

FRANCO CALASCIBETTA (\*)

### L'evoluzione delle idee di D. Mendeleev rispetto all'ipotesi di Prout (1869-1889) (\*\*)

**Riassunto** - Nell'articolo viene esaminata l'evoluzione delle posizioni che D. Mendeleev, il fondatore del sistema periodico, ebbe rispetto all'ipotesi di Prout a partire dal 1871, data della prima estesa presentazione della legge periodica, fino al 1889.

Nel 1871 Mendeleev si era mostrato piuttosto cauto e non pregiudizialmente contrario rispetto alle ipotesi di una comune origine degli elementi da un'unica materia prima. Invece nel 1889, nella Faraday Lecture tenuta alla Chemical Society, egli bollò le idee di tipo proutiano, come «vecchie concezioni pitagoriche», fondate su «basi metafisiche».

Nell'articolo si passano quindi ad esaminare le possibili ragioni di tale mutamento di opinione, centrando soprattutto l'attenzione sulla speculazioni portate avanti in quegli anni da W. Crookes. Questo scienziato inglese infatti, pur nel tentativo di riconciliare la legge periodica con l'ipotesi di una evoluzione degli elementi chimici da un'unica materia prima, aveva oggettivamente finito per mettere in crisi il concetto di elemento, per come si era delineato nel corso dell'Ottocento, e di peso atomico, come grandezza fondamentale caratterizzante l'elemento, insostituibile per la costruzione stessa del sistema mendeleeviano.

#### The Evolution of Mendeleev's Ideas about Prout's Hypothesis (1869-1889)

**Summary** - In the paper the evolution of the relations between Mendeleev and Prout's hypothesis are examined, beginning from 1871 until 1889.

In 1871 Mendeleev, presenting for the first time extensively his periodic law, appeared cautious and not completely unfavorable as regards to the hypotheses about a common origin of the chemical elements. On the contrary in 1889, in Faraday Lecture at the Chemical Society, he condemned ideas on the existence of a primary matter, considering it an "old Pythagorean conception" founded only on "metaphysical bases".

The possible reasons of this opinion change are successively considered, calling chiefly the attention on the speculations presented by W. Crookes in those years. This English scientist in fact, trying to reconcile periodic law and hypothesis of a genesis of the chemical elements from a common primary matter, ended by putting in trouble the nineteenth-century conception of element, characterized by a definite atomic weight, fundamental for the construction of Mendeleev's system.

(\*) Dipartimento di Chimica, Università «La Sapienza», Roma.

(\*\*) Relazione presentata al IV Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (Venezia, 7-9 novembre 1991).

*L'atteggiamento di Mendeleev rispetto all'ipotesi di Prout.*

Come è noto, nel presentare in maniera organica all'intera comunità dei chimici la sua legge periodica, D. Mendeleev (1834-1907) nella sua memoria del 1871 pubblicata sugli *Annalen* di Liebig,<sup>1</sup> fece riferimento alle precedenti ricerche di J. B. Dumas (1800-1884), J. H. Gladstone (1827-1902) e altri,<sup>2</sup> come lavori che avevano in qualche misura aperto il campo alla sua scoperta. È da notare come i ricercatori ricordati da Mendeleev si fossero mossi nell'ottica di raccogliere gli elementi dalle proprietà simili in gruppi e di cercare delle relazioni aritmetiche tra i loro pesi atomici. In questa ricerca di regolarità essi si erano basati esplicitamente su una ipotesi di costituzione ultima comune di tutti gli elementi, cercando di evidenziare un parallelismo tra queste serie del mondo inorganico e le corrispondenti serie omologhe della chimica organica. L'idea era che la regolarità nella serie dei pesi atomici di elementi appartenenti allo stesso gruppo nascondesse l'effettiva loro composizione comune e che al limite tutti i pesi atomici potessero essere visti come multipli interi di una comune unità elementare da cui si erano in qualche maniera formati.<sup>3</sup>

Come è noto, questa ipotesi, avanzata fin dal 1816 da W. Prout (1785-1850),<sup>4</sup>

<sup>1</sup> D. MENDELEEV, *Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente*, Ann. Supplementband 8, (1871), 133-229. Questa memoria fu ripubblicata alcuni anni dopo in francese e in inglese, quando crebbe l'interesse della comunità internazionale rispetto alla legge periodica, soprattutto alla luce della conferma sperimentale dell'esistenza e delle proprietà previste da Mendeleev per due dei suoi treeka-elementi, cioè il gallio, scoperto da F. Lecoq de Boisboudran (1838-1912) nel 1875 e l'eka-boro, vale a dire lo scandio, scoperto da L.F. Nilson (1840-1899) nel 1879. È alla versione inglese, pubblicata con il titolo *The Periodic Law of the Chemical Elements*, sul *Chem. News* negli anni 1879 e 1880, rispettivamente nei volumi 40 e 41, che si farà riferimento nelle note seguenti. Le traduzioni furono precedute da una lettera dello stesso Mendeleev, scritta per l'occasione e pubblicata in *Chem. News* (1879), 40, 231-232.

<sup>2</sup> Dumas si era già occupato dell'argomento nel 1851, intervenendo al Meeting annuale della British Association for the Advancement of Science, tenuto ad Ipswich. Ritornò più diffusamente su questo tema anni dopo in J.B. DUMAS, *Mémoire sur les équivalents des corps simples*, *Compt. Rend.* (1857), 45, 709-731, (1858), 46, 951-953; (1858), 47, 1026-1034. Gli stessi concetti, ampliati, furono ripresentati in un'altra memoria dallo stesso titolo sul *Ann. Chim. Phys.* (1859), 67 (3<sup>a</sup> S.), 129-210. Per quanto riguarda Gladstone egli si occupò dell'argomento in J.H. GLADSTONE, *On the Relations between the Atomic Weights of Analogous Elements*, *Phil. Mag.* (1853), 5 (4<sup>a</sup> S.), 313-320. Oltre a Dumas e a Gladstone Mendeleev citò anche le ricerche, sempre nello stesso ambito, di J. P. Cooke (1827-1894), M. von Pettenkofer (1818-1901), P. Kramers (1827-1894), E. Lomonon (1837-1911), W. Odling (1829-1921). Tutti questi lavori ebbero effettivamente un ruolo nella genesi della scoperta mendeleeviana, che partì anch'essa inizialmente dallo studio delle regolarità aritmetiche tra i pesi atomici degli elementi appartenenti allo stesso gruppo, studio seguito poi da un'analisi comparata tra elementi di gruppi diversi. Su questo si veda anche quanto affermato da D.C. ROSSINI in *The Process of Discovery: Mendeleev and the Periodic Law*, *Ann. Sci.* (1974), 11, 181-204.

<sup>3</sup> Ad esempio Dumas (J. DUMAS, *Mémoire sur les équivalents des corps simples*, *Ann. Chim. Phys.* (Ref. 2)) affermava (pag. 209): «... l'analogie qui se révèle entre les radicaux de la Chimie minérale et les radicaux de la chimie organique autorise certainement à se demander si les premiers comme les seconds ne sont pas de corps composés... les équivalents des corps simples ou radicaux de la Chimie minérale semblent être tous de multiples d'une certaine unité...».

<sup>4</sup> Come noto l'ipotesi di Prout fu comunque dallo stesso autore definita «un'opinione niente'affatto nuova» e nella sua esposizione e diffusione ebbe un ruolo importante anche T.

che aveva attribuito all'idrogeno il ruolo di materia prima, era stata già confutata da J. J. Berzelius (1779-1848) nella sua opera di determinazione dei pesi atomici.<sup>7</sup> Inoltre essa negli anni '60 aveva subito l'impetosa analisi di J. S. Stas (1813-1891), che aveva escluso sulla base dei suoi dati sperimentali non solo l'idrogeno come possibile mattone ultimo ma anche sue frazioni pari a un mezzo o un quarto.<sup>8</sup> Tuttavia l'ipotesi di una costituzione unica degli elementi conservava una certa popolarità tra molti chimici e si cercava di aggirare la confutazione stasiana dando all'ipotesi di Prout, analogamente alla legge dei gas di Boyle e Mariotte, il valore di legge limite, a cui i pesi atomici reali non rispondevano perfettamente per minori fattori perturbativi.<sup>9</sup>

Lo stesso Mendeleev nel 1871, pur citando i dati analitici di Stas, contrari all'ipotesi proutiana, ricordava il possibile parallelismo tra le serie di elementi e le serie omologhe della chimica organica ed offriva anche lui una ingegnosa scappatoia per rendere l'ipotesi sulla natura composta degli elementi inattaccabile da qualsiasi falsificazione sperimentale: ammettendo che  $n$  particelle si potessero riunire per dare un atomo di un altro elemento, non era detto che il peso di questo secondo atomo dovesse essere necessariamente pari ad  $n$ . Una tale trasformazione infatti poteva anche essere accompagnata da una variazione di peso; dato che il peso era un particolare tipo di movimento della materia, non c'era ragione di negare che in tale trasformazione questo movimento si potesse convertire in qualche maniera in energia chimica.<sup>10</sup>

A parte questa notazione, comunque Mendeleev nel 1871 si mostrò piuttosto cauto nei confronti delle ipotesi su una materia prima da cui tutti gli elementi sarebbero derivati, osservando se mai che dal punto di vista pratico disquisire in base all'ipotesi di Prout sui decimali dei pesi atomici aveva poco senso dato che in molti casi l'incertezza su tali dati era dell'ordine di alcune unità.<sup>11</sup>

Questa posizione non pregiudizialmente contraria veniva mantenuta ancora nel 1879,<sup>12</sup> dove, nel sottolineare il ruolo della legge periodica, Mendeleev paragonava

Thomson (1775-1852). Sull'argomento un testo fondamentale resta quello di W.H. Brock, *From Prout to Protin: W. Prout and the Nature of Matter, 1785-1985*, Bristol and Boston, 1985.

<sup>7</sup> La posizione di Berzelius decisamente contraria all'arrotondamento dei valori dei pesi atomici a numeri interi, fatto proprio in riferimento all'ipotesi proutiana, fu mantenuta sino alla morte dal chimico svedese. Sull'argomento si rimanda al già citato testo di Brock (Ref. 4) pagg. 158-177.

<sup>8</sup> Si veda: a) J.S. STAS, *Sur les rapports réciproques des poids atomiques*, Bull. Acad. R. Belgique (1860), 30, 208-336; b) J.S. STAS, *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports naturels*, Bull. Acad. R. Belgique (1865), 33, 3-305.

<sup>9</sup> Ad esempio J.C.G. Mariquac (1817-1894) nelle sue osservazioni agli esperimenti di Stas (J.C.G. MARIQUAC, *Remarques sur le mémoire de M. Stas*, Bibl. Univ. (1865), 24, 371-6, pagg. 376) affermava: «il me semble impossible de ne pas ranger la loi de Prout à côté des lois de Mariotte et de Gay Lussac, et de ne pas admettre l'existence d'une cause essentielle en vertu de laquelle tous les poids atomiques devraient présenter des rapports simples, et de causes secondaires qui amènent de légères perturbations de ces rapports».

<sup>10</sup> D. MENDELEEV, *The Periodic Law of Chemical Elements*, (Ref. 1), Chem. News (1880), 41, pag. 99.

<sup>11</sup> *Ibid.*

<sup>12</sup> D. MENDELEEV, *The Periodic Law of Chemical Elements*, (Ref. 1), Chem. News (1879), 40, pag. 231.

essa proprio a quella che lui stesso definiva legge di Prout, l'una e l'altra tentativi di illuminare in qualche maniera la misteriosa natura degli elementi.

Del resto occorre dire che da un certo punto di vista proprio l'affermazione della legge periodica aveva provocato negli anni '70 e '80 dello scorso secolo un rafforzamento delle ipotesi sulla unicità della materia: la ricorrenza delle proprietà degli elementi per regolari aggiunte progressive al peso atomico faceva nascere l'idea che i pesi atomici potessero essere tutti tra loro in qualche semplice relazione.<sup>11</sup> E d'altra parte ad esempio M. Berthelot (1827-1907), nel suo condannare come non scientifiche le speculazioni sull'unicità della materia, mostrava anche lui di considerare argomentazioni tra loro analoghe sia l'ipotesi di Prout che le idee sulla periodicità.<sup>12</sup>

Quindi apparentemente può suscitare una qualche meraviglia che nel 1889, Mendeleev, celebrando alla Chemical Society il ventennale della prima enunciazione della legge periodica,<sup>13</sup> dedicasse una parte del suo discorso a bollare le ipotesi sulla unicità della materia come «vecchie concezioni pitagoriche» e tali da non poter reggere la prova sperimentale.<sup>14</sup> Questa posizione venne da allora in poi mantenuta da Mendeleev, che giunse addirittura a definire l'ipotesi di una materia prima costituente di tutti gli elementi come appartenente alla provincia del fantastico e non della scienza, diffidando i giovani che iniziavano ad occuparsi di Chimica dal perdere tempo con essa.<sup>15</sup>

La ragione di questo netto mutamento di posizione può essere ritrovata, come cercheremo di documentare nelle pagine seguenti, nella sensazione da parte di Mendeleev che la evoluzione delle idee sulla unicità della materia stava portando proprio in quegli anni un attacco agli stessi fondamenti della sua scoperta.<sup>16</sup>

<sup>11</sup> Si veda ad esempio G.D. Living, *Rep. British Association for the Advancement of Science*, Southampton 1882, 479-486, pag. 482, in cui l'autore, nel riferirsi all'ipotesi di Prout, parlava di una sua reazione recente al «colpo mortale» inferitogli dalle analisi di Stas. Tale reazione era dovuta al fatto che (pag. 482): «The periodic recurrence of the properties of the elements with regular additions to the atomic weights, like octaves in a musical scale, put forcibly before us by Mendelejeff, makes it difficult not to think that there is a simple relation between the atomic weights, though there may be causes producing slight perturbation of such a relation».

<sup>12</sup> M. BERTHELOT, *L'Usat de la Matière - Les Multiples de l'Hydrogène et les Éléments polymères*, in *Les Origines de l'Alchimie*, Paris 1885, pagg. 288-293.

<sup>13</sup> D. MENDELEEV, *The Periodic Law of the Chemical Elements (Faraday Lecture)*, J. Chem. Soc. (1889), 35, 654-656.

<sup>14</sup> *Ref.* 13, pagg. 643-644.

<sup>15</sup> D. MENDELEEV, *Principles of Chemistry*, London, 1905, vol. II, pag. 33. Il testo in questione è la traduzione ad opera di G. Kamensky della VII edizione di «*Основы химии*», S. Pietroburgo, 1902. E a questa edizione inglese che faremo riferimento nelle note successive.

<sup>16</sup> Questa ipotesi è comunque nata all'interno di una logica scientifica. Resta degna di attenzione l'ipotesi più «esterna», avanzata da L. Cerrini, che di Mendeleev e della legge periodica si è occupato particolarmente, di una avversione di Mendeleev per una dottrina dell'unicità della materia, in qualche misura legata all'educazione umanistica classicheggiante. Questa ultima era cara alla classe reazionaria e quindi venne osteggiata sempre più nel corso degli anni da Mendeleev, sostenitore di una cultura tecnica e scientifica, necessaria alla modernizzazione del suo paese. Su questo punto si veda specificamente L. CERRINI, *Lezioni dalla storia: le teorie come ostacoli epistemologici*, in «Atti del II Seminario di Chimica Inorganica e Metallorganica», Clusd. Milano 1986, pagg. 197-206.

*La spettroscopia e le idee sulla unicità della materia.*

L'evoluzione, che si ebbe nella seconda metà dell'ottocento, delle speculazioni su una materia prima alla base di tutti gli elementi ed in genere sulla possibilità di evidenziare la scomposizione di questi ultimi in costituenti più semplici, fu dovuta innanzitutto allo sviluppo degli studi degli spettri di emissione e di assorbimento.

Rispetto a questo punto occorre ricordare che indubbiamente, dal suo apparire agli inizi degli anni '60,<sup>17</sup> l'analisi spettrale aveva fornito un importante contributo all'aumento del numero di elementi conosciuti, il che aveva favorito gli studi sulla periodicità culminati nel lavoro di Mendeleev. Tuttavia, negli anni successivi, lo studio degli spettri di emissione si legò sovente ad ipotesi sulla possibilità di decomporre i costituenti elementari: il fatto che lo spettro di emissione di un elemento apparisse più o meno complesso a seconda della sorgente di eccitazione utilizzata, poteva infatti essere ritenuto un segnale di decomposizione più o meno accentuata.

Un altro indizio di una natura composta di quelli che a questo punto diventavano «i cosiddetti elementi» era la coincidenza, vera o presunta, di alcune righe spettrali di elementi appartenenti allo stesso gruppo, che veniva vista come la traccia di un comune costituente da cui essi sarebbero stati formati. Di queste speculazioni, in cui si distinse l'inglese J.N. Lockyer (1836-1920),<sup>18</sup> l'aspetto più pericoloso per le concezioni mendeleeviane era che una riga in uno spettro finiva per essere presa come indizio di un nuovo elemento, il che rischiava di sconvolgere in continuazione l'ordinata costruzione della tavola periodica, che aveva se mai bisogno di alcuni ben mirati nuovi inserimenti in certe caselle ancora vuote e non di continui attentati ad elementi già caratterizzati, che avevano trovato una precisa collocazione all'interno della classificazione mendeleeviana.

Mendeleev aveva già opportunamente sottolineato come lo spettro di emissione fosse caratteristico non dell'atomo ma della molecola.<sup>19</sup> Anche successivamente egli mantenne una posizione di estrema cautela sulla interpretazione teorica dei fenomeni spettrali e, pur non escludendo che ci potesse essere qualche connessione tra peso atomico, analogie chimiche e posizioni delle righe dello spettro, continuò a ritenere che per il momento si era di fronte solo a tentativi che non portavano ad alcuna conclusione affidabile.<sup>20</sup>

<sup>17</sup> L'analisi spettrale come mezzo di indagine chimica venne introdotta come noto da R.W. Bunsen (1811-1899) e G. Kirchhoff (1824-1887) con le due memorie congiunte: a) R.W. BUNSEN, G. KIRCHHOFF, *Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen*, Pogg. Ann. (1860), 110, 161-189; b) R.W. BUNSEN, G. KIRCHHOFF, *Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen*, Pogg. Ann. (1861), 111, 337-382. In questa seconda memoria il nuovo metodo di analisi venne applicato per individuare due nuovi elementi del gruppo dei metalli alcalini, il cesio e il rubidio.

<sup>18</sup> J.N. Lockyer dedicò a partire dagli anni '70 dello scorso secolo molti dei suoi scritti all'ipotesi sulla natura composta degli elementi. Relativamente al periodo di cui ci stiamo occupando si vedano ad esempio: a) J.N. LOCKYER, *Discussion of the Working Hypothesis that the so-called Elements are Compound Bodies*, Chem. News (1879), 39, 1-7; 11-16; b) J.N. LOCKYER, *The Supposed Compound Nature of the Elements*, Chem. News (1879), 40, 101.

<sup>19</sup> D. MENDELEEV, *The Periodic Law of Chemical Elements*, (Rel. 1), Chem. News (1879), 40, pag. 243.

<sup>20</sup> D. MENDELEEV, *Principles of Chemistry*, (Rel. 13), Vol. I, pag. 391.

*Il problema delle terre rare.*

Un altro filone di ricerca, che finiva per dare sostegno alla teoria che gli elementi, determinati in base all'usuale definizione operativa lavoisieriana, non fossero in realtà i costituenti ultimi la materia, fu l'analisi delle cosiddette «terre rare». Tale gruppo di elementi, più tardi chiamati «lantanidi», era conosciuto solo in minima parte al tempo della prima enunciazione della legge periodica. Questo indubbiamente costituì un vantaggio per Mendeleev, che non dovette da subito cimentarsi col problema di dover trovare un posto a questi elementi, tutti praticamente uguali nelle proprietà chimiche e di peso atomico simile. La odierna loro collocazione collettiva in un'unica casella, nel terzo gruppo dopo il bario, si affermò definitivamente in realtà solo molto più tardi, a partire dalle ricerche di H. G. J. Moseley (1887-1915),<sup>21</sup> quando divenne determinabile quale doveva essere il numero complessivo di lantanidi. Ma certamente per Mendeleev negli anni '70 e '80 dello scorso secolo, questa moltitudine imprecisata di nuovi elementi, tutti dal peso atomico incerto e comunque simile, che venivano annunciati e poi smentiti, si dividevano in due o tre per poi magari riunificarsi, sulla base delle particolari tecniche di separazione e di rilevazione utilizzate dal singolo ricercatore, dovette costituire un consistente punto oscuro della sua dottrina della periodicità. La posizione di Mendeleev fu quella di ignorare il più possibile questi nuovi elementi e di ritardarne l'inserimento nella sua tavola, adducendo il motivo giustificato della incertezza che regnava ancora su di loro.<sup>22</sup> Tuttavia, anche quando l'esistenza di alcuni di essi venne confermata da più fonti autorevoli, Mendeleev, dopo aver tentato di metterne comunque alcuni nei posti vuoti del terzo e del quarto gruppo, serie pari, continuò a tener fuori i rimanenti (praseodimio, neodimio, gadolinio, erbio) dal suo sistema, relegandoli in una citazione in nota, in cui ammetteva che l'intero problema andava riaffrontato.<sup>23</sup> Egli mantenne sino in fondo delle riserve anche sulla proposta di uno dei più convinti assertori della legge mendeleeviana, il cecoslovacco B. Brauner (1855-1935), che ipotizzava un gruppo interperiodico per accogliere l'insieme di questi elementi.<sup>24</sup> Al proposito occorre dire che già le triadi del gruppo ottavo potevano essere viste come un «escamotage» per le terre rare si rischiava di dover costruire un nuovo e più grande «ospedale per incurabili», come era stata ironicamente definita<sup>25</sup> la collocazione di ferro, cobalto, nichel e degli altri elementi dell'ottavo gruppo.

È però opportuno a questo punto chiarire perché il proliferare di elementi del gruppo delle «terre rare» si risolveva in realtà in un rafforzamento delle ipotesi

<sup>21</sup> H.G.J. MOSELEY, *The High-Frequency Spectra of the Elements. Part II*, Phil. Mag. (1914), 27 (6° S), 703-713.

<sup>22</sup> D. MENDELEEV, *The Periodic Law of Chemical Elements*, (Ref. 1), Chem. News (1879), 40, 248, 251.

<sup>23</sup> D. MENDELEEV, *Principles of Chemistry*, (Ref. 13), Vol. I, pag. XVII (prefa).

<sup>24</sup> *Principles of Chemistry*, (Ref. 13), Vol. II, pagg. 105-124. Si tenga presente che queste pagine sulle terre rare, nella VII edizione del testo di Mendeleev, furono scritte proprio da Brauner, pensiamo soprattutto per l'evidente difficoltà di Mendeleev nell'affrontare il tema, uno dei più grandi problemi lasciati irrisolti dalla sua legge periodica.

<sup>25</sup> W. GROSS, *Elements and Meta-Elements*, J. Chem. Soc. (1888), 55, 487-504.

sulla unicità della materia. Questo fu un persistente atteggiamento mantenuto rispetto al problema nel secolo scorso: tanto più gli elementi, i mattoni costituenti, aumentavano di numero, tanto più, riguardo alla costituzione della materia, si faceva strada un'idea di semplicità, la convinzione che la natura non potesse essere così complessa e disordinata, che sotto le apparenze degli elementi comunemente accettati in base al criterio lavoisieriano ci dovesse essere un principio unificante. In questo senso l'ordine del sistema periodico costituì a partire dalla fine degli anni '70 un punto fermo,<sup>26</sup> per cui non desta meraviglia che uno degli studiosi del problema della separazione degli elementi delle «terre rare», l'inglese W. Crookes (1832-1919), partisse per la sua rivisitazione del concetto stesso di elemento proprio dal tentativo di salvare il sistema periodico dall'invasione di decine di nuovi candidati. Vedremo però qui di seguito come l'evoluzione delle sue idee costituì oggettivamente un attacco alle fondamenta del sistema periodico mendeleviano, basato proprio sull'elemento per come si era andato delineando in tutto il diciannovesimo secolo e soprattutto sul peso atomico, inteso come essenziale tramite tra le proprietà osservabili delle sostanze e il mondo degli elementi chimici.

#### *I meta-elementi di W. Crookes.*

Le ricerche di Crookes nell'ambito delle terre rare si svilupparono dall'inizio degli anni '80, a partire dall'osservazione che ponendo in un tubo, in cui si era fatto il vuoto, certe sostanze e sottoponendole a scarica elettrica, esse emettevano luce fosforescente.<sup>27</sup> In particolare le terre rare davano uno spettro discontinuo, di aspetto diverso a seconda del campione analizzato. Questo parve subito a Crookes interessante ai fini della messa a punto di un nuovo metodo per rivelare la presenza anche in tracce di elementi conosciuti o per scoprirne di nuovi.<sup>28</sup>

Su questo secondo punto le idee di Crookes subirono una indubbia evoluzione in poco tempo, come possiamo evidenziare analizzando i suoi lavori di quegli anni. Nel 1881 ancora affermava che uno spettro di fosforescenza non era sufficiente a stabilire l'esistenza di un nuovo elemento; questa poteva essere supposta solo quando si conosceva quali elementi noti potevano essere presenti nel campione e si era in grado di stabilire che nessuno di essi, da solo o in miscela, poteva dare lo spettro osservato.<sup>29</sup> Nel 1883, dopo aver osservato che l'ossido di ittrio (che come

<sup>26</sup> Abbiamo al proposito già citato G.D. Living (Ref. 11). Potremmo aggiungere la posizione sostenuta nel 1883 dal già ricordato J.H. Gladstone (cfr. Ref. 2) in *Rep. British Association for the Advancement of Science, Southport 1883*, 448-454. Egli, pur mostrandosi a questo punto non del tutto convinto delle evidenze sperimentali delle ipotesi sulla unicità della materia, affermava comunque che «the remarkable relations between the atomic weights of the elements, and many peculiarities of the grouping, force upon us the conviction that they are not separate bodies created without reference to one another, but that they have been originally fashioned, or have been built up from one another, according to some general plan» (pag. 455).

<sup>27</sup> W. CROOKES, *On Discontinuous Phosphorescent Spectra in High Vacua*, *Proc. Royal Society* (1881), 32, 206-213.

<sup>28</sup> W. CROOKES, *On Radiant Matter Spectroscopy. A New Method of Spectrum Analysis*, *Proc. Royal Society* (1883), 35, 262-271.

<sup>29</sup> Ref. 27, pag. 212.

noto, non fa in realtà parte dei lantanidi, ma si trova sempre associato ad essi in natura per la notevole somiglianza di proprietà non dava fosforescenza mentre la dava il suo solfato, attratto dall'estrema sensibilità del metodo Crookes giunse ad ipotizzare che esso potesse essere utilizzato per rivelare ittrio anche se presente in un minerale appena in una parte su un milione.<sup>29</sup> Il fatto che comunque lo spettro di fosforescenza di un elemento fosse notevolmente modificato dalla presenza di un altro gli faceva affermare ancora nel 1885 che le inferenze tratte dall'analisi spettrale non erano di per sé sufficienti a meno che lo spettroscopista non « camminasse mano nella mano » col chimico.<sup>30</sup>

È a questo punto che in pochi mesi si assiste ad una svolta nell'atteggiamento di Crookes. Nel tentativo di arrivare ad una effettiva invarianza dello spettro di fosforescenza per l'ittrio, per evidenziarne le peculiarità rispetto a quelli di altri elementi dello stesso gruppo, egli sottopose i suoi campioni ad un lungo ed estenuante processo di separazione basato sulla precipitazione frazionata con una soluzione diluita di ammoniacca. Mano a mano che il processo di frazionamento proseguiva egli notava<sup>31</sup> per le varie frazioni cinque differenti spettri in cui divenivano predominanti le cinque diverse regioni dello spettro originario dell'ittrio (Fig. 1).

L'ipotesi che minime impurezze di altri elementi di cui le frazioni andavano arricchendosi potessero alterare così profondamente gli spettri ottenuti sembrò inaccettabile per Crookes che giunse alla convinzione che con un sistematico lavoro chimico, unito ad un potente mezzo di rivelazione, egli era riuscito a separare differenti componenti di quello che sino ad allora era stato ritenuto un elemento puro.<sup>32</sup> Crookes presumeva che tali frazioni dovessero presentare qualche minima differenza nel peso atomico, ma di fatto non era in grado di dimostrarlo.<sup>33</sup>

Una possibilità a questo punto era sicuramente quella di dare a ciascuno di tali componenti la dignità di elemento, come ad esempio proprio in quegli anni aveva proposto L. F. Nilson (ricordato in nota 1 a proposito della scoperta dello scandio) per spiegare la complessità e la non invarianza degli spettri di assorbimento del didimio, del samario e delle altre terre rare.<sup>34</sup> Il problema era che in tale caso il sistema periodico avrebbe perso valore per l'aggiunta di un numero imprecisato di nuovi presunti elementi, che presentavano a volte lo stesso valore di peso atomico.

A questo punto Crookes trovò una sua soluzione al problema introducendo l'idea che in qualche caso il vecchio concetto di elemento andasse sostituito dall'idea di « gruppo elementare ». Questo raggruppamento era costituito di atomi non esattamente uguali, per cui il peso atomico che lo rappresentava era in realtà

<sup>29</sup> Ref. 28, pag. 271.

<sup>30</sup> W. CROOKES, *On Radiant Matter Spectroscopy. Part II. Samarium*, Proc. Royal Society (1885), 35, 414-422.

<sup>31</sup> W. CROOKES, *On the Fractionation of Yttria*, Rep. British Association for the Advancement of Science, Birmingham 1886, 586-590, pag. 588.

<sup>32</sup> Ref. 32, pag. 387.

<sup>33</sup> W. CROOKES, Rep. British Association for the Advancement of Science, Birmingham 1886, 558-576, pag. 571.

<sup>34</sup> G. KATZ, L.F. NILSON, *Studien über die Componenten der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden*, Ber. (1887), 20, 2134 (cf. Chem. News (1887), 36, 74-77 ... 172-173).



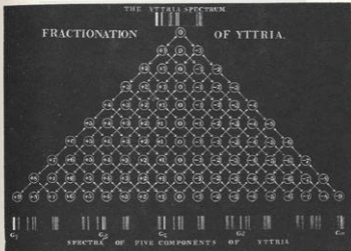


Fig. 1 - «Il frazionamento dell'itrio e gli spettri dei suoi cinque componenti» secondo W. Crookes (cfr. Ref. 32). Negli spettri le bande predominanti sono indicate con G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, ecc.

solo una media tra i pesi degli atomi costituenti. I componenti il gruppo elementare, i cosiddetti «meta-elementi» erano i responsabili delle diverse bande ottenute spettroscopicamente e potevano essere separati tra loro, se sottoposti ad una opportuna reazione chimica. Questo era ad esempio per Crookes il caso del praseodimio e del neodimio individuati in quegli anni. Il vecchio didimio aveva un definito peso atomico, formava dei sali ben distinti ed era stato ritenuto un elemento fino ad allora. In un particolare processo chimico si era riusciti a dividerlo in due frazioni e quindi non poteva più essere considerato un elemento; ma nulla assicurava che le due frazioni non fossero a loro volta miscele di più componenti che aspettavano il processo opportuno per essere evidenziate. Il peso atomico costante poteva essere quindi non una certezza di essere arrivati a costituenti elementari ma solo che non si era trovato ancora il mezzo chimico per dividere ulteriormente una miscela di più componenti, a questo punto in numero e peso atomico del tutto imprecisabili.<sup>16</sup> A questi componenti Crookes, proprio per salvare il sistema periodico non dava come detto il rango di elementi: nella tavola periodica a questo punto comparivano non più gli elementi, ma i gruppi elementari.

<sup>16</sup> W. CROOKES, *Elements and Meta-Elements*, (Ref. 25), pag. 498.

*Le speculazioni sulla genesi degli elementi.*

Questa catena di ipotesi, legata all'interpretazione dei dati sperimentali a cui ho accennato, fu la base per una ardita speculazione sull'origine degli elementi, in quella che Crookes definì una «evoluzione inorganica». A partire dall'originale materia prima, il «protilio», in un processo di raffreddamento da una temperatura iniziale inconcepibilmente alta, si sarebbero via via formati i «cosiddetti elementi». Quando la successione di eventi che aveva portato alla formazione di un determinato raggruppamento di particelle prime era stata sufficientemente lenta, ciò aveva dato luogo ad elementi ben distinti e determinati. Quando invece il processo di raffreddamento era avvenuto più rapidamente si erano formati i costituenti elementari più vicini tra loro in peso atomico e proprietà, fino al caso limite delle terre rare, l'ammasso di cianfrusaglie cosmico («cosmical lumber-room»), di elementi arrestati prematuramente nel loro processo, i veri anelli mancanti di questa sorta di darwinismo inorganico.<sup>37</sup> La rappresentazione che dava Crookes del sistema periodico (Fig. 2) stava quindi proprio ad indicare questo filo evolutivo che legava tutti gli elementi realmente esistenti, che costituivano solo delle piattaforme di stabilità che avevano nel tempo assorbito gli instabili gradini della scala evolutiva, originariamente presenti intorno a loro.

*La necessità del conservatorismo mendeleeviano.*

È tempo ormai di abbandonare Crookes e la sua «immaginazione scientifica», lasciata forse, come lui stesso ammetteva, troppo «a briglia sciolta».<sup>38</sup> Torniamo in conclusione a Mendeleev e a come egli dovette considerare questi tentativi di legare sistema periodico e ipotesi sulla costituzione ultima della materia.

In queste speculazioni, come visto, si perdeva il significato stesso di elemento costruito in tutto l'ottocento, che Mendeleev aveva così chiaramente esplicitato sin dalla sua memoria del 1871, distinguendolo dall'idea di sostanza semplice, legandolo all'idea di atomo, chimicamente inteso, e precisando quali proprietà fossero intrinseche non della sostanza semplice ma dell'elemento.<sup>39</sup> Tra esse, fondamentale per la fondazione stessa del sistema periodico, era il peso atomico, un concetto fino ad allora di indistruttibile solidità, costruito grazie al lavoro di generazioni di chimici. Tale concetto non poteva essere messo da parte per far posto ad una definizione di

<sup>37</sup> Ref. 34, page 568-569.

<sup>38</sup> W. CROOKES, *Genesis of the Elements*, Chem. News (1887), 55, 81-88 e 95-99, page 99. Indubbiamente Crookes fu, e tale viene considerato dagli storici della scienza (cfr. ad esempio W. H. Brock, Ref. 4, page 179-181), il prototipo del «Victorian sage», incline sovente a lasciarsi oltre le esperienze di laboratorio in speculazioni ardite e ricche di fascino, caratteristica che condivise con J.N. Lockyer (ricordato in Ref. 17), l'altro grande scienziato inglese del periodo, sostenitore delle ipotesi sulla unicità della materia. Per quanto riguarda Crookes queste ardite ipotesi sono state collegate anche ad altri aspetti della sua personalità, mostrati ad esempio dal suo duraturo interesse per i fenomeni parapsichici (su questo si veda anche la biografia, sempre a cura di W. H. Brock, in C.G. GILBERT, *Dictionary of Scientific Biography*, Scribner's Sons, New York, Vol. III, 1971, page 474-482).

<sup>39</sup> D. MENDELEEV, *The Periodic Law of Chemical Elements*, (Ref. 1), Chem. News (1879), 40, pag. 243.

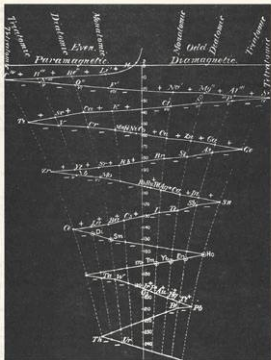


Fig. 2 - Il sistema periodico nella rappresentazione di W. Crookes (cfr. Ref. 34).

elemento solo in base ad una riga osservata mediante l'uso di questa o quella tecnica spettroscopica.

Per salvare il ruolo del peso atomico come valore assoluto caratterizzante l'elemento, Mendeleev risponderò più volte un'idea, che potrebbe perfino sembrare anacronistica anche rispetto all'epoca storica trattata, di un'applicazione del newtonianesimo in Chimica: la massa, e quindi il peso ad essa collegato, rappresentava l'attributo fondamentale a cui legare tutte le proprietà della materia.<sup>40</sup> Le leggi della

<sup>40</sup> Citato ad esempio dai *Principles of Chemistry*, (Ref. 15, Vol. II, pag. 31): «The mass of a

meccanica, in mano ad un futuro nuovo Newton, sarebbero un giorno divenute il principio universale unificante a cui avrebbero dovuto sottostare gli elementi chimici, che erano in natura i portatori della specificità e della individualità.<sup>40</sup>

È inutile dire che questa parte delle idee di Mendeleev si sarebbe inevitabilmente rivelata insufficiente a reggere la sfida che pochi anni dopo avrebbero portato la scoperta dell'elettrone e dei fenomeni della radioattività.<sup>41</sup> Ovviamente non era il peso atomico la variabile legata direttamente alla periodicità. Negli anni di cui ci siamo occupati però esso costituiva ancora l'unico dato certo utilizzabile dai chimici per passare dalle proprietà osservabili al concetto di elemento. Abbandonarlo in nome di tecniche, utili dal punto di vista analitico, ma che al momento non si era assolutamente in grado di padroneggiare teoricamente, avrebbe avuto come risultato la perdita di qualsiasi criterio di definizione operativa di elemento<sup>42</sup> e quindi della possibilità di una sicura classificazione chimica della materia.

substance is that property on which all its remaining properties must be dependent, because they are all determined by similar conditions or by those forces which act in determining the weight of a substance, and this is directly proportional to its mass.

<sup>40</sup> Ad esempio nella conferenza alla Chemical Society del 1889 (Ref. 13, pag. 645) affermava: «Chemistry has found an answer to the question as to the causes of multitudes; and while retaining the conception of many elements, all submitted to a discipline of general law, it offers an escape from the Indian Nirvana — the absorption in the universal, replacing it by the individualised».

<sup>41</sup> D'altro canto la rapida accettazione, da parte della comunità scientifica, della scoperta delle particelle subatomiche e dei fenomeni di transmutazione degli elementi legati ai processi di decadimento radioattivo è stata giustamente collegata proprio alla diffusione delle speculazioni proiettate tra i chimici dell'ottocento (vedi ad es. W.V. FARRAR, *Nineteenth-Century Speculations on the Complexity of the Chemical Elements*, Brit. J. Hist. Sc. (1965), 2, 297-323).

<sup>42</sup> R.K. DeKosky (in *Spectroscopy and Elements in the Late Nineteenth-Century: the Work of Sir William Crookes*, Brit. J. Hist. Sc. (1973), 6, 400-429) ha sottolineato l'ambiguità e la nebulosità del concetto di elemento, che esce fuori dalla catena di ipotesi di Crookes, esprimendo anche giustificati dubbi su una presunta derivazione del moderno concetto di isotopo dall'idea di meta-elemento. Qualche riserva avanzerei invece sulla tesi di DeKosky di considerare parimenti nebulosa la situazione del concetto di elemento nel tardo ottocento presso tutta la comunità dei chimici. È ovvio che la moderna definizione di elemento è diversa da quella corrente per tutto il secolo scorso; tuttavia questa ultima appare ancora perfettamente chiara, non ambigua e fonnante, se contestualizzata agli anni di cui siamo trattando.