testi pubblicati conservano spesso la vivacità della sua esposizione e ci tramandano (con illustrazioni piuttosto semplificate) i dispositivi sperimentali con cui l'oratore cercava di sviluppare *de visu* passi anche delicati dell'argomentazione. È in questo contesto, delle serate trascorse con l'elegante pubblico della Royal Institution, che troviamo alcuni dei più interessanti modelli di legame chimico proposti da Thomson.

L'esordio della conferenza del 10 marzo 1905 è dedicato ad un richiamo all'atomo proposto da Kelvin e alla successiva elaborazione matematica, che qui, inizialmente, viene esemplificata con l'*equilibrio statico* che si ottiene collocando con opportune simmetrie i corpuscoli (da uno a otto) all'interno di una sfera di carica positiva. Dopo questa premessa un po' astratta (per i suoi ascoltatori) Thomson assume un atteggiamento epistemologicamente curioso: "When the number of corpuscles is large, the calculation of the positions of equilibrium becomes very laborious, especially the determination of the stability of the various arrangements. I will therefore treat the subject from an *experimental point of view*".⁶⁷ Il punto di vista sperimentale è quello dei magnetini galleggianti di Mayer, che Thomson esibisce al pubblico, accompagnando l'esperimento con un linguaggio pieno di metafore (*architecture, structure, wares, windows, foundation*). Ma, anche se la conferenza è dedicata formalmente alla struttura dell'atomo, gran parte di essa trattò la questione della *Chemical Combination*. *Action of the Atoms on each other*, come recita l'unico titolo inserito nel testo.⁶⁸ All'inizio di questa seconda parte della conferenza l'Oratore si impegna in una ricerca euristica del tipo di forze che potrebbero essere invocate per garantire la stabilità e le proprietà dei *chemical atoms*. Qui introduce un'osservazione rilevante a proposito dell'esistenza di forze di tipo magnetico: "if the corpuscles are in rotation inside the atom, they will produce magnetic forces, so that outside the atom there will be a magnetic, as well as an electric field".⁶⁹ Per quanto riguarda l'azione delle forze di tipo elettrostatico Thomson analizza minutamente il caso semplice di un atomo con tre corpuscoli disposti simmetricamente, constatando che essi danno origine a forze radiali che in certe direzioni privilegiate, per una carica positiva in allontanamento dal centro dell'atomo, cambiano da repulsive in attrattive, passando per un punto di equilibrio: "It will be seen that the nature of the force between the atom and the charged particle, is of the type postulated by Boscovich, i.e. a repulsion at short distances succeeded by an attraction at greater ones".⁷⁰ A questo punto Thomson fece vedere come fosse possibile realizzare un modello materiale di un simile sistema disponendo degli elettromagneti fissati su una tavola come in Fig. 1, con i poli positivi all'interno, simulando così l'elettrificazione positiva della sfera atomica. Nelle direzioni opportune l'Oratore avvicinò tre magneti flottanti, fino a far loro assumere la prevista posizione di equilibrio. Il modello risultava largamente applicabile al legame chimico.

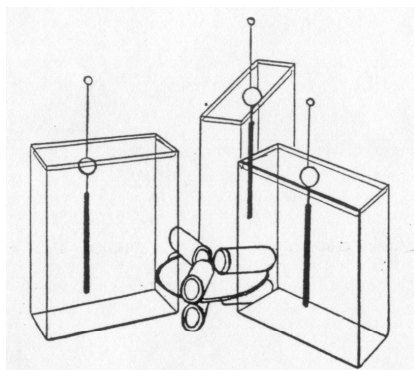


Fig.1

Modello materiale di legame chimico,
Thomson, 1905, Rif. 67, p. 145

Thomson considerava il tipo di forze in gioco fra un atomo e una particella carica come il più rilevante nel caso in cui il legame si fosse stabilito fra atomi con un eccesso di carica, di qualsiasi segno. Tuttavia, ricorda il nostro Oratore, "an uncharged atom is not an atom in which there is no electricity", così "we easily see that two uncharged atoms may exert forces on each other". Dato che il calcolo si presenta complicato, seguendo l'approccio 'sperimentale' già ben collaudato nel corso della conferenza, Thomson afferma: "I shall treat the subject from the experimental side". In questo caso la dimostrazione sperimentale si basa su due sistemi, identici fra di loro, costituiti da sei elettromagneti disposti a raggiera simmetrica su una tavola, con i poli positivi rivolti all'interno. Uno dei sistemi è appeso al giogo di una bilancia, ed è posto verticalmente sull'altro. Con questo dispositivo Thomson dimostra che si può ottenere una posizione reciproca in cui le forze attrattive e quelle repulsive si bilanciano.⁷¹ A questo punto, dopo aver a lungo 'giocato' con modelli materiali il nostro fisico avanza una distinzione rilevante, tesa a differenziare e a giustificare *due* tipi fondamentali di legame. Le forze che gli atomi esercitano fra di loro possono essere di tipo E, dipendenti dalle cariche presenti, e di tipo M, dipendenti dalla struttura degli atomi. Nel caso che in un legame prevalgano le forze di tipo E, un atomo, ad esempio di idrogeno, è facilmente sostituibile da un altro atomo monovalente senza alterare la struttura molecolare; nel caso di forze di tipo M, dipendenti dalla natura degli atomi in gioco, una sostituzione potrebbe portare ad un cambiamento completo della struttura molecolare:

"Thus the effects of replacement are much more serious when the forces are of the M type than when they are of the E type. The forces of the E type are, I think, those which are more effective in binding atoms of different kind together, while the M type of forces finds its chief scope in binding similar atoms together as in the molecule of an element, or as in the connecting the carbon atoms in the carbon compounds".⁷²

Si tratta di una distinzione fondamentale, posta nello stesso momento in cui Thomson riesce a proporre un modello (materiale!) di legame fra atomi identici. Non sempre lo stesso Thomson riuscirà ad essere fedele a questa distinzione; sarà infatti portato a privilegiare spesso le forze elettrostatiche per la stessa natura polare di quei tubi di Faraday che per il nostro fisico erano - ricordiamolo - *real physical quantities*. Ora però, nel marzo 1905, Thomson sta cercando di penetrare in profondità nell'epistemologia della chimica organica, ed ha finalmente 'scoperto' "the beautiful theory of Van't Hoff and Le Bell on the asymmetric carbon atom, which supposes that the attractions exerted by a carbon atom are exerted in certain definite directions".⁷³ Affacciato sull'orizzonte - sterminato - delle sostanze organiche il nostro Oratore si chiede: "Are the atoms in a molecule charged with electricity, or are they electrically neutral? Thus, [...] in the molecules of marsh gas [...] are the hydrogen atoms charged with equal quantities of negative electricity, the carbon atom having a four-fold charge of positive, or are both carbon and hydrogen atoms uncharged?".⁷⁴

I primi anni del secolo sono stati definiti "a quiet period" per Thomson, ricco più di riflessioni teoriche che di nuovi impegni sperimentali.⁷⁵ Certamente fu continua la ricerca diretta all'elaborazione di modelli utili alla comprensione dei fenomeni chimici. Molti dei risultati ottenuti dal nostro fisico furono esposti in una serie di conferenze tenute alla Royal Institution nella primavera del 1906, e raccolte in volume l'anno successivo con il titolo *The Corpuscular Theory of Matter*.⁷⁶ Se in questo testo vengono ripresi temi ormai usuali nel discorso di

Thomson sui corpuscoli,⁷⁷ altri costituiscono novità interessanti; fra queste ultime spicca l'uso euristico di una grandezza intensiva come la pressione per spiegare le proprietà dei corpuscoli, e dello stesso legame chimico.⁷⁸ Il primo problema che Thomson discute in questi termini è legato al passaggio brusco di configurazioni stabili per certi numeri limite di corpuscoli $N_1, N_2, N_3, \dots$, quando il lavoro richiesto per aggiungere o togliere un corpuscolo diventa *abnormally great*. La questione può essere affrontata così: "we may express the tendency of a group of corpuscles to shed a corpuscle as arising from the equivalent of a corpuscular pressure in the atom"; quando, ad esempio, si raggiunge N_1 , "the corpuscular pressure abruptly increases, and then falls gradually as the number of corpuscles increases to N_2 , when again the pressure abruptly increases".⁷⁹ Se ora si considerano i gruppi di corpuscoli come rappresentativi degli atomi chimici si ha un preciso modello per la combinazione chimica:

"We may represent this [...] by saying that inside the group of corpuscles, or atom, there is a certain corpuscular pressure, and that when two atoms are brought together the corpuscles tend to pass from the atom where the corpuscular pressure is high to one where it is low. This corpuscular pressure, by which we represent the electric forces inside the atom, is high when the work required to detach a corpuscle from the atom is small, low when this work is large."⁸⁰

Analogamente, si ha un modello per la valenza: la valenza positiva, ad esempio, è data dal maggior numero di corpuscoli che un atomo può perdere prima che la pressione corpuscolare subisca una diminuzione notevole.⁸¹ Rimane da considerare il caso critico del legame fra atomi eguali, come per le molecole dei gas elementari, e qui Thomson introduce uno dei modelli materiali più significativi fra quelli proposti nelle sue conferenze alla Royal Institution (vedi Fig. 2).

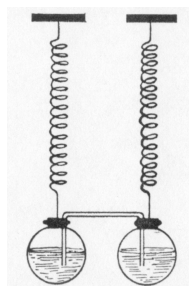


Fig. 2
Modello materiale di legame chimico, Thomson, 1906, Rif. 76, p. 128

Un atomo *in the normal state* è rappresentato da un recipiente chiuso, parzialmente riempito d'acqua, e sospeso ad una bilancia a molla. Per simulare l'effetto di un atomo su un altro, due recipienti simili sono connessi da un sifone. Vi potrebbe essere equilibrio, ma questo si dimostra instabile, infatti se una piccola quantità d'acqua scorresse da un recipiente A all'altro recipiente B, B, divenuto più pesante, scenderebbe e il processo continuerebbe fin quando l'aumento della pressione in B compenserebbe la differenza di livello:

"Thus the coupling up of the two would produce a transference of water from one to the other, or, if we suppose that the water represent an electric charge, the one would be positively, the other negatively, electrified."⁸²

È evidente che il modello vuole dimostrare esattamente l'opposto di quanto aveva argomentato con il secondo modello della conferenza di un anno prima, quando sistemi materiali identici, costituiti da magneti, raggiungevano una posizione di equilibrio fra repulsione e attrazione. D'altra parte qui scompare la differenziazione fra le forze di tipo E ed M, e contestualmente anche quella fra i legami di atomi diversi e i legami di atomi identici:

"Thus the two atoms in a diatomic molecule of an elementary gas may be

oppositely electrified, and the forces which hold two similar atoms together in the molecule of an elementary substance may be quite similar to those which hold together two dissimilar atoms in the molecule of a compound"⁸³

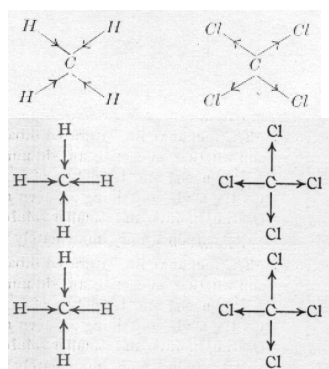


Fig. 3

Dall'alto in basso:

(a) Formule del metano e del tetraclorometano, Thomson, 1907, Rif. 76, p. 139.

(b) Formule del metano e del tetraclorometano, Falk e Nelson, 1910, Rif. 89, p. 1639.

(c) Formule del metano e del tetraclorometano, respinte da Bray e Branch, 1913, Rif. 95, p. 1443.

Ritorna quindi in pieno vigore anche la concezione del legame 'orientato' fra atomi, con la possibilità qui resa esplicita di forme isomeriche distinte dalla distribuzione di cariche.⁸⁴ Ciascun legame di valenza è stabilito dal trasferimento di un corpuscolo da un atomo all'altro:

"This electrical process may be represented by the *production* of a unit tube of electric force between the two atoms. [...] In this way we can give a *physical interpretation* to the lines by which in graphical formulæ the chemists represent the valency bonds".⁸⁵

Il testo della *Corpuscular Theory* è ricco di molte altre suggestioni, nonché di analisi di dati sperimentali che sembrano avvicinare il nostro fisico, già fin da allora, a quella che diventerà la trattazione teorica dei momenti di dipolo.⁸⁶ Riprendo solo un'ultima riflessione di Thomson, perché ritornerà più tardi, assunta integralmente da chimici americani. Dato che nella teoria elettrica i tubi di forza hanno un verso, le formule grafiche possono essere opportunamente modificate, come in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** (a), dove si può vedere che l'atomo di carbonio non è nella stessa condizione nei due composti, essendo in un caso il termine, e nell'altro l'origine dei tubi di forza. Come ho già accennato la questione degli elettroisomeri e la teoria di Thomson dei legami 'direzionali' furono per un decennio temi appassionanti per molti chimici d'oltre Atlantico. Da quella sponda verranno, a loro volta, importanti indicazioni sulla teoria elettronica in chimica, è perciò opportuno che il mio

racconto lasci per un po' Thomson (che allora cominciava ad essere impegnato con i raggi positivi), e si rivolga ad una serie di scritti apparsi sul *Journal of the American Chemical Society* fra il 1910 e il 1916.

2.3 Corpuscoli ed elettroni in America (1910-1916)

Senza che si possa parlare di vera e propria 'proliferazione' il *Journal of the American Chemical Society* ospitò numerosi interventi sulla teoria elettronica della valenza.⁸⁷ Ne citerò alcuni, con un criterio storiografico 'misto'. Poiché essi si riferiscono in generale alla *Corpuscular Theory* di Thomson, fanno parte di quello che ho chiamato anni fa 'contesto centrifugo'⁸⁸ dello scritto del nostro fisico; da un altro punto di vista, *whiggish*, essi ci condurranno al lavoro fondamentale di Lewis del 1916, di cui - a sua volta - constateremo la ricaduta conoscitiva su Thomson.

Nell'ottobre 1910 giungeva al giornale societario americano un contributo congiunto, firmato da ricercatori del bostoniano Massachusetts Institute of Technology e della Columbia University di New York. L'articolo di Falk e Nelson era molto ambizioso in quanto intendeva trattare in 16 pagine una folla di problemi riguardanti la valenza del carbonio e dell'azoto nei composti organici, la questione della valenza parziale proposta da Thiele nel 1899 e i sali complessi inorganici.⁸⁹ Essi assumevano come *Fundamental Hypothesis* quella proposta e discussa nella *Corpuscular Theory* sul legame chimico, inteso come trasferimento di un corpuscolo (con il relativo corredo di un tubo di forza); come testimonianza diretta presentavano anche una lunga citazione tratta dal testo di Thomson.⁹⁰ I due autori sono convinti che le 'valenze direttive' facciano esistere con gradi diversi di stabilità, forme diverse della stessa molecola, ad esempio IÆCl e I' Cl.⁹¹ La trattazione di Falk e Nelson non è priva di punti delicati, come quando discutono lo scambio fra atomi contigui di due valenze con direzioni opposte,⁹² ma ciò che qui ci interessa è la piena recezione del pensiero 'polare' di Thomson, spinta fino alla ripresa integrale dei suoi esempi strutturali (vedi Fig. 3 (b)).

La teoria elettronica in chimica organica veniva successivamente estesa alle molecole aromatiche, in particolare al benzene e ai benzeni sostituiti, con l'apertura di un campo di indagine cui contribuirà anche Thomson all'inizio degli anni 1920. L'Autore di questa estensione era H.S.Fry, un chimico di Cincinnati che mandava regolarmente i suoi contributi anche alla *Zeishrift für physikalische Chemie*, e che quindi era in contatto diretto con la cultura chimica continentale. A numerosi contributi pubblicati nel 1911 Fry faceva seguire nel gennaio del 1912 un articolo di carattere critico nel quale per altro confermava pienamente la sua adesione alla teoria del fisico inglese: "the principle upon which the direction of valencies are assumed to depend are based upon the corpuscular-atomic hypothesis of Sir J.J.Thompson (sic) according to which the linkages or bonds between the atoms in a molecule are formed by the transfer of corpuscles or electrons".⁹³ Il ricercatore di Cincinnati fu un convinto assertore degli elettromeri, ed anzi applica al loro conteggio la antica pratica combinatoria dei chimici, giungendo a prevedere in funzione della direzione delle valenze l'esistenza di otto classi distinte di acidi carbossilici, laddove Falk, pochi mesi prima, ne aveva previste solo quattro.⁹⁴

Tutto questo fervore di congetture doveva richiamare l'attenzione - finalmente - del migliore chimico-fisico americano del tempo, Gilbert Newton Lewis, e dei suoi collaboratori, Bray e Branch. Il 7 agosto 1913 giunsero alla redazione del *Journal of the American Chemical Society* due contributi dal Laboratorio chimico

dell'Università della California, esplicitamente coordinati fra di loro, il primo a firma di Bray e Branch, il secondo con Lewis come unico Autore. Scopo dei due articoli è di ricondurre la teoria *elettronica* della valenza nell'ambito ricco e complesso della teoria *chimica* della valenza, rivendicando in particolare l'esistenza di legami non-polari. Così Bray e Branch insistono sul concetto allora nuovo di *polar number* di un atomo (corrisponde al nostro numero di ossidazione), distinguendolo da quello più generico di valenza, connesso al numero totale di legami fra un certo atomo e gli altri componenti una molecola. Così la descrizione completa della valenza dell'azoto nel cloruro di ammonio è data dalla coppia (-3, 5). Su questa base gli Autori riprendono ancora una volta le formule di struttura del metano e del tetraclorometano (vedi Fig. 3 (c)), che commentano criticamente in questi termini:

"There is evidently no such difference between these substances as between the corresponding nitrogen compounds, ammonia e nitrogen trichloride, and certainly no such difference as might be expected between compounds containing carbon with valences of (-4, 4) and (+4, 4)."⁹⁵

Il richiamo di Bray e Branch è forte, appoggiato come è da un confronto con le proprietà dell'ammoniaca (in corrispondenza al metano) e del tricloruro di azoto (in corrispondenza al tetraclorocarbonio); mentre entrambi i composti del carbonio sono molto stabili, fra quelli dell'azoto solo l'ammoniaca lo è, mentre NCl_3 è una sostanza veramente difficile, per il pericolo di violente esplosioni dovute all'estrema instabilità.

La linea critica di Bray e Branch veniva portata al livello di una nuova elaborazione teorica nel secondo contributo giunto dall'Università della California. Lewis vi esordisce con un monito retorico, classico nell'ambito delle discussioni sul linguaggio scientifico:

"There is always the danger in scientific work that some word or phrase will be used by different authors to express so many ideas and surmises that, unless redefined, it loses all real significance. Thus the term valence has been used in discussing a large number of ideas which perhaps have nothing more in common than the acceptance of Dalton's law of multiple proportion"⁹⁶

Ma il discorso va subito oltre l'appello retorico, dando - appunto - una definizione fondamentale, quella di numero di ossidazione: "the polar number is the number of negative electrons which an atom has lost (in an algebraic sense)"; poco dopo l'Autore struttura in modo profondo il significato di sostanza polare e non polare, elencando undici proprietà, macroscopiche e microscopiche, che distinguono le due classi di sostanze e che sono riconducibili ad un'unica proprietà molecolare: "An evidence of, perhaps indeed a cause of, the mobility of polar compounds, is the freedom of one especially important atom, the atom of electricity or the electron, to move from a position to another".⁹⁷ Ha probabilmente origine qui quella concezione della mobilità degli elettroni nelle molecole organiche che darà frutti copiosissimi nell'Inghilterra degli anni 1920 e 1930, prima ad opera di R.Robinson, poi per merito del suo accanito avversario (convertito) C.K.Ingold.⁹⁸

Lewis e i suoi collaboratori non citano Thomson nei loro articoli del 1913; d'altra parte il chimico fisico americano si muoveva essenzialmente nell'ambito operativo dell'elettrochimica e della termodinamica, per cui i suoi sistemi di riferimento sono in generale intesi in soluzione; Thomson invece, fino ad allora, aveva costantemente fatto appello a molecole allo stato gassoso. È evidente che nell'approccio di Lewis l'influenza del mezzo diventava cruciale, mentre in quello di Thomson il 'mezzo' era semplicemente l'etere.⁹⁹ Per altro alcuni chimici

americani si richiamavano in modo critico l'elaborazione di Thomson. Fra questi ultimi si può ricordare il contributo di William C. Arsem, sia per la sua provenienza, sia per le conclusioni. Arsem lavorava nel Research Laboratory della General Electric, a Schenectady, e da questo prestigioso laboratorio¹⁰⁰ mandò una elaborazione della teoria della valenza dagli esiti 'lunatici'.¹⁰¹ Il pensiero di Thomson, così come era stato espresso nella *Corpuscular Theory of Matter* viene senza esitazione considerato "a revival of the views of Berzelius in a modified form"; esso viene aspramente criticato perché l'assunzione di partenza di ipotetici atomi liberi - condivisa anche da Falk e Nelson - costituisce, secondo Arsem, "an inverted method of constructing a theory". Sgombrato il campo da ogni possibile alleato,¹⁰² Arsem procede coraggiosamente a sviluppare una teoria, le cui conclusioni comprendono il raddoppio della carica ($9,348 \times 10^{-10}$ ues) e della massa (1/850 della massa dell'atomo di idrogeno) dell'elettrone.¹⁰³ Il fatto che simili conclusioni potessero essere proposte attraverso un importante giornale societario può essere assunto come indice, significativo, del carattere assai instabile che tutta la teoria dell'elettrone aveva ancora agli occhi di molti osservatori del tempo.

In questa mia breve serie di letture dal *Journal of the American Chemical Society* l'ultimo articolo da considerare è quello famosissimo di Lewis in cui l'"atomo cubico" fu proposto e applicato ad una serie di problemi chimici e chimico-fisici.¹⁰⁴ Nelle poche righe di introduzione Lewis afferma di essere stato stimolato a scrivere il suo contributo dalla lettura di un articolo di Thomson del 1914.¹⁰⁵ Si tratta della scelta di un interlocutore privilegiato, e infatti Thomson, unico fra gli autori citati, sarà richiamato altre quattro volte nel testo. In effetti Lewis si stupisce che il fisico inglese non abbia tenuto conto del suo *Valence and Tautomerism*, pubblicato nel 1913:

"This article was apparently unknown to Sir J.J.Thomson when he wrote, in 1914, an extremely interesting paper on the "Forces between Atoms and Chemical Affinity" in which he reached conclusions in striking accord with my own, and discussed in considerable detail the theories of atomic and molecular structure which led him to these conclusions".¹⁰⁶

Pur negando di voler avanzare qualche pretesa di priorità, Lewis menziona il fatto che era giunto alle stesse conclusioni di Abegg, sulla somma pari a otto delle valenze e controvalenze, fin dal 1902, e che in quell'occasione aveva concepito un particolare modello di atomo: "I designed what may be called the theory of the cubical atom" (v. Fig. 4).¹⁰⁷ D'altra parte il chimico fisico americano non ha bisogno di prede le distanze da nessuno, in quanto la sua linea di pensiero è estremamente originale e porta a risultati notevolissimi. Il modello si basa su sei *postulates*, accuratamente esposti e discussi a lungo,¹⁰⁸ ma la cui analisi ci occuperebbe troppo tempo; per noi è sufficiente riprendere quei risultati che sono più pertinenti al nostro racconto.

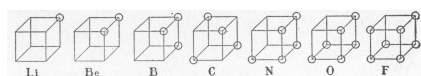


Fig. 4
Strutture atomiche, Lewis, 1916, Rif. 104, p. 767.

Innanzitutto è rilevante la descrizione della reattività chimica, data in grande dettaglio in Fig. 5, dove da sinistra a destra si svolge il processo di formazione di una molecola I_2 a partire dagli ioni I^- e I^+ . Sono palesi le origini elettrochimiche del pensiero di Lewis, ma nello stesso tempo risulta chiarissimo che il legame nella molecola I_2 è dovuto a *two common electrons*.¹⁰⁹ 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:

"In order to express this idea of chemical union in symbols I would suggest the use of a colon, or two dots arranged in some other manner, to represent the two electrons which act as the connecting links between the two atoms. Thus we may write Cl_2 as $\text{Cl} : \text{Cl}$. If in certain cases we wish to show that one atom in the molecule is *on the average* negatively charged we may bring the colon nearer to the negative element. Thus we may write $\text{Na} : \text{I}$, and $\text{I} : \text{Cl}$."¹¹⁰

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

"It is evident that the type of union which we have so far pictured, although it involves two electrons held in common by two atoms, nevertheless corresponds to the single bond as it is commonly used in graphical formulae".¹¹¹

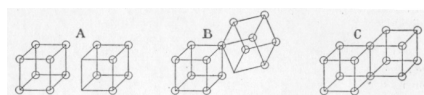


Fig. 5
Dissociazione della molecola I_2 , Lewis, 1916, Rif. 104, p. 775

Mentre il legame semplice (uno spigolo in comune) e quello doppio (una faccia in comune) sono spiegati facilmente dal modello cubico, il legame triplo, ben presente anche in chimica organica, presenta delle difficoltà. Qui il chimico fisico americano afferma (retoricamente) di farsi guidare solo dai fenomeni chimici, e che la loro interpretazione in termini di struttura atomica lo ha portato a considerare "a somewhat different arrangement of the group of eight electrons, at least in the case of the more nonpolar substances". Lewis invita il lettore a considerare la Fig. 6, in cui gli spigoli in neretto rappresentano la posizione iniziale delle quattro coppie di elettroni condivise da un atomo di carbonio saturo e dai quattro altri atomi con cui è legato (con una geometria tetraedrica). A questo punto, con un'operazione concettuale magistrale l'Autore scrive:

"Assuming now [...] that each pair of electrons has a tendency to be drawn together, perhaps by magnetic forces, [...] to occupy positions indicated by the dotted circles, we have a MODEL which is admirably suited to portray all of the characteristics of the carbon atom".¹¹²

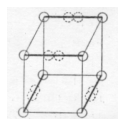


Fig. 6
Atomo di carbonio 'tetraetrico', Lewis, 1916, Rif. 104, p. 780

Con l'esito straordinario di questo 'movimento' Lewis propone un'interpretazione elettronica integrale della tradizione di chimica organica, la più ricca di successi, sperimentali e teorici:

"the group of eight electrons in which the *pairs* are symmetrically placed about the center gives identically the MODEL of the tetrahedral carbon atom which has been of such signal utility throughout the whole of organic chemistry".¹¹³

Nelle due ultime citazioni ho enfatizzato il termine MODEL per sottolineare il carattere riflessivo dell'argomentazione di Lewis; per quanto riguarda la sua

enfasi sul termine *pairs* si deve dire che essa è ripetuta. Infatti poco prima l'Autore aveva scritto:

"in the case of elements with lower atomic weights than lithium [...] the *pair* of electrons forms the stable group, and we may question whether in general the pair rather than the group of eight should not be regarded as the fundamental unit".¹¹⁴

Il carattere originale del discorso di Lewis risalterà ancor più alla luce delle contemporanee ricerche di Thomson. A queste ricerche è dedicata interamente la prossima sezione.

3. Atomi, molecole e reattività (1911-1923)

Il lavoro di Thomson sui raggi positivi cominciò a dare risultati innovativi (e più comprensibili dei molti già acquisiti) nel 1910 con l'arrivo di Aston al Cavendish Laboratory.¹¹⁵ Con la nuova ondata di dati sperimentali il nostro fisico si convinse (giustamente) di essere riuscito a mettere a punto un nuovo metodo di analisi chimica. Fu infatti con il titolo *A New Method of Chemical Analysis* che Thomson tenne una conferenza alla Royal Institution nell'aprile 1911. Vi sono due punti della conferenza che ci interessano da vicino. Il primo è l'uso - ancora una volta - di un modello materiale. L'Oratore vuole confrontare le forze esercitate da un atomo neutro sui corpuscoli con quelle che esercitate da un pezzo di metallo non elettrificato su un corpo carico posto nelle vicinanze. L'attrazione si verifica in seguito all'induzione elettrostatica, e questa a loro volta è legata alla mobilità dell'elettricità all'interno del metallo; se questa mobilità fosse limitata come nel caso di una sostanza con alta costante dielettrica (*high specific inductive capacity*), l'attrazione verso la carica sarebbe molto minore. Qui, nell'anfiteatro della Royal Institution, il nostro fisico esegue la sua dimostrazione:

"I have on this cardboard disk, which is suspended from a long string, a number of magnets, such as are used for compasses; if I mount the magnets on pivots, so that they are free to turn round, the system of magnets is strongly attracted when another magnet is brought near it; if, however, I take the magnets off their pivots so that they are no longer free to turn, the magnet exerts very little attraction upon them".¹¹⁶

A parere di Thomson questo modello materiale argomenta a favore di "a very close analogy between the causes at work in the experiment we have just made and those which produce the difference between the behaviour of atoms and molecules". Quando si forma una molecola a partire da due atomi il sistema si riarrangerà in modo da ottenere una configurazione più stabile, eventualmente con il passaggio di corpuscoli da un atomo all'altro; tuttavia la maggiore stabilità implica una perdita di mobilità dei corpuscoli:

"Speaking generally, we may say that on this view the combination of atoms to form molecules, either of compounds or elements, fixes corpuscles which were previously mobile and converts the atoms from conductors of electricity into insulators with a small specific induction capacity".¹¹⁷

Certamente in questo passo incuriosisce anche l'attribuzione ad oggetti microscopici, quali sono gli atomi, di una proprietà tipicamente macroscopica come la costante dielettrica, ma l'esperimento dimostrativo con gli aghi di bussola doveva essere stato notevolmente apprezzato dal suo Autore perché Thomson ne parla anche nel volume pubblicato nel 1913 sui *Rays of Positive Electricity*.¹¹⁸

In questa opera assistiamo ad una svolta notevole nelle teorie atomico-molecolari di Thomson, una svolta strettamente legata ai nuovi dati di vera e propria spettrometria di massa quantitativa ottenuti nel Cavendish

Laboratory.¹¹⁹ Dopo aver esposto i dati di frammentazione di diverse molecole organiche il nostro Autore pone un interrogativo cruciale: *Are the atoms in a molecule of a compound gas charged with electricity of opposite signs?*¹²⁰ Thomson si è ora convinto che "each of the atoms in a molecule of a compound contains as much positive as negative electricity", quindi le forze responsabili dell'unione molecolare hanno una origine diversa da quella postulata fino ad allora:

"We are led by these results to regard the electrical forces which keep the atoms in a molecule together as due not to one atom being charged positively and the other negatively but to the displacement of the positive and negative electricity in each atom. Thus each atom acts like an electrical doublet, and attracts another atom in much the same way that two magnets attract each other".¹²¹

Il cambiamento di opinione nei confronti del meccanismo 'dietro' il legame chimico sposta anche l'attenzione di Thomson verso nuovi problemi teorici, primo fra tutti il calcolo dei momenti di dipolo molecolari, che ora diventano una grandezza fisica rilevante per dimostrare sperimentalmente l'esistenza di cariche separate all'interno delle molecole.

Siamo così giunti ad un contributo fondamentale di Thomson, pubblicato sul *Philosophical Magazine* nel maggio 1914.¹²² Di questo articolo ho già parlato a lungo in una precedente ricerca,¹²³ ma le 33 pagine del saggio di Thomson meritano di essere lette ancora una volta dal nostro attuale punto di vista, per rintracciare l'impegno del grande fisico inglese sull'interpretazione fisica del legame chimico.

L'articolo è suddiviso in quattro parti. La prima, senza titolo, è la più lunga (14 pp.), e introduce nuovi importanti concetti sulla struttura molecolare, nonché il metodo di calcolo dei momenti di dipolo. Fra i nuovi concetti troviamo la suddivisione delle sostanze in due classi, a seconda che le molecole contengano solo atomi neutri oppure carichi elettricamente.¹²⁴ Queste ultime sono l'oggetto principale della ricerca, sia dal punto di vista teorico, sia da quello interpretativo:

"We shall see later on direct evidence for the existence of molecules of this type, which I shall call ionic molecules, to distinguish them from molecules in which the atoms are not charged. The process by which the atoms get charged I shall call intra-molecular ionization".¹²⁵

A questo punto Thomson suddivide le sostanze (gassose) utilizzando la relazione Maxwelliana fra costante dielettrica e quadrato dell'indice di rifrazione; fra quelle che la rispettano si trovano il metano e il benzene, le cui molecole quindi non presentano la ionizzazione intramolecolare (molecole apolari); al contrario acqua e cloroformio hanno molecole in cui c'è separazione di cariche (molecole polari). In questo contesto, usando un metodo già impiegato da Langevin per determinare la variazione con la temperatura delle sostanze ferromagnetiche, ricava una formula che permette il calcolo del modulo del momento di dipolo molecolare, se si conosce la costante dielettrica della sostanza (gassosa) a due temperature diverse.¹²⁶ Dato che le costanti dielettriche note di sostanze gassose sono ben poche Thomson applica la relazione anche alle sostanze liquide, e pubblica una tabella con venti sostanze, suddivise a seconda del 'radicale' polare presente (OH, CN, NO₂, CNS, COOH).¹²⁷

Verso la fine della prima sezione dell'articolo il nostro fisico dà sfoggio ancora una volta della sua inesauribile immaginazione scientifica, proponendo un'ennesima analogia, atta in questo caso a spiegare il processo di ionizzazione intramolecolare: "We may regard the atoms in the molecules as analogous to an

electrical condenser such as a Leyden jar: [...] anything which increases the "capacity" of the molecule will make it easier for the atoms in it to acquire opposite electrical charges". Stando così le cose, anche se in una molecola isolata AB la situazione è tale per cui non avviene la ionizzazione interna, se il campo elettrico di AB è sufficiente a trarre (*to drag*) altre molecole nelle vicinanze, allora:

"The proximity of these molecules to A and B would increase the capacity of the system, and would therefore facilitate the passage of a corpuscle from one atom to another, so that these atoms might get charged in presence of these molecules, whereas if they were alone they might remain uncharged".¹²⁸

Giunge così ad una specie di 'maturità analogica' l'attribuzione nel 1911 di una costante dielettrica ai singoli atomi. La formulazione compiuta dell'analogia fra atomo e bottiglia di Leida sembra indicare un modo specifico di procedere di Thomson, situato in profondità nelle sue strutture conoscitive: per comprendere, forse addirittura per immaginare un processo microscopico il nostro Autore sembra avere la necessità di un modello macroscopico retto da leggi, nozioni, comportamenti ben noti - in un certo senso visibili. Nel caso che sto discutendo Thomson, aiutato dalla sua analogia, dà un'interpretazione microscopica molto efficace di ciò che i chimici chiamano 'effetto del solvente', un effetto che muta radicalmente la reattività delle sostanze a seconda dell' 'ambiente' molecolare in cui si vengono a trovare.¹²⁹

Nella seconda e terza sezione dell'articolo del 1914 Thomson fa anche sfoggio di una ampia cultura chimica, che certamente era il risultato di una dose massiccia di letture in una gamma piuttosto ampia di tematiche, da quelle organiche a quelle inorganiche, con l'inclusione di notizie di dettaglio da utilizzare secondo lo 'stile chimico' nel corso della discussione.¹³⁰ L'ultima sezione del saggio (10 pagine) ha come titolo *On the conditions for the existence of a Chemical Compound and on Valency*, è perciò del tutto pertinente al nostro attuale punto di vista. Qui Thomson discute ampiamente la saturazione degli atomi e delle molecole, e la formazione dei legami, ritornano al concetto dei tubi di forza, e innestandolo sul conteggio ormai acquisito di un ristretto numero di corpuscoli disponibili: "The number [*n*] of these mobile corpuscles in an atom of an element is equal to the number of the group in which the element is placed on Mendeleef's arrangement".¹³¹ Nell'atomo isolato questi corpuscoli sono mobili, in quanto ancorati solo a un termine del loro relativo tubo di Faraday, che finisce sulla carica positiva dell'atomo stesso; si forma un legame quando il tubo di forza termina sul *positive core* di un altro atomo, e per avere saturazione e neutralità:

"each atom containing *n* corpuscles must be the origin of *n* tubes going to other atoms and also the termination of *n* tubes coming from other atoms. [...] With this arrangement every mobile corpuscle in the system is anchored by a tube of force to some other atom, and thus deprived of mobility: hence the system will be saturated".¹³²

Tracciando le conseguenze di questo modello Thomson si avvicina al concetto del legame chimico dato da una coppia di elettroni:

"If we take the structural formula of any valency compound as represented in the usual way by bonds between the atoms, and double each of the lines representing a bond, then we may regard one of these lines as representing a tube of force going from the atom and the other a tube entering the atom".¹³³

Ma Thomson manca clamorosamente (per noi!) l'obiettivo che sarà centrato due anni dopo da Lewis. Il legame chimico in senso fisico rimane per il nostro fisico dato *un solo tubo di forza*, così come era già stato nel 1903.¹³⁴ Infatti:

"all that is necessary is that the number of tubes which leave [an atom] A should equal the number which enter it. It is not necessary that the atoms from which A receives the tubes should be the same as those to which it sends them".¹³⁵

Lo scambio di due tubi di forza fra due atomi contigui non rappresenta quindi il modello di legame, ma semplicemente il modo più semplice di rispettare un 'principio di saturazione'. Infatti subito dopo Thomson illustra il suo principio con molecole cicliche H_3 e $AgCl_n$, connettendo così un atomo di idrogeno con due altri atomi di idrogeno, o un atomo di cloro con due altri atomi di cloro. Quei 'composti' diventavano per il nostro fisico "possible valency compounds, though they would not on the older theory". In verità fra i chimici formule del tipo $AgCl_n$ erano considerate da tempo inconsistenti,¹³⁶ eppure, sempre seguendo il dettato del modello e sempre nella stessa pagina,¹³⁷ Thomson illustra subito dopo le potenzialità del suo 'principio di saturazione' con una formula elettronica del benzene (vedi Fig. 7) che affascinerà i fondatori della teoria elettronica in chimica organica, R.Robinson e A.Lapworth.¹³⁸

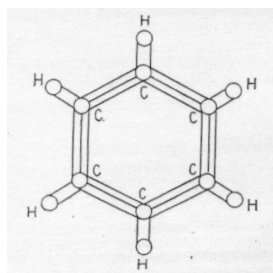


Fig. 7
Struttura elettronica del benzene, Thomson, Rif. 122, p. 785.

Nel complesso l'articolo del 1914 sulle forze fra gli atomi e l'affinità chimica costituisce un contributo di grande portata alla comprensione della struttura molecolare dal punto di vista elettronico, compresa la sensibilità di questa stessa struttura al mezzo in cui si trova la molecola. Per la lunga, forzata 'pausa' dovuta alla Guerra Europea dovranno passare molti anni prima che Thomson possa tornare con qualche pubblicazione sull'argomento del legame chimico. Farà ciò solo nel 1921, quando rimarcherà in nota che *the pressure of other duties* gli aveva impedito di dare alle stampe quanto aveva già presentato in conferenze alla *Royal Institution* fra il 1814 e il 1919.¹³⁹

Dopo sette anni la situazione conoscitiva in cui Thomson si trova ad operare è profondamente cambiata, così come è mutata la sua collocazione professionale. In fisica teorica il modello quantistico di atomo proposto da Bohr occupa da tempo il centro della scena, e l'Accademia delle Scienze svedese, che ha già laureato Planck nel 1918, assegnerà proprio nel 1921 il Nobel per la fisica ad Eistein (per la deduzione quantistica della legge dell'effetto fotoelettrico); l'anno successivo lo attribuirà a Bohr. In chimica teorica Lewis ha mosso le acque con il suo articolo del 1916, e il modello di atomo cubico è stato pesantemente propagandato con articoli e conferenze dal chimico fisico americano Langmuir. Dal punto di vista professionale, come compiti istituzionali Thomson ha 'solo' più quelli di Master del Trinity College.

Nel saggio del 1921, pubblicato come sempre sul *Philosophical Magazine*, l'effetto più evidente di questo nuovo contesto è dato dall'adesione decisa di

Thomson ad un modello statico di atomo, che nel caso dell'ottetto aveva assunto all'inizio dell'articolo una forma singolare;¹⁴⁰ nel corso del lavoro l'Autore rifluisce completamente sul modello di Lewis: *to simplify the diagram the cells are represented as cubes*.¹⁴¹ Thomson si è anche convinto che occorrono due elettroni per formare un legame chimico:

"we may regard the electrons in the atoms as a kind of hook by which one atom gets coupled up with another; this disposition of electrons may be regarded as forming what is called the "bond" by the chemists. Inasmuch as each bond of this kind requires two electrons, the symbol, whether a line or a dot, used by chemists to denote such a bond represents two electrons".¹⁴²

Il corsivo della citazione è nel testo originale, esso non ha soltanto il senso della sottolineatura di un concetto importante, ma anche quello di una appropriazione. Infatti solo dopo nove pagine di ulteriori elaborazioni, e dopo aver usato (*to simplify!*) la rappresentazione cubica degli ottetti, e subito prima di passare *from the chemical side of the theory to the physical one*, il nostro Autore chiama in causa Lewis, con un tono piuttosto notarile:

"The view that the electrons in a molecule are arranged in sets of eight forms the basis of the very interesting papers on chemical combination recently published by Professor Lewis and Mr. Langmuir, their view as to the origin of these sets differs from that given in this paper".¹⁴³

All'orecchio di uno storico una simile sottovalutazione del contributo di altri scienziati non stona in un articolo di 'ripresa', forse addirittura di 'conversione'. In una noterella posta in chiusura di questa sezione commenterò le distrazioni di Thomson come lettore, ora vorrei riportare ancora un brano, posto al termine dell'articolo del 1921, che colpisce subito per la crudezza del linguaggio:

"We know from experiments on positive rays that the chlorine atom when moving through a gas *sizes and retains* an electron *torn from* one of the molecules of the gas. In the positive rays the chlorine atoms are moving at high speed, and have therefore great energy; this enables them *to drag* the electrons they *grip out* of the molecules. If, however, they have less than a critical amount of energy they will not be able to *tear off* the electron; this will *grip* them, and the chlorine will become the *prisoner* of the molecule".¹⁴⁴

Qui un evento atomico-molecolare è descritto con un linguaggio degno dei drammi consumati nelle camere di tortura dell'Inquisizione (*torn from, grip out, tear off, prisoner*). Senza indulgere in analisi psicologiche si può dire che se Thomson alza ancora il tono di un discorso che già altre volte abbiamo visto ricco di metafore, è per il suo accanito impegno conoscitivo 'locale', concentrato sui problemi della reattività chimica. Più disteso è invece il linguaggio di quelle opere apparse nel 1923 che interessano la nostra ricerca.

Per quanto riguarda *The Electron in Chemistry*,¹⁴⁵ mi limito ad un paio di richiami. Il primo riguarda la presentazione del legame chimico, posta all'inizio del secondo capitolo, tutto dedicato alla "combinazione degli atomi per formare molecole". Thomson comincia con il caso più semplice, quello dell'unione di due atomi ciascuno contenente un elettrone; lo schema di forze attrattive e repulsive in gioco fra i due nuclei positivi e i due elettroni negativi è identico (anche nelle illustrazioni) a quello presentato sul *Philosophical Magazine* nel 1921, ed identica è anche la metafora adottata:

"Thus we may regard the electrons in the atom as acting like hooks by which one atom gets coupled up with another. As the atoms are held together by the attraction of the pair of electrons a, b, the presence of two electrons between the

atoms may be taken as the *physical interpretation* of what is called a bond by chemists. In this example, and in general, two electrons go to each bond".¹⁴⁶

La frase che ho evidenziato, e che esplicita l'impegno epistemologico di Thomson, era già stata usata nello stesso contesto di ricerca sul legame 'dei chimici' nelle conferenze del 1906, confluite poi nella *Corpuscular Theory*.¹⁴⁷ Tutto sommato c'è una certa incongruità di registro linguistico fra l'immagine montessoriana degli *hooks* e la dignità accademica della *physical interpretation*. Non mancano comunque in questo cospicuo lavoro di Thomson suggerimenti di grande rilievo, che nascevano indubbiamente dal duplice interesse dell'Autore, di interagire in profondità con la comunità dei chimici e di seguire di momento in momento il proprio o l'altrui modello atomico-molecolare, a seconda dell'oggetto specifico in questione. Nell' *Electron in Chemistry* il nostro fisico impiega in generale il modello dell'atomo cubico di Lewis (come in Fig. 8 (a)), ma in certi casi (come in Fig. 8 (b)), l'immaginazione dell'Autore si libera dagli schemi prefissati e propone soluzioni interessanti. La struttura elettronica della molecola dell'ossido di azoto NO, ripresa appunto in Fig. 8 (b), è presentata in questi termini:

"The molecule contains eleven electrons, if we take eight of these to form the outer layer we are left with three, these by taking up positions between the atoms of nitrogen and oxygen inside the outer layer may help to keep these atoms together."¹⁴⁸

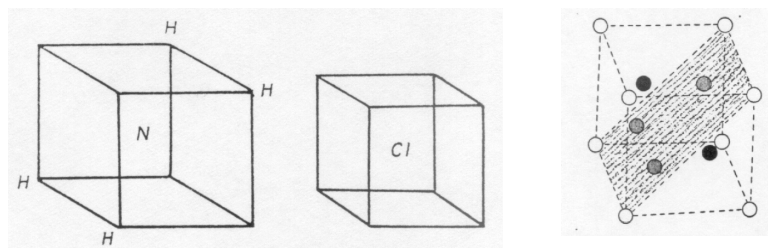


Fig. 8

Da sinistra a destra:

- (a) Struttura elettronica del cloruro d'ammonio, NH_4Cl . Thomson, 1923, Rif. 145, p. 37.
- (b) Struttura elettronica dell'ossido d'azoto, NO. Thomson, 1923, Rif. 145, p. 39.

Per i contemporanei lo scarto modellistico di Thomson doveva già essere evidente, dato che l'Autore 'racchiude' *due* nuclei atomici all'interno di un comune guscio di otto elettroni, più un trio di elettroni frapposti fra i nuclei. Per noi lo scarto è anche conoscitivo, perché Thomson ci descrive in termini statici ciò che dieci anni dopo, nel contesto della chimica quantistica diventerà un orbitale molecolare.

Siamo infine giunti all'ultimo lavoro di Thomson da prendere in considerazione nella presente ricerca, un articolo che sarà citatissimo nella letteratura chimica, e che aprirà un fertile settore di indagine sperimentale nel campo della determinazione dei momenti di dipolo molecolare. La nota, che apparve sul numero di settembre del *Philosophical Magazine*, consisteva essenzialmente in una discussione dettagliata dell'effetto sulle proprietà

molecolari della sostituzione di atomi di idrogeno con atomi o gruppi isoelettronici (F, Cl, Br, I, OH, NH₂, CH₃).¹⁴⁹ Si collocava quindi nel contesto dell'accesissima discussione che divideva in frazioni opposte i chimici organici britannici interessati alle teorie elettroniche. Nell'articolo leggiamo molti suggerimenti sulla polarizzazione dei legami organici (che si trovavano anche negli altri lavori nel campo), e ci troviamo di fronte ad un nuovo caso di 'orbitale molecolare': "We shall suppose [...] that the radicle OH consists of seven electrons arranged round the positive cores of atoms of hydrogen and oxygen".¹⁵⁰ Un rilievo notevole, anche per i contemporanei, ebbe l'uso costante di riferimenti ai momenti di dipolo, e, in particolare, l'ultima parte della nota, dove in meno di due paginette e con un semplice esercizio trigonometrico l'Autore avanzava l'ipotesi che vi fosse una proprietà additiva per i dipoli dovuti ai diversi sostituenti sull'anello benzenico. L'additività delle proprietà degli atomi o dei gruppi costituiva allora (come adesso) una roccaforte dell'epistemologia chimica, le cui fondamenta erano state costruite con infinita pazienza dai chimici della prima metà dell'Ottocento. Il *rebus* conoscitivo dell'additività non aveva una soluzione garantita: se l'additività era rispettata si potevano prevedere le proprietà di molecole ancora non note, o non ancora studiate da quel particolare punto di vista; se essa non era rispettata pienamente le 'deviazioni' potevano portare a deduzioni rilevanti sulla particolare costituzione molecolare in questione. Così, forse non a caso, l'ultimo contributo rilevante di Thomson sul legame chimico si pone in pieno nell'ambito dell'epistemologia chimica, ossia del modo di conoscere il mondo microscopico tipico dei chimici.

2.3.1 *Noterella su Thomson come lettore*

Abbiamo visto al termine della sezione 2.3 come Lewis si stupisse pubblicamente della mancata citazione da parte di Thomson (nel 1914) del lavoro sulle sostanze polari e non-polari che il chimico americano aveva dato alle stampe nel 1913. Forse Lewis si sarà anche stupito della 'riscoperta' di Thomson della coppia di elettroni nella formazione del legame, enfatizzata nel 1921, cinque anni dopo la proposta sul *Journal of the American Chemical Society*. In realtà, nella sua ottima biografia di Thomson, Heilbron ci dà un'immagine interessante del nostro fisico come lettore: "Thomson shows himself a master of the literature, not excluding the pertinent papers of the German experimentalists. He was to keep full abreast of the journals (from which he sometimes took ideas whose origin he later forgot) until World War I".¹⁵¹ Nel 1914 Thomson doveva essere particolarmente 'dimentico', perché nel suo fondamentale articolo sulle forze fra gli atomi e l'affinità chimica¹⁵² non solo non citò Lewis, ma in modo ancora più stupefacente tralasciò di citare Peter Debye, che nel 1912 aveva già sviluppata una *Dipoltheorie*, che aveva come punto di partenza il dato empirico della forte dipendenza della costante dielettrica dalla temperatura.¹⁵³ L'articolo del giovane Debye (aveva 27 anni) era stato inoltrato alla *Physikalische Zeitschrift* nel dicembre 1911, e pubblicato come pezzo di apertura del fascicolo del 1° febbraio 1912. L'importanza del contenuto, l'enfasi editoriale e il rilievo della rivista tedesca fanno ritenere molto improbabile che Thomson non abbia letto l'articolo di Debye, tanto più che proprio in quel periodo il nostro fisico era estremamente interessato al problema della mobilità dei corpuscoli, e 'vedeva' nella formazione delle molecole l'immobilizzazione dei corpuscoli e la conversione degli atomi da conduttori di elettricità a isolanti con bassa costante dielettrica.¹⁵⁴ Nella nota di Debye, ben evidenziata nella prima pagina, si poteva leggere questa affermazione: "All'interno degli isolanti non solo vi sono elettroni

vincolati elasticamente, ma si presentano anche dipoli finiti di momento elettrico costante".¹⁵⁵ Dopo tre pagine di sviluppi teorici, ed una tabella di momenti di dipolo, il fisico tedesco faceva una stima della distanza che poteva separare le cariche costituenti i dipoli, e concludeva l'articolo con queste parole: "vediamo così che un simile dipolo effettivamente può trovar posto all'interno di una molecola con ancora considerevole gioco (*Spielraum*)".¹⁵⁶ Anche qui è perfetta la pertinenza con quanto Thomson svilupperà nel 1913 nel volume sui *Rays of Positive Electricity*.¹⁵⁷

Debye non si dimenticò affatto dell'atteggiamento superficiale di Thomson, e quando pubblicò nel 1929 un volume sulle *Polare Molekeln* trovò il modo di raccontare l'intera vicenda, arricchita di un nuovo caso di smemoratezza del fisico inglese:

"Per giungere a chiarire la dipendenza dalla temperatura della polarizzabilità, furono introdotti per la prima volta da P.Debye i momenti elettrici permanenti, *Phys. Zeit.*, **13**, 97, 1912. Lì fu dedotta la formula [che ne permette il calcolo]. Qualche anno più tardi J.J.Thomson pubblicò un lavoro, *Phil. Mag.*, **28** (*sic*), 757, 1914, sullo stesso argomento e con il medesimo risultato; nelle sue lezioni tenute all'Istituto Franklin, *The electron in chemistry*, 1923, p. 42, trattò l'argomento ancora una volta, senza rinvio alla letteratura."¹⁵⁸

In ogni caso Debye non trascurò di citare a sua volta il lavoro di Thomson sulla composizione dei momenti di dipolo.¹⁵⁹

4. Considerazioni finali

Il divenire del pensiero di Thomson sulla 'combinazione chimica' è talmente ricco che conviene dividere i risultati della presente ricerca in tre sezioni, brevissime.

4.1 Thomson e i modelli

Nel corso della relazione abbiamo incontrato diversi tipi di modello impiegati da Thomson. Per comodità espositiva possiamo dividerli un po' rozzamente in modelli materiali e in modelli fisico-matematici. Fra i primi vanno ricordati innanzi tutto i magnetini di Mayer. Essi sono citati fin dal 1883, e sono onnipresenti fino alla conferenza del marzo 1905 alla Royal Institution; è evidente la funzione organizzatrice di questa esperienza, non solo sui magnetini nella bacinella ma anche dei pensieri nella testa di Thomson. Non sono da dimenticare gli aghi da bussola chiamati in causa per 'dimostrare' la diversa mobilità dei corpuscoli negli atomi e nelle molecole, ma molto più significativi sono i modelli materiali di legame chimico proposti con i sistemi di elettromagneti nel 1905 e con le ampole nel 1907. Qui risalta non solo l'ingegnosità dimostrativa e sperimentale del nostro Autore, ma anche la sua flessibilità conoscitiva, in quanto i due modelli argomentano modelli opposti di legame chimico fra atomi eguali: senza trasferimento di carica nel primo caso (1905) e con trasferimento di carica nel secondo (1907).

Per quanto riguarda i modelli fisico-matematici si coglie un andamento interessante. Di due tipi di atomi proposti da Thomson ho parlato anche nella presente relazione: gli atomi vortice del 1883 e gli atomi a sfera positiva e moltitudine di corpuscoli ruotanti del 1904; si deve però tener anche presente il modello del 1913,¹⁶⁰ in cui Thomson introduce delle leggi della forza *ad hoc*, una forza repulsiva radiale, dipendente da r^{-3} , ed una forza attrattiva, limitata nello spazio ai tubi di forza, e dipendente da r^{-2} . Se si considera l'attività scientifica di Thomson nel suo complesso non sfugge la presenza di due processi paralleli nel tempo: quanto più il nostro fisico si inoltra nello studio sperimentale dei

fenomeni atomico-molecolari, tanto più i modelli fisico-matematici vanno perdendo di generalità.

4.2 Corpuscoli, elettroni, legame chimico

Prima i corpuscoli e poi gli elettroni 'funzionano' nel legame chimico essenzialmente attraverso un trasferimento di carica. Il modello più evoluto usa come componente fondamentale il *tubo di forza* che parte da una carica negativa, trasferita su un atomo diverso da quello iniziale, e riconduce all'atomo di partenza in quanto rimane *ancorato* ad esso. Thomson rimarrà attratto da questo modello anche nel 1921, quando gli elettroni in gioco nel legame diventeranno due, e il nostro Autore si andrà adeguando al modello di atomo cubico proposto da Lewis.

La permanenza del tubo di forza elettrostatica come tratto essenziale del modello di legame chimico dura ben trenta anni, dal 1893 al 1923, ed è dovuta indubbiamente al valore ontologizzante che ripetutamente lo stesso Thomson attribuisce ai tubi di Faraday. Essi erano *real physical quantities*.

4.3 L'interesse di Thomson per la chimica

Come accennavo nell'introduzione a questa relazione il grande interesse di Thomson per la chimica spicca nell'ambito dell'*élite* di fisici inglesi di cui sto indagando il 'pensiero chimico'. I nomi più rilevanti di questa *élite* costituiscono una costellazione che ha letteralmente abbagliato gli storici della fisica: William Thomson (1824-1907), James Clerk Maxwell (1831-1879), Joseph John Thomson (1856-1940), Ernest Rutherford (1871-1937). Mi sono permesso di richiamare il mio particolare programma di ricerca perché, pur essendo giunto appena a metà del percorso, offre già la possibilità di collocare - almeno per differenza - il contributo di J.J.Thomson nel contesto scientifico più immediato, quello della comunità di appartenenza. Maxwell ostentatamente ignorava i risultati conoscitivi della chimica a lui contemporanea; in alcuni scritti Kelvin si avvicinò all'invettiva contro i chimici, e comunque riteneva un fatto disgraziato la selvaggia moltitudine di sostanze e di fenomeni presentata dalla chimica. Il nostro Autore è di una generazione successiva a quella di Kelvin e Maxwell, e viveva una situazione conoscitiva molto diversa dalla loro. A livello personale mancava di quella cultura classica che Kelvin e Maxwell ponevano con orgoglio alla base della loro *liberal education*. Quindi Thomson 'soffriva' di un deficit di quella *liberal education* che secondo l'insegnamento di Whewell riteneva la chimica più adatta ad artigiani e commercianti, che a gentiluomini. A livello di comunità scientifica Thomson iniziò il suo lavoro al Cavendish Laboratori in un periodo in cui il prestigio della chimica cresceva vertiginosamente, sia per i successi teorici nell'interpretazione del mondo atomico-molecolare (valenza, legame, struttura; sistema periodico), sia per gli imponenti risultati industriali. Era quindi molto più 'facile' per un fisico della generazione di Thomson lavorare a livello teorico con uno sguardo attento al confine fra fisica e chimica. Per quanto riguarda i quindici anni che dividevano Rutherford da Thomson, possiamo ritenerli maggiormente in grado di separare l'allievo dal maestro di quanto potessero fare i venticinque che dividevano lo stesso Thomson da Maxwell. L'incredibile, nuova fenomenologia degli anni 1890, fu affrontata da Rutherford con un piglio sperimentale che non poteva dispiacere a Thomson, ma anche con una certa indifferenza nei confronti degli aspetti fisico-matematici della professione, così preminenti in Kelvin, Maxwell e Thomson.

Dal punto di vista della storia della fisica come disciplina, del parallelo sviluppo della chimica, e del mutare delle gerarchie disciplinari Thomson appare come uno scienziato di transizione, non solo temporale, fra un Ottocento filosofico e fisico-matematico e un primo Novecento fenomenologico e sperimentale. Dal punto di vista della personalità scientifica e della biografia del nostro fisico, e in relazione più stretta con i suoi interessi 'chimici' possiamo mettere in evidenza anche altri fattori. Thomson era certamente attratto dal carattere modellistico ed euristico delle principali teorie chimiche, prima fra tutte quella della struttura molecolare. Anche quell'estrema ricchezza di dati sperimentali chimici, non riconducibili ad un'unica causa 'profonda', quella selva che orripilava Kelvin, si poneva di fronte a Thomson in modo diverso: un territorio vasto e fertile su cui saggiare l'efficacia di modelli costruiti *ad hoc*.

Infine non si può dimenticare un aspetto strettamente biografico. Il crescente allontanamento personale di Thomson dal *main stream* della fisica, già evidente al secondo Convegno Solvay del 1913, fu affiancato da un altrettanto crescente interessamento della comunità dei chimici nei confronti dei suoi modelli atomico-molecolari. Forse è meglio essere 'male accompagnati' - dai chimici - che essere 'soli' - tra i fisici.

NOTE

¹ Dipartimento di Chimica Generale ed Organica Applicata Università di Torino lcerruti@ch.unito.it

² L.Cerruti, "Ricognizione sui confini: chimica e fisica nel *Sunto* di Cannizzaro", *Atti del III Congresso Nazionale di Storia della Fisica*, Palermo, 1982, pp. 109-116; Id., "La ricezione della teoria atomico-molecolare di Cannizzaro negli anni 1860", *Atti del IV Congresso Nazionale di Storia della Fisica*, Milano: CLUED, 1984, pp. 107-112.

³ (a) L.Cerruti, "Il sistema e i modelli: l'atomo fra chimica e fisica (1871-1916)", in: G.Michelon (a cura di), *La formazione scientifica nella scuola media superiore*, Venezia: Facoltà di chimica industriale, 1988, pp. 110-156; (b) Id., "Mondi corpuscolari e non. Fisica e chimica a confronto", *Quaderni Pristem*, n. 5, pp. 1- 41 (1994); (c) Id., "The Mole, Amedeo Avogadro and Others", *Metrologia*, **31**, 159-166 (1994); (d) Id., "Atomi, elementi chimici, etere ponderabile. Modelli ed esperimenti di fine Ottocento", in: P.Tucci (a cura di), *Atti del XVI Congresso di Storia della Fisica e dell'Astronomia*, Como: Celebrazioni Voltiane, 1997, pp. 267-297.

⁴ 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.

⁵ Un primo contributo è stato dato in: L.Cerruti, "Physics, a dance of molecules. Teologia della natura e gerarchie disciplinari nella fisica molecolare di Maxwell", in: P.Tucci (a cura di), *Atti del XVII Congresso di Storia della Fisica e dell'Astronomia*, Como: Celebrazioni Voltiane, s.d. (ma 1998), pp. 117-150.

⁶ L.Cerruti, "A reasonable theory of chemical combination. Intenzioni, pratiche e proposte di J.J.Thomson, 1910-1923", in: P.Tucci (a cura di), *Atti del XVIII Congresso di Storia della Fisica e dell'Astronomia*, Como: Celebrazioni Voltiane, 1999, pp. 109-133.

⁷ J.J.Thomson, *A Treatise on the Motion of Vortex Rings*, London: Macmillan, 1883.

⁸ 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).

⁹ Le prime tre note di Louis de Broglie furono pubblicate sui *Comptes Rendus* nell'autunno del 1923, e la sua tesi di dottorato, destinata a diventare celebre, fu discussa alla Sorbona il 25 novembre 1924; cfr. G.Tagliaferri, *Storia della fisica quantistica, dalle origini alla meccanica ondulatoria*, Milano: Angeli, 1985, pp. 286-287.

¹⁰ J.L.Heilbron, "Thomson, Joseph John", *Dictionary of Scientific Biography*, vol. XVII, New York: Scribner, 1976, pp. 362-372.

¹¹ R.H.Silliman, "William Thomson: Smoke Rings and Nineteenth-Century Atomism", *Isis*, **54**, pp. 461-474 (1963).

¹² In effetti mi pare probabile che l'impegno ontologico di W.Thomson sull'atomo vortice vada ben oltre il semplice uso modellistico, ma questo punto andrebbe approfondito nel contesto più ampio dell'atteggiamento nei confronti

della chimica di questo scienziato, così rappresentativo dell'epoca e della fisica inglese.

¹³ Cit. da Rif. 11, p. 470.

¹⁴ Nella presente relazione, in generale, manterrò in generale le numerose citazioni nella lingua originale, per motivi analoghi a quelli esposti in Rif. 5.

¹⁵ Cit. da: S.P.Thompson, *The Life of William Thomson, Baron Kelvin of Largs*, London: Macmillan, 1910, vol II, p. 1031.

¹⁶ Cit. da Rif. 10, p. 362.

¹⁷ J.J.Thomson, *A Treatise on the Motion of Vortex Rings*, London: Macmillan, 1883.

¹⁸ Nella prima pagina dell'introduzione Thomson precisa: "a sketch of a vortex atom theory of chemical action"; ib. p. ix. La frase viene ripresa in una forma significativamente modificata nel § 1 del testo: "a sketch of a vortex theory of chemical combination", ib., p. 2.

¹⁹ Ib., pagina non numerata, corsivo aggiunto.

²⁰ Ib., pp. 114-124.

²¹ Ib., p. 1; per un'analisi della posizione di Maxwell sull'immutabilità delle molecole rinvio al Rif. 14.

²² Ib., p. 114.

²³ Ricordo che in un fluido idrodinamicamente perfetto la forza di un vortice è la stessa in ogni punto del vortice, ed è data dal prodotto della vorticità (il rotore della velocità) per la sezione trasversale.

²⁴ Rif. 17, p. 108.

²⁵ Ib., pp. 118-119.

²⁶ Ib., p. 119; c'è da chiedersi come una simile molecola potesse essere *indestructible and indivisible*.

²⁷ Ib., p. 120.

²⁸ Loc. cit.

²⁹ Per un'analisi dettagliata delle procedure conoscitive utilizzate dai chimici organici negli anni 1870-1880 si potrebbe consultare: L.Cerruti, "Chimica e cultura chimica ai tempi di A.Sobrero. Un caso esemplare: sintesi e struttura dell'indaco", in: *Atti Conv. A.Sobrero. Acc. Sci. Torino*, 1989, pp. 39-71.

³⁰ Rif. 17, p. 122. Ho sottolineato la sicurezza di Thomson mettendo in corsivo *only*.

³¹ Ib., p. 124.

³² Ib., p. 123.

³³ J.J.Thomson, *Notes on Recent Researches in Electricity and Magnetism, Intended as a Sequel to Professor Clerk-Maxwell's Treatise on Electricity and Magnetism*, Oxford: Clarendon, 1893, p. 3. È mia la sottolineatura di *real physical quantities*.

³⁴ Ib., p. 4.

³⁵ Ib., p. 5.

³⁶ Loc. cit.

³⁷ H.Helmholtz, "On the Modern Development of Faraday's Conception of Electricity", *J.Chem.Soc.*, **39**, pp. 277-304 (1881), alla p. 290.

³⁸ W.Nernst, *Theoretische Chemie von Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik*, Stuttgart: Enke, 1898, p. 347; enfasi nel testo originale.

³⁹ Loc. cit.

⁴⁰ Rif. 9, p. 91.

⁴¹ R.Abegg, G.Bodländer, "Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik", *Z.anorg.Chem.*, **20**, pp. 453-499 (1899), p. 454; qui i due Autori citano il Rif. 38.

⁴² Ib., p. 496.

⁴³ R.Abegg, "Die Valenz und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen", *Z.anorg.Chem.*, **39**, pp. 330-380 (1904); p. 349.

⁴⁴ Ib., pp. 343-344.

⁴⁵ Ib. pp. 346-347.

⁴⁶ Due di queste pagine sono occupate da una lunga citazione di Halmholtz, tratta dalla recente (1903) pubblicazione di suoi inediti.

⁴⁷ È evidente la chiusura del mondo culturale in cui si muove Abegg; anche quando fa riferimento ai *Kathodenstrahlen* cita lavori di Kaufmann (1901) e W.Wien (1902), ma non Thomson. La teoria elettronica del legame chimico dovuta a Stark è ben descritta in: G.V.Bykov, "Historical Sketch of the Electron Theories of Organic Chemistry", *Chymia*, **10**, pp. 199-253 (1965).

⁴⁸ J.J.Thomson, "Cathode Rays", *Phil. Mag.*, (5) **44**, pp. 293-316 (1897).

⁴⁹ Ib., p. 311.

⁵⁰ Ib., p. 312.

⁵¹ Ib., p. 313.

⁵² Rif. 17, p. 107.

⁵³ J.J.Thomson, "On the Masses of the Ions in Gases at Low Pressures", *Phil. Mag.*, (5) **48**, pp. 547-567 (1899), alla p. 566.

⁵⁴ J.J.Thomson, *Electricity and Matter*, New York: Scribner, 1904; la prefazione è datata agosto 1903.

⁵⁵ Rif. 6.

⁵⁶ J.J.Thomson, *Elettricità e materia*, Milano: Hoepli, 1905. Il volumetto apparve nella collana dei Manuali Hoepli, così rilevante nella storia della cultura tecnico-scientifica italiana. In questo caso il curatore e l'editore esagerarono nell'italianizzare l'opera. Sulla costa del libro compare solo il nome di Faè. Sulla copertina il lettore coglie subito come autore un "Dott. Giuseppe Faè", e solo dopo il titolo legge "Dall'Inglese di J.J.Thomson. Con aggiunte"; le cose vanno un po' meglio nel frontespizio all'interno, dove Thomson diventa l'autore e Faè il traduttore. Faè insegnava al liceo Parini di Milano ed era libero docente di fisica sperimentale.

⁵⁷ Ib., p. 16.

⁵⁸ Ib., p. 146.

⁵⁹ Ib., pp. 146-147.

⁶⁰ Ib., p. 106.

⁶¹ Ib., p. 115.

⁶² Ib., p. 125, e seguenti.

⁶³ Ib., p. 149, e seguenti.

⁶⁴ J.J.Thomson, "On the Structure of the Atom", *Phil. Mag.*, (6) 7, 237-265 (1904).

⁶⁵ Ci si può ancora riferire a: N.Robotti, *I primi modelli dell'atomo, dall'elettrone all'atomo di Bohr*, Torino: Loescher, 1978, cap. III. Per una analisi critica dell'interpretazione del sistema periodico data da Thomson nel suo saggio del 1904 si veda il mio Rif. 3 (a).

⁶⁶ Rif. 64, p. 263.

⁶⁷ J.J.Thomson, "The Structure of the Atom", in: The Royal Institution, *Physical Sciences*, vol. 6, Elsevier, 1970, pp. 135-149, alla p. 136.

⁶⁸ Ib., p. 141.

⁶⁹ Ib., p. 142.

⁷⁰ Ib., p. 144.

⁷¹ Ib., pp. 146-147.

⁷² Ib., p. 148; dal contesto si comprende che le forze di tipo E sono forze elettrostatiche, e quelle di tipo M sono di tipo magnetico, nel testo però non sono esplicitate come tali.

⁷³ Ib., pp. 148-149; forse in questa 'scoperta' Thomson era stato aiutato dall'Epino di Kelvin.

⁷⁴ Ib., p. 147.

⁷⁵ P.F.Dahl, *Flash of the Cathode Rays. A History of J.J.Thomson's Electron*, Bristol: Institute of Physics Publishing, 1997, p. 265.

⁷⁶ J.J.Thomson, *The Corpuscular Theory of Matter*, London: Costable, 1907.

⁷⁷ Le configurazioni dei corpuscoli secondo il modello del 1904 sono ora pubblicate in una grande tavola che li conteggia e dispone fino 100 (ib., pp. 109-110; il modello dei magnetini di Mayer viene arricchito di varianti dovute a R.W.Wood e a un certo Dr. Monckman (ib., pp. 111-112). Sull'uso dei tubi di forza (ib., pp. 138-139) tornerò fra poco.

⁷⁸ Subito prima di iniziare questa sua inedita argomentazione Thomson si raccorda con il pensiero chimico 'disciplinare' citando positivamente i lavori di Abegg. Tuttavia, a quanto appare dalla lettura del testo, Thomson riscoprì per i fatti suoi la regola che la somma delle valenze elettropositive e elettronegative è pari a otto, ib. p. 117; il richiamo ad Abegg non si riferisce a questa regola ma alla differenziazione fra i due tipi di valenze; ib., p. 118. Si tenga anche conto che quando Thomson accettava le conclusioni di Abegg si era ormai convinto della 'parsimonia' necessaria nel conteggio dei corpuscoli interni agli atomi, cfr. J.J.Thomson, "On the Number of Corpuscles in an Atom", *Phil. Mag.*, (6) 11, 769-781 (1906).

⁷⁹ Rif. 76, pp. 119-120.

⁸⁰ Ib., 122.

⁸¹ Loc. cit.

⁸² Rif. 76, pp. 128-129.

⁸³ Ib., p. 130.

⁸⁴ Ib., pp. 133-134.

⁸⁵ Ib., p. 138. Il mio primo corsivo intende sottolineare l'impegno ontologico di Thomson nei confronti dei tubi di Faraday; il secondo evidenzia l'impegno epistemologico, che si ritroverà immutato negli anni (*vide infra*, al testo corrispondente al Rif. 147).

⁸⁶ A p. 137 discute la costante dielettrica dei liquidi; a p. 164 e seguenti, proprio al termine del volume valuta la dimensione della sfera di elettrificazione positiva degli atomi a partire dalle misure di indice di rifrazione.

⁸⁷ A questo proposito il resoconto storiografico di riferimento rimane: A.N.Stranges, *Electrons and Valence. Developments of the Theory, 1900-1925*, College Station: Texas A&M UP, 1984.

⁸⁸ Il contesto centrifugo di un testo consiste di tutti i testi successivi in cui esso viene citato. Si tratta di un criterio stringente dal punto visto linguistico, che cerca di 'tagliar corto' con la genericità di discorsi basati sull' 'influenza' di un testo o di un Autore. Su questo si potrebbe vedere: L.Cerruti, "Le parole / preferiscono il sonno. Analisi linguistica e pratica storiografica", *Rend. Acc. Naz. Sci.* (5) **16** 333-360 (1992).

⁸⁹ K.G.Falk, J.M.Nelson, "The Electron Conception of Valence", *J.Am.Chem.Soc.*, **32**, pp. 1637-1654 (1910).

⁹⁰ *Ib.*, p. 1638; il testo di Thomson citato è quello del Rif. 85.

⁹¹ *Ib.*, p. 1639.

⁹² *Ib.*, p. 1641; si può notare che la fedeltà dei due Autori americani all'elaborazione del fisico inglese include l'uso del termine *corpuscle*, anche se il titolo dell'articolo parla di *electron*.

⁹³ H.S.Fry, "A Critical Survey of Some Recent Applications of the Electron Conception of Valence", *J.Am.Chem.Soc.*, **34**, pp. 664-673 (1912), p. 664. Il testo di Thomson citato da Fry è *Electricity and Matter*; il nome del fisico inglese è *misspelled* anche a p. 665. Si noti che il chimico americano è incerto se usare *corpuscles* o *electrons*.

⁹⁴ *Ib.*, p. 670. Falk aveva conteggiato le quattro possibilità dei tre legami 'liberi' del gruppo $\int \text{C.CO}_2\text{H}$; gli isomeri possibili raddoppiano quando Fry distingue due altre possibilità: $\int \text{C}\equiv\text{CO}_2\text{H}$ e $\int \text{C}^{\cdot\cdot}\text{CO}_2\text{H}$. Operazioni di questo tipo, sommate all'impossibilità di isolare sperimentalmente gli elettromeri, fecero cadere nel discredito questa parte (accessoria) della teoria elettronica della valenza.

⁹⁵ W.C.Bray, G.E.K.Branch, "Valence and Tautomerism", *J.Am.Chem.Soc.*, **35**, pp. 1440-1447 (1913).

⁹⁶ G.N.Lewis, "Valence and Tautomerism", *J.Am.Chem.Soc.*, **35**, pp. 1448-1455 (1913), p. 1448.

⁹⁷ *Ib.*, p. 1449.

⁹⁸ Ho descritto le vicende iniziali della chimica fisica organica, alle quali contribuì notevolmente lo stesso Thomson, in: L.Cerruti, "Free Electrons. Lo sviluppo della chimica organica fisica, 1900-1940", relazione tenuta all' VIII° Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica, Arezzo, 28-30 ottobre 1999; in corso di stampa.

⁹⁹ In *Elettricità e materia* si assiste ad un vero trionfo dell'etere; Rif. 56, pp. 56-57.

¹⁰⁰ Fu da questo laboratorio, ad esempio, che A.W.Hull pubblicò il metodo degli spettri di polvere con i raggi X nel 1917, indipendentemente dal lavoro di Debye e Scherrer; cfr. M.Davies, "Peter J.W. Debye (1884-1966)", *J.Chem.Ed.*, **45**, pp. 467-473 (1968); alla p. 469.

¹⁰¹ Arsem era stato un allievo di Bray al MIT, prima che questi raggiungesse Lewis in California. Sul modello di Arsem, e più in generale sul percorso che

condusse Lewis al suo modello del 1916, si veda: 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).

¹⁰² W.C.Arsem, "A Theory of valency and Molecular Structure", *J.Am.Chem.Soc.*, **36**, pp. 1655-1675 (1914), alle pp. 1657-1658. Arsem cita anche (e soltanto sotto l'aspetto critico) il contributo di Lewis (Rif. 96), ed attacca sia le posizioni di Falk e Nelson, sia quelle di Bray e Branch.

¹⁰³ *Ib.*, p. 1674. Qui Arsem si riferisce al valore della carica pubblicato da Millikan sulla *Physical Review* nel 1913, e al valore della massa dato da Thomson nella seconda edizione di *Conduction of Electricity through Gases*.

¹⁰⁴ G.N.Lewis, "The Atom and the Molecule", *J.Am.Chem.Soc.*, **38**, pp. 762-785 (1916). Da anni ho nei cassetti un'analisi epistemologica dettagliata di questo testo, di autentica rilevanza storica. Ne ho pubblicato una parte in Rif. 98.

¹⁰⁵ La multilinearità della storia (*res gestae*) mi ha costretto ad alterare l'ordine cronologico della narrazione (*rerum gestarum*). Noi abbiamo 'lasciato' Thomson nel 1907; qui incontriamo un Lewis che ha già letto un suo saggio del 1914 Si veda oltre, al Rif. 122.

¹⁰⁶ Rif. 104, p. 762.

¹⁰⁷ *Ib.*, p. 767.

¹⁰⁸ *Ib.*, pp. 768-774.

¹⁰⁹ *Ib.*, p. 775.

¹¹⁰ *Ib.*, pp. 776-777; corsivo aggiunto.

¹¹¹ Loc. cit.

¹¹² *Ib.*, p. 780; ho aggiunto il maiuscolo.

¹¹³ Loc. cit., corsivo di Lewis; maiuscolo mio.

¹¹⁴ Rif. 104, p. 779; corsivo di Lewis.

¹¹⁵ Dato che ho già indagato in Rif. 6 l'interazione fra la pratica sperimentale dei raggi positivi e il pensiero chimico di Thomson; in questa relazione mi limiterò strettamente all'elaborazione dei modelli di legame chimico, lasciando in ombra il contesto di laboratorio.

¹¹⁶ J.J.Thomson, "A New Method of Chemical Analysis", in: The Royal Institution, *Physical Sciences*, vol. 7, Elsevier, 1970, pp. 184-194; cit. alla p. 193.

¹¹⁷ *Ib.*, p. 194.

¹¹⁸ J.J.Thomson, *Rays of Positive Electricity and Their Application to Chemical Analysis*, London: Longmans, 1913, pp. 43-44. Qui l'esperimento viene leggermente 'nobilitato', proponendo l'uso di "small compass needles with agate caps".

¹¹⁹ In Rif. 6 ho sottolineato che ci vorranno venti anni prima della ripresa (nell'industria petrolifera) delle tecniche pionieristiche di Thomson.

¹²⁰ Rif. 118, p. 63; tutta la frase è in corsivo nel testo originale.

¹²¹ *Ib.*, p. 66.

¹²² J.J.Thomson, "The Forces between Atoms and Chemical Affinity", *Phil. Mag.*, (6) **27**, 757-789 (1914).

¹²³ Rif. 6.

¹²⁴ È qui che Lewis si sarebbe aspettato un richiamo al suo lavoro pubblicato sul *Journal of the American Chemical Society* nel 1913; vedremo fra poco che anche Debye si sarebbe aspettata una analoga citazione.

¹²⁵ Rif. 122, p. 761.

¹²⁶ Ib., p. 764; Thomson utilizza esclusivamente i dati pubblicati da K.Baedecker nel 1901 (ib., p. 762). In realtà molti altri dati erano stati pubblicati dai fisici e dai chimico-fisici tedeschi, fra cui R.Abegg (cfr. la bibliografia nel Rif. 153).

¹²⁷ Ib., pp. 766-767; Thomson accenna anche alla composizione dei momenti di diversi radicali presenti nella stessa molecola, un punto questo che sarà proficuamente sviluppato nel 1923 (cfr. Rif. 149).

¹²⁸ Ib., pp. 769-770.

¹²⁹ Si può consultare una discussione a livello epistemologico della funzione dei solventi all'interno delle procedure conoscitive dei chimici in: L.Cerruti, "Chemicals as Instruments. A Language Game", *Hyle*, **4**, pp. 39-61 (1998).

¹³⁰ Faccio un solo esempio, che mi ha particolarmente colpito per la fenomenologia chiamata in causa, la deliquescenza dei sali. Mentre tratta l'effetto dei volumi atomici sulla formazione di complessi molecolari Thomson scrive: "lithium would be more likely to form molecular compounds than caesium. The fact that of the chlorides of the alkali metals lithium chloride is the most deliquescent, may be an example of this effect"; Rif. 122, p. 777.

¹³¹ Ib., p. 781.

¹³² Ib., p. 782.

¹³³ Ib., p. 783.

¹³⁴ Il lettore può tornare al Rif. 58.

¹³⁵ Rif. 122, p. 783.

¹³⁶ Composti del tipo AgCl_n avrebbero presentato catene di atomi di cloro. Fin dal 1893 Alfred Werner aveva dimostrato che esse erano 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.

¹³⁷ Rif. 122, p. 784.

¹³⁸ Rinvio ancora al Rif. 98.

¹³⁹ J.J.Thomson, "On the Structure of the Molecules and Chemical Combination", *Phil. Mag.*, (6) **41**, 510-544 (1921).

¹⁴⁰ Ib., p. 515; si tratta di un poliedro con due facce quadrate e otto facce triangolari, ottenuto con un movimento relativo di 45° di una coppia di facce opposte di un cubo.

¹⁴¹ Ib., p. 531.

¹⁴² Ib., p. 527.

¹⁴³ Ib., p. 536.

¹⁴⁴ Ib., p. 543.

¹⁴⁵ J.J.Thomson, *The Electron in Chemistry, Being Five Lectures Delivered at the Franklin Institute, Philadelphia*, London: Chapman & Hall, 1923; di questa opera di 140 pagine ho parlato nel già più volte citato Rif. 6. Forse meriterebbe un'analisi più attenta, che comunque richiederebbe un lavoro a parte.

¹⁴⁶ Ib., 28-29.

¹⁴⁷ Si veda al Rif. 85.

¹⁴⁸ Rif. 145, pp. 39-40.

¹⁴⁹ Rif. 8.

¹⁵⁰ Ib., p. 499. Mi si perdoni l'anacronismo, che trovo irresistibile.

¹⁵¹ J.L.Heilbron, "Thomson, Joseph John", *Dictionary of Scientific Biography*, vol. XVII, New York: Scribner, 1976, pp. 362-372; alla p. 364.

¹⁵² Rif. 122.

¹⁵³ P. Debye, "Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren", *Phys. Zeit.*, **13**, pp. 97-100 (1912).

¹⁵⁴ Si veda al Rif. 117.

¹⁵⁵ Rif. 153, p. 97.

¹⁵⁶ Ib., p.100.

¹⁵⁷ Si veda al Rif. 121.

¹⁵⁸ P.Debye, *Polare Molekeln*, Leipzig: Hirzel, 1929, p. 27. Preso dall'ansia della precisazione Debye sbagliò il numeno del volume del *Philosophical Magazine*, che era il 27 e non il 28.

¹⁵⁹ Ib., p. 61.

¹⁶⁰ J.J.Thomson, "On the Structure of the Atom", *Phil. Mag.*, (6) **26**, 792-799 (1913).