



Eugenio Torracca

Gruppo Nazionale Fondamenti e Storia della Chimica
etorracca@os.uniroma3.it

MACROMOLECOLE O MICELLE?

In questo articolo sono tratteggiate le vicende che caratterizzarono la disputa scientifica tra Staudinger e i suoi allievi e il resto della comunità dei chimici tra il 1920 e il 1935 circa. La sua idea di macromolecola si contrapponeva a quella di aggregati micellari sostenuta dagli avversari. Le sue argomentazioni si basavano sulla convergenza dei dati sperimentali provenienti da misure di tipo fisico e comportamenti chimici.



I colloidi e le micelle

I concetti di polimero, polimerizzazione e colloidi vennero messi a punto nel XIX secolo. Il termine polimero venne coniato da Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) nel 1832 per distinguerlo da quello di isomero. Come in questo caso, si trattava di sostanze con la medesima composizione percentuale, ma nei polimeri si aveva un

Se l'obiettivo dei nostri corsi universitari è quello di preparare chimici che siano in grado di svolgere attività professionali non appena completato il ciclo di studi, è giusto cominciare da quanto oggi sappiamo, a partire dalla definizione di macromolecola come "una molecola di elevata massa molecolare, la cui struttura consiste nella ripetizione multipla di unità derivate, effettivamente o concettualmente, da molecole di bassa massa molecolare relativa"^a. Se però si cerca di indagare sull'origine del concetto da un punto di vista storico, ci si trova di fronte a una disputa che durò una quindicina di anni, dal 1920 al 1935 circa e che coinvolse i più famosi chimici dell'epoca e i loro allievi. Collocare un concetto in un contesto storico ci obbliga ad assumere un atteggiamento scomodo, in cui è come se non sapessimo come stanno le cose e ci dovessimo chiedere continuamente: come è stato stabilito che questa interpretazione dei dati era corretta? Quali sono stati gli argomenti a favore e contro tale idea? In questo articolo cercherò di rispondere a queste domande, anche se in maniera parziale e sommaria, tratteggiando la complessa vicenda che aprì un campo del tutto nuovo nella Chimica Organica, facendo assumere a tutti i chimici - e non solo - un punto di vista inedito sulla costituzione della materia.

diverso numero di atomi (citava il caso dell'etilene contro l'isobutilene, scoperto da Faraday nel condensato del gas di petrolio) [1].

Thomas Graham (1805-1869) nel 1861 scrisse un articolo sulle applicazioni analitiche della diffusione nei liquidi rilevando come la proprietà delle sostanze disciolte di diffondere con velocità diverse fosse un possibile modo per separarle [2]. Accanto alle sostanze ordinarie che diffondevano in tempi relativamente brevi, c'era però una classe di sostanze la cui mobilità era praticamente nulla e che non erano cristallizzabili. Graham citava l'acido silicico idrato, l'allumina idrata, tra le sostanze inorganiche; l'amido, la destrina, le gomme, il caramello, i tannini, l'albumina e la gelatina, tra quelle organiche. Questi materiali diventavano gelatinosi assorbendo acqua e non si trovavano in una condizione di equilibrio, come i cristalli, ma si evolvevano sia con il tempo che per l'intervento di fattori esterni. Graham propose di distinguere tra queste due classi chiamando cristalloboidi quelle della prima e colloidi quelle della seconda, riconducendo le differenze a una "diversa costituzione molecolare". Il comportamento descritto da Graham di rigonfiarsi in presenza di acqua era stato assunto da Karl Wilhelm von Nägeli (1817-1891) come prova dell'esistenza di interstizi all'interno dei colloidi

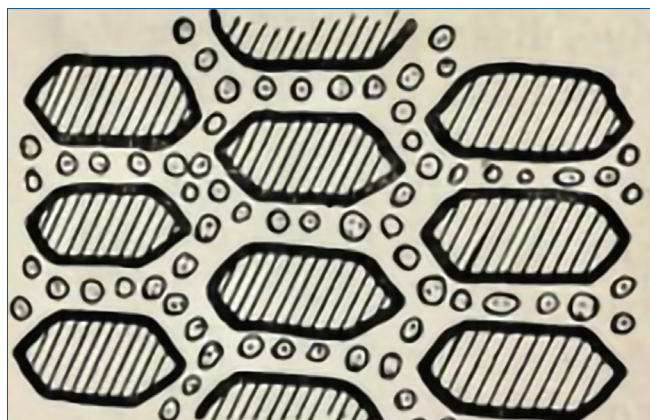


Fig. 1 - Rappresentazione di micelle secondo Nägeli [4]

[3]. Questo fatto era compatibile con l'idea di una struttura fatta da tanti piccoli pezzi, che Nägeli, a partire dal 1877, denominò *micelle* (da mica, briciola; diminutivo, *micella*) [4] (Fig. 1).

Queste idee di Nägeli sulla costituzione dell'amido vennero riprese da una gran parte dei chimici nei primi anni del Novecento per spiegare la costituzione dei colloidi in generale. L'idea era che fossero costituiti da aggregati formati da molecole semplici tenute insieme da un'interazione di tipo fisico. Il fatto che i saponi - si sapeva che erano costituiti da molecole relativamente piccole - in acqua mostravano il comportamento tipico dei colloidi formando aggregati o micelle, avvalorava questa ipotesi. Vediamo quali erano le caratteristiche della teoria degli aggregati, facendo riferimento alle idee circolanti nei primi anni del Novecento sulla gomma.

Era stato stabilito che la formula minima dovesse essere C_5H_8 e a questa unità costitutiva venne dato il nome di isoprene. Carl Dietrich Harries (1866-1923), con il suo metodo di ozonolisi [5] aveva stabilito che l'isoprene doveva essere arrangiato in una molecola ciclica (Fig. 2).

Le valenze parziali, indicate con il tratteggio in corrispondenza dei doppi legami, erano responsabili dell'aggregazione di queste unità in particelle col-

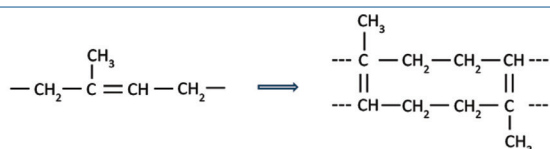


Fig. 2 - L'unità costitutiva degli aggregati colloidali della gomma, formata da due termini C_5H_8

loidali. Analoghe molecole cicliche (cinque unità $C_6H_{10}O_5$) erano state proposte come costituenti della cellulosa. Questi aggregati, utilizzando il termine coniato da Nägeli, erano anche denominati *micelle* e la teoria veniva spesso indicata come 'teoria micellare'.

Per capire meglio cosa intendessero i chimici dell'epoca con 'valenze parziali', conviene fare una breve digressione.

Johannes Thiele (1865-1918) alla fine degli anni Novanta dell'Ottocento aveva introdotto l'idea di valenze parziali per spiegare una serie di problemi relativi al doppio legame in situazioni come quella del benzene o dei doppi legami coniugati. Thiele si rifaceva alle misure termochimiche di Julius Thomsen (1826-1909) che avevano chiarito come l'energia di un legame doppio non fosse due volte quella di un legame semplice^b, per sostenere l'idea che nel legame doppio ci fosse ancora una parte dell'energia non utilizzata nel legame. Thiele sistemava sui due atomi legati due tratteggi che indicavano la potenzialità a formare ancora legami con altri atomi. In questo modo era più chiara la capacità di dare prodotti di addizione ed era possibile dare una giustificazione di molti comportamenti chimici poco chiari e di fare previsioni in situazioni nuove [7].

Poiché i fautori della teoria micellare si rifacevano anche all'idea che esistesse un limite superiore alle dimensioni delle molecole e che fosse molto difficile ottenere specie chimiche pure dai materiali di origine naturale, vediamo brevemente l'origine di queste convinzioni.

Nel 1913 Emil Fischer (1852-1919) pubblicò un lungo articolo riguardante la sintesi di "depsidi" e tannini. Con il termine 'depsidi' si riferiva a derivati esterei degli acidi fenolici, ottenuti facendo condensare i gruppi -OH di una molecola con il gruppo carbossilico di una adiacente. Il nome era stato dato per la somiglianza con i tannini (δῆψειν, conciare). Nell'ultimo paragrafo di questo articolo [8], Fischer esaminò la questione delle sostanze ad elevato peso molecolare. Un derivato del prodotto di condensazione tra acido gallico e mannite gli aveva dato un PM di 4021 che Fischer considerava il più elevato ottenuto fino ad allora per sintesi. Per quanto riguardava il PM dell'ossiemoglobina (che era stata ottenuta in cristalli e sulla base del suo

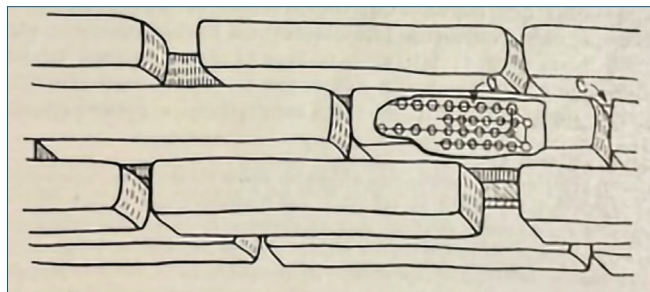


Fig. 3 - Rappresentazione delle micelle nella seconda versione della teoria [11]

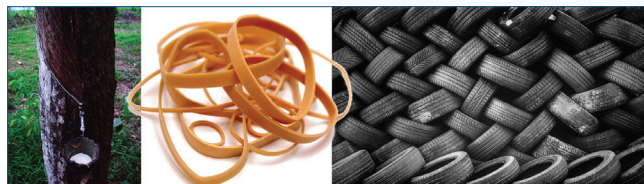
contenuto in Fe risultava avere un PM di 16000) era convinto che l'esistenza di cristalli non garantisce l'individualità chimica, come nel caso delle miscele isomorfe dei silicati. L'unico modo per essere sicuri di avere una sostanza unica era, quindi, di prepararla per sintesi.

La posizione di Fischer venne condivisa nella sua accezione più restrittiva e cioè che molecole della grandezza suggerita dall'elevato peso molecolare misurato fossero instabili e soggette a decomposizione. I valori elevati del PM si potevano spiegare con la stabilità delle micelle^c: quello che si misurava era il PM degli aggregati e non quello delle singole molecole.

Per dare una risposta alle numerose prove sperimentali che contraddicevano l'idea di micelle formate da molecole piccole, negli anni successivi venne elaborata una seconda versione della teoria in cui rimaneva l'idea di base degli aggregati, ma le unità costitutive erano molecole molto più grandi (Fig. 3), anche se di dimensioni relativamente limitate (all'incirca una sessantina di residui glicosidici per la cellulosa e un centinaio per il caucciù)^d.

Tra le prove sperimentali che avevano indotto il cambiamento c'era, ad esempio, l'idrogenazione del caucciù; la scomparsa dei doppi legami non provocava la liberazione delle molecole costituenti le micelle e si aveva ancora un prodotto colloidale.

In questo quadro di riferimento in cui lo studio dei polimeri aveva una ricaduta sui modelli esplicativi e sulla loro evoluzione, si deve tener presente che una parte rilevante della ricerca era anche svolta fuori delle Università e aveva finalità essenzialmente prati-



che. In questo contesto accademico e industriale, caratterizzato da finanziamenti cospicui e scambi di personale e di conoscenze^e, in cui dominava una teoria che, tutto sommato, non sembrava fosse di impedimento allo sviluppo della ricerca e al miglioramento della qualità dei materiali, si inserì una voce contraria, quella di Hermann Staudinger (1881-1965), che, rifacendosi al passato, rimetteva al centro un modello di spiegazione che la comunità dei chimici considerava ormai accantonato, quello delle 'macromolecole'.

Le posizioni di Staudinger

Hermann Staudinger (Fig. 4) nacque a Worms in quello che allora era il Granducato d'Assia nel 1881. Dopo aver completato la sua formazione in varie sedi, trascorse un anno a Monaco dove seguì le lezioni di Adolf Baeyer (1835-1917) e dei suoi collaboratori; poi si spostò a Strasburgo dove divenne assistente di Thiele. Nel 1905 scoprì una nuova famiglia di composti insaturi, i cheteni che furono oggetto di innumerevoli pubblicazioni e dettero un impulso decisivo alla sua carriera universitaria. Nel 1912 si spostò al Politecnico di Zurigo dove continuò le sue ricerche. Durante la Prima Guerra Mondiale assunse decise posizioni pacifiste e condannò pubblicamente in più occasioni l'uso dei gas asfissianti.



Fig. 4 - Hermann Staudinger alla fine degli anni Venti

Già nel 1911 aveva provato a ottenere gomma per via sintetica, a partire da isoprene (ottenuto con buona resa dalla decomposizione del limonene). Le proprietà del materiale ottenuto ricordavano quelle della gomma naturale ma ne differivano per il comportamento come colloidale. Nell'intento di chiarire le cause delle differenze riscontrate continuò a studiare i processi di polimerizzazione in generale. Il suo modo di affrontare il problema ricalcava quello seguito dai chimici dell'Ottocento e che aveva



portato all'elaborazione del concetto di struttura molecolare. Come lui stesso dichiarava nella sua autobiografia scientifica [12] "la prova essenziale dell'esistenza delle macromolecole fu ricavata dai metodi classici della Chimica Organica attraverso la preparazione dei derivati". Aveva proceduto come Wohler e Liebig che nel 1832 avevano elaborato la loro teoria dei radicali preparando i derivati dell'aldeide benzoica. Le reazioni che davano i derivati non intaccavano il gruppo caratteristico, che si manteneva in tutti i composti ottenuti con processi di sostituzione. Staudinger pubblicò un articolo nel 1920 che può essere considerato una prima versione delle sue idee, in cui diceva "i prodotti di polimerizzazione più diversi possono essere adeguatamente spiegati da formule di valenza normali" [13]. Quindi, anziché pensare ad aggregati di tante molecole piccole tenute insieme da forze di attrazione, considerava le micelle costituite da una singola macromolecola fatta da migliaia di atomi tenuti insieme da legami di tipo ordinario, come quelli che caratterizzavano le molecole organiche più semplici.

Per quanto riguardava le prove addotte da Staudinger a sostegno della sua concezione, queste erano numerosissime e provenivano da campi diversi. Considerando che i lavori di Staudinger sono stati raccolti in sette volumi e che i tre quarti dei suoi lavori sono sui polimeri, è impossibile seguire tutte le linee della sua attività. Nel periodo tra il 1920 e il 1935 le sue ricerche erano quasi tutte dedicate ai polimeri e di questo immenso lavoro si possono individuare alcune tracce con l'aiuto di Staudinger stesso che ci ha dato un quadro delle sue ricerche in diverse opere [12, 15, 16]. Farò comunque solo qualche esempio del suo modo di procedere, giusto per dare un'idea dell'ampiezza delle sue argomentazioni e dell'enorme lavoro sperimentale necessario a sostenere le sue tesi:

- la preparazione di serie omologhe di polimeri a peso molecolare crescente e la determinazione delle masse molecolari con vari mezzi (le proprietà fisiche variavano con regolarità in funzione delle masse molecolari dei membri della serie);
- la preparazione dei derivati dei membri di queste serie: ad esempio, la conversione dei membri della serie dei polisaccaridi nei corrispondenti acetati⁹ (le dimensioni non cambiavano);

- la determinazione diretta dei pesi molecolari tramite proprietà colligative. Un esempio può essere fatto per la pressione osmotica. Studiando l'andamento della pressione osmotica in funzione della concentrazione in solventi diversi, Staudinger vide che ogni solvente dava una curva diversa, ma estrapolando a concentrazione nulla, tutte le curve convergevano in un unico punto che forniva il valore del PM medio [16];
- i dati di diffrazione dei raggi X: negli anni Venti del Novecento vennero elaborate le strutture dei solidi tramite la diffrazione dei raggi X. Gli studi sui polimeri avevano mostrato che la cella elementare era dell'ordine di grandezza di quella delle sostanze non polimeriche; poiché i cristallografi di allora erano convinti che le molecole dei solidi non potessero essere più grandi della cella elementare, questi dati sembravano portare evidenze sperimentali nuove alla teoria degli aggregati. Il problema della cella elementare dei polimeri fu risolto negli anni Venti del Novecento da Polanyi [17], che chiarì come la cella elementare potesse essere costituita da unità di ripetizione provenienti da catene diverse.

Conclusioni

Nonostante la brevità di questo articolo si può capire come la questione, anche dal solo punto di vista disciplinare, sia stata estremamente complessa e il contesto dei dati ai quali si riferivano i contendenti fosse estremamente ampio. Nel 1935 la Faraday Society organizzò un simposio [18] al quale parteciparono Staudinger e Wallace H. Carothers (1896-1937), che poco tempo prima aveva pubblicato una review sulla polimerizzazione in cui aveva condiviso le idee di base di Staudinger [19]. Vennero discusse, tra i moltissimi altri argomenti, questioni terminologiche legate alle posizioni di Staudinger e Carothers. Il primo diceva che il termine polimero andasse riservato ai soli prodotti nei quali si aveva la ripetizione delle unità monomeriche, mentre l'altro era propenso ad utilizzarlo anche per i prodotti di condensazione. Il riferimento alle questioni terminologiche ci fa capire che l'idea di macromolecola era ormai (quasi) completamente accettata da tutti i partecipanti. Nella discussione successiva all'intervento di Staudinger, infatti, Meyer, che ancora sosteneva l'idea delle micelle per la cellulosa - anche se era ormai arrivato all'i-

dea che fossero costituite da oltre cento unità - considerava la posizione di Staudinger alla stregua di quella di chi si mette a discutere “se una casa è fatta di mattoni o di muri” [18].

La lunga disputa si era dunque risolta a favore di Staudinger, al quale venne assegnato il premio Nobel nel 1953, con un ritardo di quasi vent’anni rispetto alla accettazione delle sue idee.

Note

^aDalla voce ‘macromolecole’ in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 5th Ed., International Union of Pure and Applied Chemistry, 2025.

^bI lavori di Thomsen sono degli anni Ottanta dell’Ottocento; vennero raccolti in un testo tradotto anche in inglese che è stato ristampato fino agli anni Venti del Novecento [6].

^cQuesta veniva valutata basandosi sui dati di Manfred Dunkel (1898-1985) sui calori di evaporazione che potevano essere calcolati aggiungendo i contributi dei singoli gruppi [9]. Il contributo del residuo glucidico della cellulosa moltiplicato per 60 dava una ‘forza micellare’ di circa 1500 kcal/mol.

^dTra i fautori di questa nuova teoria c’è stato Kurt Heinrich Meyer (1883-1952). Un esempio delle sue posizioni è la referenza [11].

^ePer un quadro dell’industria tedesca in quegli anni, vedi [10].

^fStaudinger introdusse il termine ‘macromolecola’ in un articolo del 1922 [14], nel quale dice che se si scelgono bene le reazioni i colloidi possono essere modificati senza che venga alterata la ‘macromolecola’.

^gDa tener presente che molto spesso queste reazioni per ottenere i derivati decomponivano il polimero. Questo imponeva una selezione dei polimeri e delle reazioni basata sulle caratteristiche chimiche del materiale. È chiaro però che la controparte interpretava queste come scelte ad hoc e trovava nuovi argomenti a favore della teoria delle micelle.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Berzelius, Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, 1833, 63-64 (è la traduzione di Wöhler del corrispondente volume presentato all’Accademia Svedese delle Scienze il 31 marzo 1832).
- [2] T. Graham, *Philosophical Transactions*, 1861, **151**, 163.
- [3] J.S. Wilkie, *Annals of Science*, 1960, **16**, 11.
- [4] K. Nägeli, S. Schwendener, *Das Mikroskop*, Lipsia, 1877, 425.
- [5] C. Harries, *Liebigs Annalen der Chemie*, **343**, 311.
- [6] J. Thomsen, *Thermochemistry*, Longmans, Green and Co., London, 1920.
- [7] J. Thiele, *Liebigs Ann. Chem.*, 1899, **306**, 87.
- [8] E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1914, **36**, 1170 (è la traduzione dell’articolo del 1913 in *Berichte*, **46**, 3253).
- [9] M. Dunkel, *Z. physik. Chem. (A)*, 1928, **138**, 42 (Tab. 7, pag. 49).
- [10] J.E. Lesch (Ed.) *The German Chemical Industry in the Twentieth Century*, Springer-Science, Dordrecht, 2000.
- [11] K.H. Meyer, *Kolloid-Zeit.*, 1930, **53**, 8.
- [12] H. Staudinger, *From Organic Chemistry to Macromolecules*, 1970, John Wiley & Sons, Inc. (traduzione dell’edizione tedesca *Arbeitserinnerungen* del 1961).
- [13] H. Staudinger, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1920, **53**, 1073.
- [14] H. Staudinger, J. Fritsch, *Helv. Chim. Acta*, 1922, **5**, 785.
- [15] H. Staudinger, *Chimica Organica Colloidale*, Hoepli, Milano, 1957 (traduzione dalla III edizione tedesca), 99.
- [16] H. Staudinger, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1926, **59**, 3019.
- [17] M. Polanyi, *Fifty years of X-Ray Diffraction*, in P.P. Ewald (Ed.), Springer, Boston (MA), 1962, 629.
- [18] K.H. Meyer, *Trans. Faraday Soc*, 1936, **32**, 115.
- [19] W.H. Carothers, *Chem. Rev.*, 1931, **8**, 353.

Macromolecules vs Micelles

This article outlines the features of the scientific debate between Staudinger with his students and the community of chemists between 1920 and approximately 1935. His idea of a macromolecule challenged that of micellar aggregates supported by his opponents. His arguments were based on the convergence of experimental data from physical measurements and chemical behaviour.