

LINUS PAULING

Amedeo Avogadro nel centenario della morte

Signor Presidente, Signore e Signori,

sono felice di avere l'opportunità di esprimere il mio sentimento di riconoscenza verso il grande scienziato italiano, Amedeo Avogadro, e di prendere parte a questa cerimonia commemorativa della sua vita e del suo lavoro. Sono grato all'Accademia dei XL per avermi invitato qui a Roma per tenere un discorso commemorativo in onore di Avogadro.

Il lavoro di Avogadro costituisce la base di tutta la chimica teorica, e specialmente della teoria della struttura nella chimica. Il primo passo verso la comprensione delle proprietà fisiche e chimiche delle sostanze in relazione alla loro struttura, problema a cui Avogadro si dedicò per tutta la vita, è quello di scoprire quanti atomi di tipo diverso facciano parte delle molecole delle sostanze. Fu questo problema, la scoperta delle esatte formule molecolari delle sostanze, che fu in gran parte risolto da Avogadro, con la sua grande pubblicazione del 1811 e con le altre che seguirono.

Avogadro fu il primo uomo al mondo a sapere che l'acqua è H_2O , composta di due atomi di idrogeno e uno di ossigeno, che l'idrogeno stesso è H_2 , che l'ossigeno è O_2 , che l'ammoniacca è NH_3 , che l'etano è C_2H_6 , che la canfora è $C_{10}H_{16}O$.

Non era possibile pervenire all'idea che gli atomi sono tenuti assieme dai legami chimici e dare di ciò una adeguata prova sperimentale, finché non si fossero scoperte le esatte formule di un gran numero di sostanze; né si poteva sviluppare il concetto di valenza chimica finché non si fossero scoperte le esatte formule delle molecole.

Avogadro cominciò a scrivere esatte formule molecolari per sostanze gassose nel 1811. Da quell'anno in poi, fino attorno al 1860, quando il suo sistema di pesi atomici e di formule chimiche fu adottato da chimici di tutto il mondo, Avogadro fu sempre ben all'avanguardia di tutti i suoi contemporanei.

Nessun altro scienziato, dopo il 1811, ha proposto un sistema di pesi atomici degli elementi con meno errori del sistema usato in quello stesso periodo da Avogadro.

La sua prima pubblicazione su questo argomento fu « Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles entrent dans ces combinaisons », pubblicato nel *Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire Naturelle et des Arts*, volume 73, pagine 58, 76 (1811). In questa pubblicazione (userò nomenclatura moderna nel descrivere i suoi risultati) egli assegnò le formule H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 a questi gas elementari, e le formule H_2O , NH_3 , CH_4 , SO_3 , SO_2 , CO_2 , CO , HCl , NO_2 , ecc. ai composti corrispondenti. Egli discusse pure i pesi atomici di alcuni metalli, ma senza successo per la mancanza di informazioni circa le densità di vapore.

Nel 1814, in una seconda pubblicazione apparsa sulla stessa rivista, egli discusse H_2S , PH_3 , F_2 , HF e varie altre sostanze, tra cui il trifluoruro di boro ed il tetrafluoruro di silicio.

Egli considerò ancora questo problema nel 1821, quando pubblicò il suo terzo articolo « Nouvelles considérations sur la théorie des proportions déterminées dans les combinaisons, et sur la détermination des masses des molécules des corps », un lavoro di 162 pagine pubblicato sulle *Memorie della Reale Accademia delle Scienze di Torino*. In questo articolo egli discusse, in modo completamente esatto, le densità gassose del cianogeno, C_2N_2 , acido cianidrico HCN , fosgene $COCl_2$, e di un gran numero di altre sostanze. In particolare egli considerò di nuovo il problema degli esatti pesi atomici del boro e del silicio. Egli mostrò che i composti del boro avevano formule come BF_3 , B_2O_3 e H_2BO_3 , e che composti del silicio avevano formule come SiF_4 e SiO_2 . BERZELIUS aveva usato le formule BO_3 ed SiO_3 per gli ossidi di questi due importanti elementi, e di conseguenza tutte le formule per i borati e i silicati erano errate.

Le scoperte di AVOGADRO degli esatti pesi atomici e delle esatte formule molecolari degli elementi avrebbero potuto ben essere state adottate dai chimici di tutto il mondo, poco dopo la pubblicazione del suo terzo e quarto lavoro su questo argomento nel 1821. Ci possiamo domandare:

« Perché il sistema di AVOGADRO non fu accettato che dopo quaranta anni, dopo che GERHARDT e CANNIZZARO ripresentarono gli argomenti di AVOGADRO con maggior energia? ».

Se le idee di AVOGADRO fossero state accettate nel 1821, la storia della chimica ed anche la storia del mondo sarebbero senza dubbio state assai diverse. Io sono sicuro che, dopo che l'esatte formule molecolari fossero state usate per qualche anno, un chimico avrebbe introdotto l'idea del legame chimico, avrebbe riconosciuto la tetravalenza del carbonio e avrebbe cominciato a scrivere formule strutturali per le sostanze organiche. Non si sarebbe dovuto aspettare che FRANKLAND, KEKULÉ e COUPER facessero tutto questo fra il 1852 ed il 1858.

Con lo sviluppo della chimica strutturale negli anni immediatamente successivi al 1820, i chimici sarebbero stati spinti dalle idee sulla struttura molecolare ad intraprendere ricerche originali, come lo furono in realtà negli anni seguenti il 1858. Qualchedun altro prima di VAN 'T HOFF e LEBEL avrebbe scoperto la disposizione tetraedrica nello spazio dei quattro legami semplici formati da un atomo di carbonio; qualchedun altro prima di WERNER avrebbe scoperto i poliedri di coordinazione dei complessi inorganici.

Né si può dire che le idee di AVOGADRO non fossero espone chiaramente nella sua pubblicazione del 1811 e nelle seguenti. I suoi argomenti sono presentati in queste pubblicazioni in modo diretto e logico. Le idee sono espresse chiaramente.

Si è detto che AVOGADRO fosse un uomo tanto modesto da pensare che fosse sconveniente da parte sua lottare perchè gli altri scienziati accettassero le sue idee. Leggendo le sue pubblicazioni, io mi sono formato una opinione differente. Può ben darsi, che AVOGADRO fosse uomo di grande modestia, ma questa non lo trattenne dal tentare vigorosamente di persuadere altri scienziati della correttezza della sua ipotesi e del sistema dei pesi atomici e delle formule molecolari che egli ne aveva tratto.

Ogni pochi anni, per tutta la sua vita, egli pubblicò un articolo dedicato completamente o in parte alla discussione di questo argomento. Per esempio, nel terzo dei suoi lunghi articoli sui volumi atomici, pubblicato nel 1843, egli esordisce con lo

stabilire di avere già presentato molti anni prima (1811, 1814, 1821, 1824 ed anche successivamente) argomenti che dimostravano che volumi uguali di gas di sostanze differenti, alle stesse condizioni di temperatura e pressione, ed ad una temperatura sufficientemente lontano da quella di condensazione, contengono lo stesso numero di molecole. Egli continua dicendo: « Ce principe est aujourd'hui assez généralement admis, ou explicitement ou implicitement, par les physiciens et les chimistes ».

Nel 1838 egli aveva pubblicato una chiarissima discussione della sua ipotesi, in 38 pagine della sua opera in quattro volumi sulla fisica dei corpi ponderabili. Nel 1840 egli presentò una discussione « Sul principio che volumi uguali di gas contengono egual numero di atomi », cioè a dire, di molecole. Nel 1849 egli pubblicò sugli *Archives des Sciences Physiques et Naturelles*, Genève, volume 11, pagine 285-298, una nota sui volumi atomici stabilendo di nuovo che il suo postulato doveva essere accettato, se si volevano spiegare i risultati circa i volumi dei reagenti gassosi ottenuti da GAY-LUSSAC, e che la sua ipotesi era stata accettata da tutti i fisici e i chimici che stavano applicando la teoria.

Forse AVOGADRO stesso fu responsabile del ritardo con cui le sue idee furono accettate. In primo luogo, io penso che AVOGADRO non poté immaginare quanto grande fosse il valore della sua scoperta. Noi ora vediamo in retrospettiva, che quasi l'intero sviluppo della scienza della chimica è derivato dall'accettazione degli esatti pesi atomici e dal conseguente sviluppo della teoria strutturale della chimica. Sarebbe stato difficile però predire il corso degli eventi. Io sono sicuro che, se AVOGADRO avesse potuto immaginare la importanza che la sua ipotesi avrebbe avuto sulla storia della scienza, si sarebbe dedicato completamente a questo campo di lavoro, e avrebbe cercato di ottenere l'accettazione generale del suo sistema. Egli, invece, fece grandi sforzi per cercare di comprendere le densità delle sostanze negli stati di aggregazione liquido e solido. Il suo vasto lavoro in questa direzione si rivelò, però, di scarso rilievo. Queste ricerche che sono descritte in 6 articoli, per un totale di 680 pagine, furono pubblicate tra gli anni 1826 e 1852.

Voglio confrontare gli argomenti usati da Avogadro nella discussione della sua ipotesi circa i gas e quelli usati nella sua discussione dei volumi molecolari nei solidi. Nella sua discussione dei gas egli fece notare che ci sono due possibili spiegazioni della legge della combinazione dei volumi di GAY-LUSSAC. La prima è che volumi uguali di gas di differenti sostanze nelle stesse condizioni contengono lo stesso numero di molecole. La seconda è che volumi uguali di gas di sostanze differenti contengono numeri di molecole che stanno fra di loro in rapporto di numeri piccoli interi; cioè che alcune molecole occupano un volume esattamente doppio o triplo di quello di altre. Avogadro notò, però, che non è ragionevole che molecole di tipo differente occupino volumi che siano fra loro quasi esattamente in rapporto di piccoli numeri interi e che pertanto è ragionevole accettare la prima spiegazione. Questa, che è l'ipotesi di AVOGADRO, è chiamata ora, naturalmente, legge di AVOGADRO.

Tuttavia, per una ragione che è discussa nelle sue pubblicazioni, ma che non è convincente, egli adottò essenzialmente la seconda possibilità nel trattare i volumi molecolari dei solidi.

È evidente che AVOGADRO fu un uomo dotato di intensa curiosità circa la natura. Egli credeva che uno scienziato debba cercare di *comprendere il mondo* e non si deve accontentare di compilare tabelle di risultati sperimentali, cioè di *descrivere il mondo*. Per esempio, nella sua pubblicazione del 1843 sui volumi molecolari, egli discute il lavoro di HERMANN KOPP. KOPP aveva calcolato i volumi atomici degli elementi, dividendo i pesi atomici (sui dati di BERZELIUS) per le densità delle sostanze solide o liquide. I lavori che egli ottenne corretti in base al sistema dei pesi atomici di AVOGADRO, differivano assai per i vari elementi. AVOGADRO dice che KOPP non cercò di *spiegare* il fatto che i volumi atomici di elementi diversi sono differenti. AVOGADRO si sforzò in tutto il suo lavoro di *spiegare il mondo*.

Cercando di sistematizzare le densità delle sostanze solide e liquide, egli respinse l'ipotesi che atomi degli elementi abbiano volumi essenzialmente costanti, cosicché il volume molecolare di una sostanza condensata possa essere espresso come la somma dei volumi atomici. Egli fece invece l'ipotesi, suggerita ovviamente dalla sua ipotesi per i gas, che tutte le molecole delle sostanze liquide e solide hanno essenzialmente lo stesso volume, ma che si osservano certe deviazioni dal volume molecolare standard determinate dalla natura delle molecole. In particolare egli cercò di mettere in relazione i volumi molecolari delle sostanze con le loro elettronegatività. La bontà delle intuizioni di AVOGADRO è evidente. Non c'è dubbio che molte delle proprietà di sostanze composte vengano determinate da differenze di elettronegatività degli elementi che compongono le sostanze. La moderna scala dell'elettronegatività degli elementi è costruita sui calori di formazione di sostanze composte in cui i legami sono legami semplici. SCHROMAKER e STEVENSON hanno notato che le distanze interatomiche degli elementi vengono in parte determinate dalle loro differenze in elettronegatività. Se AVOGADRO avesse accettato l'idea che i volumi molecolari possono essere rappresentati approssimativamente come la somma dei volumi atomici, avrebbe ben potuto usare questo punto di partenza ed avrebbe potuto introdurre un raffinamento che comprendesse una correzione determinata dall'elettronegatività degli elementi. Egli, invece, preferì postulare un volume molecolare standard nei solidi. Egli trovò subito, naturalmente, che i volumi molecolari calcolati dividendo i pesi molecolari delle sostanze allo stato gassoso, per la densità allo stato liquido o solido mostravano grandi variazioni, senza alcuna relazione con la elettronegatività delle sostanze. Egli prese allora una decisione che non fu felice. Decise di assumere che le molecole nei solidi o nei liquidi potessero o essere identiche alle corrispondenti molecole gassose o differirne in grandezza per un fattore di un mezzo, un quarto, un ottavo, o forse due o tre. Questa ammissione gli permise di introdurre un fattore arbitrario (un numero piccolo intero o una frazione semplice) per ciascuna sostanza. Egli introdusse questi fattori in modo tale da ottenere volumi molecolari corretti, che si potessero mettere in relazione con l'elettronegatività degli elementi, o con la capacità termica, o con qualche altra proprietà fisica.

Il grado di successo raggiunto da AVOGADRO è indicato nella tabella data nella sua pubblicazione del 1843. In questa tabella sono dati i valori dei volumi atomici di 25 elementi, allo stato solido o liquido. I volumi atomici coprono un intervallo da

0,4 a 1,5 e gli elementi disposti in ordine di volume atomico secondo i calcoli di Avogadro sono anche approssimativamente in ordine secondo la loro elettronegatività, cominciando col cloro e finendo col sodio. Tuttavia, Avogadro ottenne questa relazione prendendo per il peso atomico del cloro un valore pari a un quarto di quello corrispondente alla formula Cl_2 per il gas, e, per gli altri elementi, valori di un quarto, metà, o doppi dei pesi atomici standard. Per esempio, egli ottenne quasi gli stessi volumi atomici per il sodio e per il potassio allo stato solido, ma solo con l'artificio di prendere un valore per il peso atomico del potassio pari alla metà del peso atomico giusto.

Perchè questo scienziato dalla mente chiara, pieno di immaginazione ed abile, fece questa ammissione che ci sembra irragionevole? Io penso che noi dobbiamo ricordarci che la teoria chimica, 130 anni fa, si trovava in uno stato di confusione. L'idea che gli atomi di sostanze differenti hanno diversa capacità di combinarsi, cioè differenti valenze, non era stata ancora formulata. Il concetto di valenza richiede l'introduzione di numeri interi, uno, due, tre, quattro, cinque, se, che descrivono una differenza di comportamento dei vari elementi. Piccoli numeri interi entravano nelle formule, come H_2O , CO_2 , NH_3 . Io penso, che Avogadro stesso cercasse di introdurre un nuovo gruppo di numeri piccoli interi nella chimica, e che egli abbia avuto la sfortuna di scegliere il modo sbagliato di farlo.

Nonostante Avogadro non avesse successo nei suoi studi sui volumi molecolari, acidità ed alcalinità, capacità termica, ed altre proprietà delle sostanze, egli stava cercando di seguire un procedimento che è stato di grande valore durante tutto lo sviluppo della chimica e che aveva già permesso a lui, nella formulazione della sua ipotesi per i gas, di apportare uno dei più grandi contributi che siano mai stati dati alla chimica. Questo procedimento consiste nel formulare un nuovo principio immaginativo, cercando di ridurre a un sistema i fatti sperimentali osservati. L'ipotesi fatta da Avogadro circa il volume molecolare dei solidi si rivelò priva di valore. In realtà col suggerire che le molecole di un gas si possano scindere in molecole più piccole quando la sostanza si condensa allo stato liquido o allo stato solido, si può pensare che Avogadro possa ben aver contribuito a confondere gli altri scienziati circa il significato e la realtà delle molecole gassose, ed a ritardare l'accettazione generale del suo postulato, circa i gas, ed il suo sistema di pesi atomici e formule chimiche.

Non c'è dubbio alcuno circa il pensiero di Avogadro. Perfino nelle sue pubblicazioni sui volumi molecolari dei solidi egli cita di tempo in tempo l'uso delle densità gassose per la determinazione delle formule molecolari *corrette* delle sostanze, ed egli usa quasi sempre, in queste prime pubblicazioni, le formule che ora noi sappiamo essere le giuste.

Leggendo le pubblicazioni di Avogadro sui volumi molecolari dei solidi, io sono stato portato a paragonare l'infruttuoso tentativo di Avogadro di comprendere le proprietà delle sostanze solide con il mio tentativo, degli ultimi 20 anni, di comprendere le proprietà dei metalli e delle leghe. Vi prego di lasciarmi riferire brevemente su questo punto.

E' ben noto che parecchio tempo dopo lo sviluppo della teoria strutturale della chimica organica, cominciato 100 anni fa, e lo sviluppo della teoria strutturale della

chimica generale inorganica, specialmente nel periodo di circa 50 anni fa, non era stata formulata nessuna teoria chimica dei metalli e delle leghe. Nel 1938, io pubblicai un lavoro sulle valenze dei metalli e la struttura dei composti intermetallici. In questa pubblicazione e nelle successive viene descritta una teoria chimica dei metalli e delle leghe.

In un certo senso, la chimica teorica è stata assorbita dai fisici, con lo sviluppo della meccanica quantistica. DIRAC ebbe a dire, tempo fa, che l'equazione di SCHRODINGER abbraccia la chimica intera. E' vero che i fisici teorici hanno cercato di descrivere metalli e leghe usando soluzioni approssimate dell'equazione di SCHRODINGER; essi hanno trovato però, che il risolvere l'equazione di SCHRODINGER per un metallo o per una lega è un problema tanto difficile da non poter essere sviluppato con accuratezza ed io credo che sia ancora possibile, in questo campo, applicare il vecchio procedimento chimico, quello di cercare di ottenere per induzione da una grande quantità di fatti sperimentali una semplice teoria empirica che li comprenda tutti. Questo è ciò che AVOGADRO stava cercando di fare nella sua discussione dei volumi molecolari dei solidi. Nella mia discussione sui metalli e sui composti intermetallici, io sono stato portato ad assegnare valori della valenza metallica che sembrano strani. Si assegnò, per esempio, al ferro, al cobalto ed al nichel la valenza metallica 6, e lo stesso fu fatto per il cromo ed il manganese. La valenza 6 per il cromo è, naturalmente, ragionevole; questo è uno degli stati standard di ossidazione del cromo. La valenza 6 può anche non essere irragionevole per il manganese. Ma il ferro, il cobalto ed il nichel di solito hanno numeri di ossidazione più bassi nei loro composti e la valenza 6 si può considerare sorprendente.

Ancora più sorprendente è il risultato della considerazione delle proprietà del rame e dello zinco, come metalli ed in composti intermetallici. Al rame nei suoi composti ordinari si assegna il numero di ossidazione di + 1 o + 2 e allo zinco sempre il numero di ossidazione + 2. Nel rame metallico e nello zinco metallico le valenze di questi elementi appaiono essere rispettivamente $3\frac{1}{2}$ e $4\frac{1}{2}$. In modo analogo, al gallio si assegna la valenza metallica $3\frac{1}{2}$ e allo stagno, simile al germanio, quella di $2\frac{1}{2}$, nella sua forma metallica, lo stagno bianco.

Come spiegazioni di queste valenze frazionarie si postulò inoltre che c'è un orbitale, o piuttosto tre quarti di un orbitale per ogni atomo in un metallo, che serve a uno scopo speciale, e a cui non si possono assegnare elettroni nel conteggio usuale degli orbitali. Questo orbitale è chiamato « l'orbitale metallico ». Che un metallo debba avere tre quarti di un orbitale metallico per atomo per avere proprietà metalliche è un *puro postulato*, indicato da alcuni fatti sperimentali, da alcune proprietà osservate nei metalli, ma non derivato dalla equazione di SCHRODINGER o da alcuna altra teoria. Questo postulato dell'orbitale metallico si può ben comparare al postulato fatto da AVOGADRO, che le molecole nei solidi siano, in grandezza un quarto o la metà, forse il doppio, delle molecole dei gas.

Io non so se il postulato dell'orbitale metallico ed il sistema delle valenze metalliche che io ho formulato avrà la stessa sorte della ammissione di AVOGADRO circa il volume molecolare dei solidi. Non posso dire che questa teoria empirica dei metalli e delle leghe sia così buona da dover essere necessariamente adottata. Forse, qualcuno

penserà ad un modo completamente nuovo di trattare il problema della struttura dei metalli e delle leghe. Forse, non si dovrebbe estendere l'idea di valenza dai composti della chimica organica e dell'ordinaria chimica inorganica ai metalli ed ai composti intermetallici. Tuttavia, io sento che c'è ancora ragione di cercare di applicare gli antichi metodi usati dai chimici, incluso Avogadro, durante gli ultimi 200 anni, nello sforzo di scoprire leggi della natura per induzione da una grande quantità di informazioni sperimentali e di osservazioni.

Avogadro fu un grande uomo. Egli era un pensatore, un uomo che cercò di comprendere il mondo.

Nonostante sembri, che egli si allontanasse dalla sua idea, decidendo di scindere le molecole nei solidi, io penso che Avogadro veramente credette nelle molecole. Per esempio, nel 1839, egli dette una chiara discussione dell'isomeria in termini di struttura molecolare; egli descrisse due isomeri come sostanze che rappresentano differenti disposizioni dello stesso gruppo di atomi nelle loro molecole. E' un peccato che egli non fosse condotto da queste considerazioni a domandarsi quali siano le forze che tengono insieme gli atomi. Egli avrebbe forse potuto scoprire il legame chimico.

Una descrizione che egli dette di una molecola nel 1849 sembra quasi moderna. Egli scrisse: « Mi sembra che si possa pensare della combinazione di diversi atomi di tipi differenti solo come la loro unione in una singola molecola, in cui uno non può più distinguere le parti del volume che appartengono agli atomi singoli. Le atmosfere di corpi imponderabili che circondano gli atomi nello stato separato e che li tengono ad una certa distanza l'uno dall'altro, determinando così il volume, dovrebbero interpenetrarsi e combinarsi, in modo da formare una singola atmosfera per l'intera molecola, circondando i singoli atomi e portandoli piuttosto più vicini l'uno all'altro che non siano le molecole risultanti, determinando in questo modo i volumi molecolari dei composti ».

Questa sembra una descrizione moderna di una molecola, se si sostituisce l'atmosfera di corpi imponderabili con le nuvole elettroniche della moderna descrizione.

Non so se Avogadro sarebbe stato felice, o infelice, nel mondo moderno. I chimici adesso sanno troppe cose; forse dovremmo dire che i fisici hanno scoperto troppe cose. E' ora difficile per un chimico trovare una parte della chimica dove si possano fare ipotesi, ipotesi chimiche. Io quasi sento che Schrodinger rese al chimico un cattivo servizio, con lo sviluppare la sua equazione. Ma la biologia offre ancora una grande opportunità per la scoperta teorica, per la formulazione di nuove ipotesi. Forse Avogadro, se visse oggi, cercherebbe di pensare ad una nuova ipotesi di Avogadro, una ipotesi circa il gene, forse, gli enzimi, i virus, la natura della vita. Noi siamo fortunati nell'aver l'esempio di Avogadro, e l'ipotesi che egli fece circa i volumi dei gas e le molecole, nel 1811, con un esempio che mostra chiaramente quanto grande sia il valore di formulare l'ipotesi nel campo della scienza.



Ala fine della cerimonia il Presidente della Repubblica lascia la Sala.



Il Presidente della Repubblica lascia il Campidoglio.



Il concerto a Palazzo Venezia eseguito dalla Grande Orchestra Nazionale di Santa Cecilia diretta dal Maestro Fernando Previtali.