

Rinaldo Cervellati

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica

✉ rinaldo.cervellati@unibo.it

Clara Cynthia Benson

(1875-1964)

RIASSUNTO

Clara Cynthia Benson è stata la prima donna a ottenere il Bachelor of Arts in chimica dall'Università di Toronto nel 1899 e una delle due che ricevette il dottorato nel 1903, discutendo una tesi sulle velocità di reazione in soluzioni saline, pubblicata dal *Journal of Physical Chemistry*, nello stesso anno. Continuò per poco a fare ricerca in chimica fisica, ma a quel tempo dovette accettare un posto come preparatrice nel dipartimento di Fisiologia. Dal 1906 si occupò di biochimica nel Dipartimento di chimica degli alimenti, diventando prima professore associato, poi ordinario fino al suo pensionamento nel 1945. La Società Canadese di Chimica ha istituito il Premio Clara Benson per onorare annualmente un chimico donna di origine canadese.

ABSTRACT

Clara Cynthia Benson was the first woman to obtain a Bachelor of Arts in chemistry from the University of Toronto in 1899 and one of the two who received a doctorate in 1903, discussing a thesis on the reaction rate in saline solutions, published by the *Journal of Physical Chemistry*, in the same year. She briefly continued to do research in physical chemistry, but at that time she had to accept a position as a trainer in the Physiology Department. From 1906 she worked on biochemistry in the Department of Food Chemistry, first becoming an associate professor, then a full professor until her retirement in 1945. The Canadian Society of Chemistry established the Clara Benson Award to honor a Canadian female chemist annually.

Introduzione

Quest'anno ricorre il 125° anniversario della fondazione del *Journal of Physical Chemistry*, nato nel 1896, e vorrei ricordarlo con la biografia e l'opera

di Clara Benson, la prima donna a pubblicare con il suo unico nome un articolo (Figura 1) su questo prestigioso giornale, nel 1903.¹

Note biografiche

Clara Cynthia Benson nacque a Port Hope, Ontario (Canada) il 5 giugno 1875, primogenita di Thomas Moore Benson e Laura Abigail Fuller. Laura e Thomas, vedovo, avvocato e giudice, ebbero tre [1, 2] o quattro [3] figli insieme e inoltre allevarono due figlie dal primo matrimonio di Thomas.

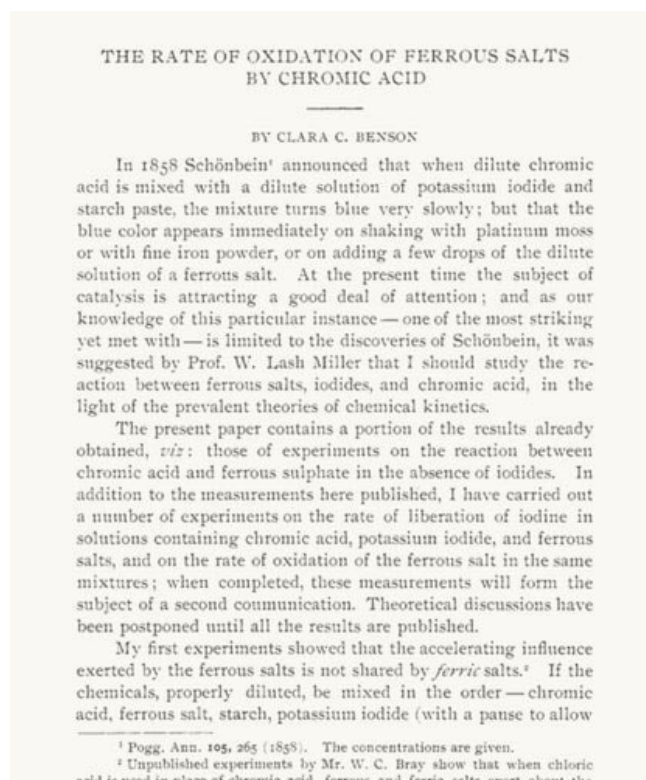


Fig. 1 Prima pagina dell'articolo di Clara Benson [5].

¹ Se si esclude una breve nota di Pierre e Marie Curie, Review: The electric charge on the deflectable radium rays, *J. Phys. Chem.*, 1901, 5, 152.



Fig. 2 Clara Cynthia Benson.

Benson (Figura 2) frequentò la Port Hope High School, quindi entrò nell'University College dell'Università di Toronto nel 1895 per studiare chimica, matematica e fisica (un corso di studi insolito per una donna a quei tempi), solo un anno dopo che il College aveva iniziato ad ammettere donne; tuttavia, esse non potevano ancora frequentare le sale di lettura della Scuola ed era loro negato l'accesso ai cataloghi della biblioteca. Ottenne il Bachelor of Arts in chimica presso l'Università di Toronto nel 1899 (prima donna a riceverlo) e continuò direttamente gli studi per il dottorato. L'Università aveva introdotto il dottorato di ricerca solo nel 1897, per opera del Prof. A. B. Macallum (1858-1934),² e Clara Benson fu una delle prime studentesse ad essere accettata nel programma. Conseguì il dottorato nel 1903, rendendola una delle prime due donne (l'altra è la studentessa di filosofia Emma Baker) a ottenere un dottorato di ricerca dall'Università di Toronto (Figura 3). Nella tesi di dottorato, sotto la supervisione di William Lash Miller (1866-1940), Benson ha esaminato le velocità di reazione nelle soluzioni saline inorganiche, in particolare quelle contenenti solfato ferroso, ioduro di potassio e acido cromico. Parte di questa tesi fu poi pubblicata nel *Journal of Physical Chemistry* nel 1903.

Le prime ricerche di Benson erano nel campo della chimica fisica, con un'enfasi sulla cinetica chimica. Come donna, ebbe molte difficoltà a trovare un lavoro come chimico fisico dopo il dottorato, quindi



Fig. 3 Clara Benson (a sinistra) ed Emma Baker (a destra); © Univ. Toronto.

accettò un posto di dimostratrice in scienze alimentari presso la nuova Lillian Massey School of Domestic Science dell'Università di Toronto. Si oppose all'obiettivo di questo programma di preparare le donne a diventare casalinghe firmando, nel 1902, una petizione organizzata dalla Women's Alumnae Association dell'University College. A quel tempo, tuttavia, la chimica degli alimenti era uno dei sottocampi della chimica con migliori opportunità professionali per le donne.

Il posto comportò il passaggio dal Dipartimento di Chimica dell'Università al Dipartimento di Fisiologia, sotto la guida del "Padre della Scuola di Medicina di Toronto", A. B. Macallum.³ La sua ricerca successiva includeva esami biochimici della composizione dei fluidi e dei tessuti.

Ovviamente fu il trasferimento al dipartimento di Macallum ad affinare il suo interesse per la biochimica. Tuttavia, la sua formazione in chimica fisica le servì ad ottenere il posto. I suoi interessi per la chimica degli ioni erano simili ad alcuni di Macallum e insieme pubblicarono un articolo nel *Journal of Biological Chemistry* nel 1909 sulla concentrazione di

² Il Prof. Macallum avrebbe diretto anche Maud Menten, come studentessa di medicina, divenuta famosa per i suoi contributi alla cinetica enzimatica.

³ Archibald Byron Macallum (1858-1934) è stato un biochimico canadese, fondatore del National Research Council of Canada. È stato una figura influente nello sviluppo della Medical School of Toronto da scuola provinciale a grande istituzione. Il suo lavoro scientifico si è concentrato sulla composizione ionica delle cellule e del sangue.

escrezioni renali diluite [4]. Fu l'unico articolo pubblicato da Macallum su questa rivista; infatti, egli preferiva inviare la maggior parte dei suoi lavori alle transactions delle società reali sia del Canada che della Gran Bretagna (era membro di entrambe).

Quando la scienza alimentare fu incorporata nel curriculum medico dell'Università nel 1905, Benson fu promossa docente di chimica fisiologica (biochimica), diventando la prima donna a raggiungere un grado superiore a quello di dimostratrice. Nel 1906, un rapporto della commissione reale portò alla creazione della Facoltà di Scienze Domestiche, di cui Benson e la preside, Annie Laird, divennero professori associati, rendendole le prime professoressi di Toronto. Benson ha contribuito a sviluppare il programma di chimica alimentare della facoltà e, nel 1926, è stata promossa professore ordinario e capo del Dipartimento di Chimica Alimentare, posizione che ha ricoperto fino al suo pensionamento come professore emerito nel 1945.

Fu l'unica donna tra i fondatori dell'American Society for Biological Chemistry (ora American Society for Biochemistry and Molecular Biology, ASBMB) quando si formò nel dicembre 1906.

Dal 1915, condusse studi estivi presso la stazione biologica di St. Andrews esaminando la chimica dei frutti di mare. Su richiesta del Ministero Canadese della Marina e della Pesca, che stava cercando di aumentare la domanda di pesce da parte dei consumatori, organizzò un gruppo di scienziati alimentari delle università canadesi per lavorare a migliorare i metodi di preparazione del pesce.

Gli interessi per la biochimica le furono utili anche in seguito nella ricerca alimentare e svolse un ruolo chiave nello sforzo canadese durante la Prima Guerra Mondiale. Sforzo dimostrato con successo dal riconoscimento che molte tecniche analitiche sviluppate per i test alimentari potevano essere applicate alle munizioni. Queste tecniche furono adottate dai laboratori di munizioni, aiutando a standardizzare le loro fasi di produzione.

Clara Benson fu molto conosciuta nell'Università di Toronto per il ruolo attivo che svolse nello sviluppo dell'atletica femminile. Era co-presidente del comitato che ha supervisionato queste attività ed è stata nominata Presidente della Women's Athletic Association nel 1921, un posto da lei tenuto fino al pensionamento (Figura 4). Attraverso i suoi sforzi le strutture sono state notevolmente migliorate e rese



Fig. 4 Clara Benson all'epoca del pensionamento, 1945; © Univ. Toronto.

disponibili. L'impianto di atletica femminile, inaugurato nel 1959, porta il suo nome.

Benson ha fatto parte del consiglio nazionale della YWCA (Associazione Cristiana delle Giovani Donne), presiedendo il loro Comitato Esteri, e il suo lavoro con l'organizzazione l'ha portata a sponsorizzare due orfani francesi della Seconda Guerra Mondiale dopo il suo pensionamento.

Era anche un'appassionata collezionista di francobolli. Una delle sue attività erano i viaggi all'estero (ai tempi in cui non c'erano significativi viaggi aerei). È stata in Europa, Africa, Sud America, Asia e frequentemente negli Stati Uniti.

È stata un'insegnante molto rispettata e venerata durante la sua lunga collaborazione con il Dipartimento di Scienza Alimentare.

Il suo ritiro, nel 1945, fu accompagnato dall'inaugurazione di un ritratto di Y. Karsh,⁴ appeso nell'Household Sciences Building (Figura 5). Un onore particolare, insieme alla creazione di una borsa di studio a suo nome per gli alunni della Household Science School nel 1950.

Molti anni dopo, la Società Canadese di Chimica, della quale era membro, ha istituito il Premio Clara Benson per onorare annualmente un chimico donna canadese.

Un'osservazione di R. Bradshaw [3]: a quel tempo le sue scelte di carriera probabilmente hanno reso il matrimonio un'opzione molto difficile, vista anche la riluttanza degli uomini a sposare donne più istruite.

⁴ Yousuf Karsh (1908-2002), è stato un fotografo armeno-canadese noto per i suoi ritratti di personaggi importanti. È stato descritto come uno dei più grandi ritrattisti del XIX secolo.



Fig. 5 Ritratto di Clara Benson di eseguito da Y. Karsh.

te di loro. Come la sua contemporanea e amica, Maud Menten,⁵ è rimasta single tutta la sua vita.

L'attività scientifica

Durante gli anni del dottorato, Benson si occupò di cinetica chimica, campo di interesse del suo supervisore, William Lash Miller, che le affidò lo studio delle velocità di reazione del sistema bicromato di potassio, solfato ferroso e ioduro di potassio in ambiente acido (H_2SO_4).

Clara suddivise la ricerca in due parti, la prima riguardante il sistema bicromato e sale ferroso in soluzione acida, che costituì il primo contributo pubblicato nel 1903 [5]. Leggendo l'articolo, si nota il notevole dettaglio con cui sono descritti esperimenti e risultati. Benson applicò il metodo dell'isolamento per trovare ordini e costanti cinetiche. Il metodo, introdotto da Wilhelm Ostwald (1853-1932) nel 1887, prevede che tutti i componenti della reazione, tranne quello che si vuole indagare, siano in largo eccesso in modo che la loro concentrazione resti praticamente costante. E così fece Benson per il solfato ferroso, ma non poteva fare la stessa cosa per l'acido e il bicromato [5]:

It was however not possible to determine the order of the reaction with respect to the bichromate and to the acid in the same way (viz., by carrying out experiments in which the concentrations of these two substances respectively were kept low); but by simply doubling, trebling, etc., the concentration of the acid or bichromate while still keeping that of the ferrous

salt comparatively small, the influence of the former on the rate was easily determined.

In effetti, un problema di Clara fu come determinare la quantità di sale ferroso consumato a un certo tempo. Diversi metodi volumetrici e colorimetrici vennero scartati per le troppe interferenze. Infine, Benson ricorse a una tecnica volumetrica indiretta, l'aggiunta di una quantità nota di ioduro di potassio che reagendo con il bicromato in ambiente acido (chromic acid) produce iodio, che può essere titolato con arsenito di sodio ($NaAsO_2$). Scrive Benson [5]: *In the end I found a means of determining the quantity of ferrous salt present by measuring its catalytic effect on the rate of oxidation of potassium iodide by chromic acid; thus the reaction whose study forms the subject of this research furnished the only available method of analysis.*

Ci si può chiedere perché sia ricorso all'arsenito e non al tiosolfato ($Na_2S_2O_3$) di sodio, e ne spiega la ragione: con il tiosolfato il metodo dà risultati inattendibili se la quantità di ferro è grande.

Benson descrive poi in dettaglio il procedimento: A 500 ml di soluzione contenente bicromato, acido e sale ferrico in quantità note, aggiunse 100 ml di soluzione contenente una quantità misurata di solfato ferroso. Dopo un conveniente intervallo di tempo aggiunse 100 ml di soluzione di ioduro di potassio. Trascorsi quattro minuti, bloccò la reazione (metodo del congelamento) e misurò la quantità di iodio sviluppata con la soluzione di arsenito a titolo noto. Dalla quantità di iodio risalì a quella del bicromato e da quest'ultima al sale ferroso consumato.

Dopo un certo numero di questi esperimenti Benson calcolò la velocità di reazione rispetto al solfato ferroso, poi, per determinare la (pseudo)costante cinetica e l'ordine di reazione, provò con il primo, secondo e terzo ordine, giungendo a stabilire che l'ordine per $FeSO_4$ era 2.

Esperimenti equivalenti furono fatti per l'acido, stabilendo che anche in questo caso l'ordine era 2.

Nel caso del bicromato le cose non furono così semplici. L'ordine di reazione risultava fra 1,7 e 1,8. Dopo aver scartato la possibilità di una parziale dissociazione dell'acido cromatico, anche il tentativo di spiegare la differenza con l'intero 2 tramite l'azione del prodotto solfato di potassio fu abbandonato dopo una serie di esperimenti effettuati aggiungendo soluzioni di K_2SO_4 alla miscela reagente; concluse che erano necessari ulteriori esperimenti per risolvere il problema.

⁵ Maud Leonora Menten, in R. Cervellati, *Chimica al femminile*, Aracne, Roma, 2020, p. 117-124.

Benson notò invece l'azione "catalitica ritardante" del prodotto sale ferrico [5]:

These facts might be accounted for at least qualitatively assuming that on addition of ferric salt, part of the ferrous sulphate is converted into a ferrous-ferric compound, thus lowering the concentration of the ferrous salt in the solution, and consequently diminishing the rate.

In conclusione: oltre ad aver trovato un nuovo metodo analitico volumetrico per misurare il sale ferroso in soluzioni acquose acide di bicromato e sale ferrico, Benson stabilì che la velocità di ossidazione del solfato ferroso in soluzioni contenenti bicromato di potassio e acido solforico è proporzionale al quadrato della concentrazione di sale ferroso, e a quello dell'acido, mentre l'ordine della reazione rispetto al bicromato è variabile, e che l'ossidazione è molto ritardata dalla presenza di sali ferrici.

Nel secondo contributo, Clara Benson determinò l'effetto delle concentrazioni dei reagenti sulla velocità di ossidazione del solfato ferroso e dello ioduro di potassio in soluzioni acide contenenti entrambi, da parte del bicromato [6]. Senza entrare nei dettagli, i risultati furono:

- in presenza di sali ferrosi, la velocità di formazione dello iodio è proporzionale alla potenza da 1.3 a 1.6 della concentrazione di bicromato, alla quarta potenza di quella dell'acido, alla prima potenza di quella del sale ferroso, e alla prima (o meno) potenza di quello dello ioduro; l'ossidazione è molto ritardata da sali ferrici;
- in presenza di ioduri, la velocità di ossidazione del solfato ferroso è proporzionale alla prima potenza della concentrazione del sale ferroso, alla terza o quarta potenza di quella dell'acido, e alla prima potenza della concentrazione del bicromato;
- l'aumento della concentrazione dello ioduro prima fa diminuire la velocità, poi l'aumenta;
- lo iodio totale, I_T , liberato durante l'ossidazione di una data quantità di solfato ferroso, F , dipende dalle concentrazioni dei reagenti ed è solo approssimativamente proporzionale alla quantità di solfato ferroso, I_T/F , crescente al diminuire di F .

Segue poi una lunga disamina delle diverse teorie sulla catalisi per la reazione in oggetto, proponendo la sua, chiamata "ferriodion", come la più plausibile [6].

M. e T. Creese riportano che il lavoro di tesi è stato suddiviso in tre articoli, tutti pubblicati dal *Journal of Physical Chemistry*, l'ultimo dei quali riporta lo studio della dipendenza dalla temperatura della velocità di formazione dello iodio da ioduro di potassio

e un ossidante [2, p.185], tuttavia nell'archivio della rivista non se ne trova traccia.

Il terzo articolo di Benson riguarda invece la composizione degli strati superficiali di soluzioni acquose di alcol amilico [7]. La ricerca le fu suggerita dal Dr. F. B. Kenrick per verificare se la composizione della schiuma risultante fosse uguale a quella osservata da J. von Zawidski in una miscela di acido cloridrico e acido acetico. Si trattava di osservare se la miscela acqua/alcol amilico producesse una schiuma di sufficiente durata, la cui composizione si poteva misurare in base alla tensione superficiale. Clara mise a punto un'apparecchiatura in bagno termostato e preparò una miscela composta da 4 ml di alcol amilico portato a 1 L con acqua. Fece poi una serie di 15 esperimenti con porzioni misurate di miscela determinando la composizione dei liquidi risultanti dopo vigorosa agitazione della miscela. I risultati mostrano che la schiuma di alcol amilico contiene una percentuale maggiore di alcol rispetto al resto del liquido. La composizione della schiuma fu valutata dalla misura della tensione superficiale di soluzioni diverse di alcol amilico.

Nessuna differenza fu invece osservata nella composizione della soluzione originale e del liquido da cui era stata separata la schiuma.

Sebbene, in termini di produttività, le sue ricerche non sono eccezionali, occorre tener presente che la cinetica chimica era un settore di punta agli inizi del XX secolo e in quest'ottica i risultati ottenuti sono importanti. Benson ha inoltre esercitato un impatto molto significativo sul ruolo della scienza per le giovani donne di Toronto, e non solo, nella prima metà del XX secolo. Non è facile oggi apprezzare come, a quei tempi, fosse davvero difficile per le donne affermarsi in una disciplina scientifica pur frequentando l'università e prendendo anche un dottorato, dal momento che questo settore era essenzialmente appannaggio degli uomini.

Bibliografia

- [1] Clara Benson, in: https://en.wikipedia.org/wiki/Clara_Benson
- [2] M. R. S. Creese, T. M. Creese, *Ladies in the Laboratory III*, Scarecrow Press, Lanham (UK), 2010, p. 185-186
- [3] R. A. Bradshaw, Clara Cynthia Benson, *ASBMB Today*, March 2006, 14-17.
- [4] A. B. Macallum, C. C. Benson, *J. Biol. Chem.*, 1909, **6**, 87-104.
- [5] C. C. Benson, *J. Phys. Chem.*, 1903, **7**, 1-14.
- [6] C. C. Benson, *J. Phys. Chem.*, 1903, **7**, 356-388.
- [7] C. C. Benson, *J. Phys. Chem.*, 1903, **7**, 532-536.