GIOVANNI FOCHI (*)

Cento anni fa il primo metallo-carbonile binario: l'opera di Ludwig Mond e il contributo di Raffaello Nasini (**)

Riassunto - La formazione del primo complesso metallo-carbonile binario fu pubblicata cento anni fa da Ludwig Mond e collaboratori. Il chimico Italiano Raffaello Nasini contribuì al chiarimento delle sue proprietà chimico-fisiche e del suo comportamento nella pirolisi. Nella presente nota viene dato un breve resoconto della scoperta, con particolare attenzione agli aspetti umani dell'attività di Mond e Nasini.

The centenary of the report of the first binary metal carbonyl complex: the work of Ludwig Mond and the contribution by Raffaello Nasini.

Summary - One hundred years ago the formation of the first binary metal carbonyl complex was reported by Ludwig Mond and coworkers. The italian chemist Raffaello Nasini contributed to the elucidation of its physico-chemical properties and behaviour in pyrolysis. A short account of the discovery is given in this papaer, with a particular interest in illustrating the human aspects of both Mond and Nasini.

Introduzione

La ricorrenza che questo volume intende celebrare, il settantacinquesimo compleanno d'un illustre chimico italiano, coincide con un'altra che in Italia, a quanto mi risulta, non sarà celebrata; eppure riguarda anche un italiano, e lo stesso protagonista, pur essendo straniero, ebbe col nostro paese legami affettivi molto stretti.

Cento anni fa il tedesco Ludwig Mond dette la prima notizia del nichel-tetracarbonile [1]; se allora Lord Kelvin esprimeva la sua stupita ammirazione per chi aveva saputo «dare le ali a un metallo pesante»[2], oggi i chimici non ignorano di certo l'importanza sia scientifica sia industriale che ha avuto, ha e sicuramente avrà la ricchissima classe di complessi che dalla scoperta del Mond ebbe origine [3].

Oltre a questo aspetto, che appartiene alla storia delle conquisite scientifiche e del progresso tecnico, il centenario ha in sé risvolti umani singolarissimi: io mi sforzerò di metterli in luce, nella convinzione che l'incontro fra il Mond e l'italiano Nasini poté risultare fruttifero non solo perché i due scienziati avevano interessi

(*) Scuola Normale Superiore, Piazza dei Cavalieri, 56100 Pisa.

(**) Lavoro dedicato al Professor G.B. Marini-Bettòlo, Uno dei XL, in occasione del 75° compleanno.

professionali comuni, ma anche perché l'indole di entrambi era fuori dell'ordinario. Circostanza, questa, che di due uomini venuti a stretto contatto fa inevitabilmente o due amici o due avversari: il Mond e il Nasini divennero grandi amici.

Ludwig Mond spirito romantico

Aveva sedici anni e mezzo [4] il giovane Mond quando, nel 1856, si trasferì dalla natia Kassel a Marburgo, sede della più antica cattedra universitaria di chimica [5]. Nell'infanzia e nell'adolescenza aveva già mostrato un carattere vivacissimo sotto tutti gli aspetti: difficile da guidare, ma molto desideroso d'apprendere, nel campo scientifico come in quello letterario e artistico.

Alla sua educazione avevano contribuito sia le scuole frequentate (da ultimo il politecnico) sia il molto tempo trascorso col nonno materno [6], colto mercante ebreo.[1] A Marburgo la giovanissima matricola poté frequentare il corso di Hermann Kolbe, ma poco dopo preferì spostarsi a Heidelberg, dove insegnava Robert Bunsen. Di costui conservò sempre un devoto ricordo, tanto che, ormai diventato ricco e famoso, volle commissionarne il ritratto a un pittore. Poiché il vecchio professore rifiutò di posare, Mond convinse l'artista a ritrarlo di nascosto, un pochino per volta, nel caffè che egli frequentava [6].

Vista tanta ammirazione, nessuno s'immaginerebbe che anche da Heidelberg il nostro sarebbe venuto via ben presto, a soli diciannove anni, senza aspettare la laurea [4]. Di fatto a quell'età egli ritenne di possedere le conoscenze ormai ben stabilite in misura sufficiente per lanciarsi nell'esplorazione dell'ignoto; e lo fece con la stessa foga che in quel breve periodo l'aveva distinto durante le *Mensuren*, i duelli studenteschi, che gli lasciarono alcune cicatrici, poi accuratamente celate sotto la barba [4, 7].

Eh, no: quel giovanotto non era proprio tutto preso dagli studi. Studiava, sì, ma trovava anche il tempo per suonare il violino (abbastanza bene, fra l'altro) e cantare con buona voce di baritono nelle bettole, di cui era assiduo frequentatore [4, 7]. Affogava nei debiti, nonostante i soldi inviatigli dal padre e quelli generosamente donatigli da uno zio acquistato, pioniere dell'elettrochimica industriale, che aveva a Colonia uno stabilimento per rivestimenti galvanici e cercava di incoraggiare gli studi del nipote.

Lasciata Heidelberg, Mond si trasferì proprio a casa dello zio, con l'intenzione di vivere la chimica da vicino. E lì cominciò a dimostrare che non era un perdigiorno, suggerendo alcuni metodi per ricuperare solfato di zinco e acido nitrico dalle soluzioni esaurite [4].

L'idea che «nulla si crea e nulla si distrugge» era per lui innata: si racconta che da bambino aveva messo in imbarazzo sua madre, mentre essa rammendava un paio di calzini lisi, chiedendole quale fine avesse fatto la lana che in origine stava al posto del buco. Ebbene: se nulla svanisce nel nulla, il chiodo fisso del giovane Mond era

[1] Anche Moritz Mond, padre di Ludwig, era ebreo.

lo sfruttare al massimo le materie prime e, magari, anche i sottoprodotti [4]. Certamente è questo l'aspetto più moderno d'una figura destinata a lasciare impronte così profonde nella chimica industriale; moderno non soltanto in senso economico, ma anche, dopo tutto, in quello ecologico, poiché meno materie prime si sprecano e meno sottoprodotti si scaricano, più si rispetta l'ambiente.

Mond s'impiego per breve tempo a Mainz, presso un produttore di sali di piombo e rame, che per merito suo vide aumentare i profitti [6a]. Nel 1860, poi, Mond compì un passo che doveva risultare decisivo per la sua carriera: si mise a lavorare per la Pfeiffer e Schwarzenberger a Ringenkul, una fabbrica di soda che applicava il processo Leblanc, allora dominante [4].

Nicolas Leblanc, sfortunato chimico francese,[2] era riuscito per primo a sviluppare un metodo che si prestava alla produzione su larga scala: il sale marino, per trattamento con acido solforico, veniva trasformato in solfato di sodio; questo, poi, veniva scaldato insieme con calcare e carbone. Dalla miscela di reazione il carbonato di sodio (o soda) veniva estratto con acqua; ma l'estrazione non riusciva mai completa, sicché una parte del prodotto veniva scartata insieme con una certa quantità di carbone (nelle condizioni del processo esso non poteva essere sfruttato del tutto) e col solfuro di calcio [8]. Questo sottoprodotto, allora privo di applicazioni, rappresentava la fine del costoso zolfo introdotto nel primo stadio come acido solforico. In presenza di acidi, anche diluiti, il solfuro scaricato nell'ambiente si trasformava in acido solfidrico, puzzolente e tossico; e infatti, anche dopo che il processo Leblanc fu abbandonato, arare i campi intorno ai vecchi stabilimenti era assai sgradevole e spesso pericoloso [4].

Chiaramente Ludwig Mond non era soddisfatto di questo stato di cose. Pur lavorando altrove, passava ancora molto tempo in casa di suo zio a Colonia, nella cui soffitta aveva installato un vero e proprio laboratorio chimico. Lì riuscì, dopo molti esperimenti, a delineare un processo che permetteva di ricuperare metà dello zolfo impiegato [4] e che costituì l'oggetto del suo primo brevetto [7]. Il costo delle pratiche fu sostenuto dal padre, in quell'occasione certamente un po' più contento di tirar fuori soldi per il figlio.

Nelle ricerche Mond era stato aiutato assiduamente, in mezzo ai miasmi dei composti solforati, dalla cuginetta Frida, che nel 1861, all'età di tredici anni e mezzo (otto e mezzo meno di quanti ne aveva lui), divenne la sua fidanzata segreta [4]. Non bisogna credere che Frida fosse solo una piccola sognatrice: era dotata di grande intelligenza e di molta voglia di applicarsi, tanto da studiare per proprio conto l'Italiano e poter quindi tradurre per il suo Ludwig le riviste scientifiche nostrane [2]. Il sostegno che gli diede in queli anni giovanili si sarebbe poi protratto validamente per tutta la vita.

[2] Nel 1793, durante la rivoluzione, venne ghigliottinato il duca d'Orleans, suo finanziatore, e il suo brevetto fu reso nullo. Leblanc si uccise nel 1806 [8].

Ludwig Mond cittadino europeo ante litteram

Il metodo Mond per il ricupero dello zolfo piacque alla fabbrica Hasenclever di Aachen, che ottenne una licenza; nello stesso tempo la società olandese Smits chiamò il giovane inventore a Utrecht per affidargli la costruzione d'un impianto Leblanc. Non essendo nato per riposarsi sugli allori, Mond decise di tentare d'imporsi all'industria anche in Inghilterra, sede d'una ben più vasta produzione [4].

Così, a ventitré anni, nel settembre del 1862, armato d'una conoscenza assai rudimentale della lingua inglese, di ottime cognizioni scientifiche e tecniche, nonché d'un fortissimo ottimismo, entrò in contatto con John Hutchinson, proprietario d'un grosso stabilimento, e gli vendette una licenza; il compenso pattuito era condizionato alla riuscita economica del ricupero dello zolfo [4]. Le cose andarono bene. Nel 1865 Mond si sentì abbastanza ricco da chiedere ufficialmente Frida in sposa. Il matrimonio fu celebrato nell'ottobre dell'anno seguente, e verso la metà del 1867 la giovane coppia si stabilì in Inghilterra. Mond, in seguito, prese la cittadinanza inglese, ma non perse mai il suo forte accento tedesco; inoltre, a differenza dell'alta società britannica del tempo, unì sempre al successo negli affari un grande amore per l'arte e la cultura [4].

Fatta amicizia con John Brunner, dipendente di Hutchinson, ma desideroso anch'egli di mettersi in proprio, il Mond nel 1872 fece visita in Belgio a Ernest Solvay. Aveva sentito parlare del suo nuovo processo per fare soda senza bisogno dell'acido solforico, e, in un cattivo francese, gli disse che voleva sfruttarlo in Inghilterra [9].

I due s'accordarono. Tornato a casa, Mond si mise, insieme col Brunner, a raccogliere il capitale necessario; ci riuscì con manovre molto azzardate, spesso al limite della legalità, tali da creare scandalo nel mondo finanziario se poi l'iniziativa avesse fatto fiasco.

Lo stabilimento entrò in produzione nell'aprile del 1874, e subito si presentarono inconvenienti molto seri, dovuti, in parte, alle materie prime, che erano diverse da quelle disponibili in Belgio, e a difetti nell'impianto. Mond non s'allontanava mai dallo stabilimento, studiando freneticamente migliorie e rimedi, e anche lo stesso Solvay dette ripetutamente la sua consulenza e prestò perfino del denaro. Quell'anno si chiuse con la produzione di poco più di ottocento tonnellate di soda e con una perdita pari a un quarto del capitale investivo. Ma l'anno dopo uscirono dalla Brunner Mond più di duemila tonnellate di prodotto, e finalmente ci fu un profitto soddisfacente, destinato a crescere notevolmente durante gli anni seguenti [4]. Gli accorgimenti che nel frattempo il Mond aveva escogitato contribuirono non poco all'efficienza del processo Solvay e quindi al suo affermarsi nel mondo.

A questo punto, ben lungi dal contentarsi, egli si rimise a cercare nuove idee scientifiche da sfruttare, senza trascurare la sua passione per l'arte. Palazzo Zuccari a Roma divenne la sua residenza invernale; al pari della sua casa londinese, egli lo decorò con una ricchissima collezione di dipinti di Tiziano, di Raffaello, di Botticelli, dei Bellini e d'altri notissimi nomi della pittura italiana. Li faceva acquistare da un suo incaricato, a cui raccomandava di scegliere attentamente solo opere d'alta qualità e sicuramente autentiche, senza badare a spese [6b]. Donò in seguito ad alcuni musei le sue collezioni, che ora possono essere ammirate nella National Gallery di Londra e a Roma nel Palazzo Venezia [6a].

Il nichel-tetracarbonile: una porta sull'avvenire aperta per caso

Una parte della villa «The poplars» (i pioppi), dove i Mond abitavano a Londra, era adibita a laboratorio. Lì, insieme con Carl Langer, il Mond cercava una via per sfruttare il cloro contenuto nel sale marino: il processo Solvay lo scartava sotto forma di cloruro di calcio. Un tentativo fu quello di trattare il cloruro d'ammonio intermedio con ossido di nichel anziché con ossido di calcio; si formava cloruro di nichel, che poi veniva ossidato a caldo, ripristinando l'ossido di nichel e liberando cloro gassoso.

In laboratorio tutto filava liscio. Nello stabilimento, invece, dove il processo fu provato in un impianto pilota, i granuli di ossido di nichel si ricoprivano di carbone finissimo (tipo nerofumo). Ma da dove poteva venir fuori quel carbone? Mond e Langer scoprirono che il gas inerte, il quale serviva per «spazzare» il reattore, in laboratorio era azoto puro, mentre nell'impianto conteneva piccole quantità d'ossido di carbonio. Il nichel ne catalizzava il disproporzionamento [7].

La scoperta venne sfruttata per eliminare le impurezze d'ossido di carbonio dall'idrogeno che il Mond usava in un'altra delle sue ricerche, quella sullo sfruttamento delle pile a combustibile inventate nel 1839 da John Grove. Per ricercare le condizioni più utili alla purificazione dell'idrogeno, il sistema nichel/ossido di carbonio fu studiato a lungo dal Langer, aiutato dal giovane Friederich Quinke [4].

Un tubo di combustione, contenente nichel finemente suddiviso, veniva attraversato dall'ossido di carbonio; all'uscita, questo, essendo tossico, veniva bruciato perché non potesse nuocere. Quando, alla sera, l'esperimento veniva interrotto, Quinke toglieva il riscaldamento al tubo e, solo quando questo s'era raffreddato, bloccava il flusso di gas. Una sera del 1889, tuttavia, il giovane assistente dovette andare a casa più presto del solito, e così il Langer compì di persona quella serie di operazioni per la prima volta. Per la sua maggiore esperienza, egli fu colpito da un fenomeno a cui il Quinke non aveva mai dato importanza: mentre il tubo si raffreddava, la fiamma del gas in uscita divenne più luminosa e cambiò il suo solito colore bluastro in verdognolo.

Un pezzo di porcellana fu messo sulla fiamma e si ricoprì d'uno specchio, che l'analisi dimostrò fatto di nichel. Incredibile! Un metallo pesante aveva formato un composto volatile. Solo quando riuscirono a condensarlo, Mond e Langer capirono cos'era successo: essi avevano fra le mani il nichel-tetracarbonile [6a, 7].

Raffaello Nasini: un «maledetto toscano» nell'ambiente accademico

A differenza di quella di Mond, la gioventù del senese Nasini (1854-1931) non fu contraddistinta da pari goliardica sregolatezza; ma questo non deve affatto indurre a credere che egli avesse un carattere piatto, poco vivace e scarsamente volitivo. Fin da studente, al contrario, si dimostrò scientificamente «eretico»; «amava criticare, discutere, dare risposte originali ed ardite ad un Maestro come il Tassinari che aveva una mente rigidamente disciplinata, analitica, precisa. Fin da allora invece il

Nasini si rivelava pensoso di novazioni e di ardimenti scientifici, mente sintetica e critica, insofferente del quieto vivere scientifico, avido di spazio, di aria e di luce» [10].

Questo stridente contrasto di caratteri fra Paolo Tassinari, notissimo per la sua accuratezza di chimico analitico, e il suo impetuoso studente non poteva restare senza conseguenze. Colui che appena finiti gli studi sarebbe stato chiamato come assistente del Cannizzaro a Roma, che doveva divenire rettore a Padova e poi tornare nell'ateneo pisano come primo successore titolare nella cattedra dello stesso Tassinari, colui che infine doveva poi essere ricordato come il padre della chimica fisica italiana, ottenne la laurea nel 1878 col minimo dei voti!

Quell'episodio non lo danneggiò nella carriera, ma, come racconta un suo discepolo, «ebbe spesso accenni e ricordi durante la vita del Maestro, prima di tutto perché Egli fu sempre riluttante a dare 66 ai suoi allievi e poi perché lo udimmo più volte raccomandare ai suoi assistenti di amare particolarmente i giovani d'ingegno, di incoraggiarli e, ove se ne presentasse il bisogno, di perdonarli» [10].

Con tutta probabilità Nasini e Mond si conobbero a Roma, durante uno dei soggiorni di quest'ultimo a Palazzo Zuccari; certo è che negl'istituti chimico e fisico dell'università locale fu fatto uno studio su alcune proprietà fisiche e sulla pirolisi del neonato nichel-tetracarbonile. Con quel lavoro si dimostra anzitutto che per riscaldamento esso si decompone nei reagenti che l'hanno formato, cioè nichel e ossido di carbonio, reazione cui riaccennerò sotto. Seguono poi uno studio crioscopico in benzene e le determinazioni del peso specifico, del coefficiente di dilatazione e dell'indice di rifrazione del liquido a diverse temperature. Il lavoro fu pubblicato sostanzialmente identico in Italia [11] e in Germania [11b].

In seguito il Mond dimostrò tangibilmente la sua fiducia e la sua amicizia nei confronti del Nasini con finanziamenti e con donazioni d'apparecchi scientifici [6a, 10]. Due di questi sono esposti in un corridoio del dipartimento di chimica e chimica industriale dell'università di Pisa.

Quanto alla storia del nichel-tetracarbonile, le sue applicazioni pratiche cominciarono subito: il 12 febbraio del 1900 la signora Langer tagliò il nastro inaugurale d'uno stabilimento per la purificazione del nichel attraverso la formazione e successiva decomposizione del tetracarbonile. Quello stabilimento è in funzione ancor oggi, e il processo, nelle sue grandi linee, è rimasto quello d'allora.

Anche se il primo carbonile metallico[3] era stato sintetizzato dall'alsaziano Schützenberger a Strasburgo già nel 1886 [3b] non c'è dubbio che solo in seguito alla scoperta di Mond e Langer la chimica del metallo-carbonili fu irrefrenabilmente avviata. A distanza d'un secolo i carbonili noti si contano a decine di migliaia, e su alcuni di essi si basano importantissimi processi industriali.

[3] Un clorocarbonile di platino.

BIBLIOGRAFIA

[1] L. Mond, C. Langer e F. Quinke, *The action of carbon monoxide on nickel*, Royal Society of Chemistry, verbale della riunione del 19.6.1890.

[2] J.M. Cohen, *The life of Ludwig Mond*; Methuen & Co. Ltd., Londra, 1956.

[3] [Alcuni esempi.] (a) C. Elschenbrotch e A. Salzer, *Organometallics*; VCH, Weinheim, 1989. (b) W.A. Herrmann, *100 years of metal carbonyls: a serendipitous chemical discovery of major scientific and industrial impact*, in *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 383 (1990), pagg. 21-44. (c) F.J. Waller, *Recent achievements, trends and prospects in homogeneous catalysis*, in *Journal of Molecular Catalysis*, review issue 1986, pagg. 43-61.

[4] H.L. Roberts, *Ludwig Mond: Vorsprung durch Technik*, in *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 372 (1989), pagg. 1-14.

[5] C. Meinel, *«...to make chemistry more applicable and generally beneficial». The transition in scientific perspective in eighteenth century chemistry*, in *Angewandie Chemie. International Edition in English*, vol. 23 (1984), pagg. 339-347.

[6] (a) E. Abel, *Ludwig Mond - father of metal carbonyls and so much more (7 March 1839 - 11 December 1909)*, in *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 383 (1990), pagg. 11-20. (b) Idem. *The Mond connection*, in *Chemistry in Britain*, ottobre 1989, pagg. 1014-1016.

[7] C. Langer, *Ludwig Mond*, in *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, vol. 43 (1910), pagg. 3665-3682.

[8] L. Cerruti, *Chimica e chimica industriale (1750-1970)*, in *Storia della chimica - dalla ceramica del neolitico all'età della plastica*, a cura di A. Di Meo; ENIMONT, Marsilio Ed., Venezia, 1989, pagg. 239-295.

[9] E. Solvay, intervento alla *6th International Conference on Pure and Applied Chemistry*, Berlino, 1903.

[10] M.G. Levi, *Raffaello Nasini*, in *Gazzetta Chimica Italiana*, vol. 62 [1932], pagg. 727-743.

[11] (a) L. Mond e R. Nasini, *Studi sul nichel tetracarbonile*, in *Atti della Reale Accademia dei Lincei, serie quarta, rendiconti*, vol. 7 (1° semestre 1891). Roma; pagg. 411-418. (b) Idem. *Über einige physikalische Eigenschaften des Nickeltetra-karbonyls und andren Nickelverbindungen*, in *Zeitschrift für physikalische Chemie*, vol. 8 (1891), pagg. 150-157.