

MATTEO LEONE \* - NADIA ROBOTTI \*

## Verso un nuovo atomo: le vie spettroscopiche di William Crookes e di Norman Lockyer \*\*

### Toward a new atom: the spectroscopic ways of William Crookes and Norman Lockyer.

**Summary** – In this paper the studies carried on by the chemistry William Crookes and the astrophysicist Norman Lockyer are analyzed and paralleled, in reference to their meaning for the subject of atom complexity and dissociability.

Following the Prout's suggestion (1816) that the atomic weights of all pure chemical elements were whole numbers, and the subsequent "confutations", like the Stas' one (1860), there were several attempts "to save" the "Prout's law", by suggesting a modified version of it, or by criticizing the experimental techniques for chemical purifications.

Another attempt made use of atomic spectroscopy, following the Kirchhoff's demonstration of equality between emission spectra and absorption spectra (1859). In particular, since 1873 Lockyer suggested, on the ground of experimental evidence, the existence inside the atoms of elementary forms of matter. In 1897 such hypothesis, suitably enriched and modified, put forth a new spectroscopic criterion for identifying the dissociated versions of the elements: the so-called "proto-elements".

In 1886, while studying the rare earths, Crookes stated of having spectroscopically demonstrated that "there are certainly five, and probably eight, constituents into which yttrium may be *split*": according to Crookes the elements were aggregations of "meta-elements" of different mass.

Both approaches ensued from an idea of superiority of spectral evidence over the traditional chemical methods. However, while meta-elements turned out to be due to impurities in the Crookes' samples, the proto-elements changed into ionized atoms (Bohr, 1913) and aided the transition from classical physics to modern physics.

\* Dipartimento di Fisica, Università di Genova.

\*\* Relazione presentata all'VIII Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (Arezzo, 28-30 ottobre 1999).

## 1. PROUT E LA MATERIA PRIMA

Nel 1816 il chimico inglese William Prout annunciava pubblicamente di aver dimostrato, principalmente per via matematica, che i pesi atomici dei vari elementi sono multipli interi del peso atomico di una materia prima (πρώτη ὑλη), e che «possiamo quasi ritenere che il πρώτη ὑλη degli antichi sia realizzato nell'idrogeno».<sup>1</sup> «Un'opinione», aggiungeva Prout, «per nulla nuova». Speculazioni analoghe a quella di Prout erano infatti già state formulate da chimici quali Humphry Davy,<sup>2</sup> Thomas Thomson<sup>3</sup> e John Miers.<sup>4</sup> Come è già stato osservato,<sup>5</sup> l'ipotesi di Prout era in realtà costituita da due sottoipotesi: che i pesi atomici fossero multipli interi del peso atomico dell'idrogeno, e che l'idrogeno (o, comunque, uno o due altri elementi) rappresentasse la materia prima. Se dell'ipotesi che i pesi atomici fossero multipli interi del peso atomico dell'idrogeno può trovarsi una sorta di anticipazione in Davy,<sup>6</sup> l'ipotesi dell'elemento come materia prima può farsi risalire almeno ai filosofi presocratici. Talete individua tale componente fondamentale nell'acqua. Anassimandro la sostituisce con l'*apeiron*, un principio fisico indefinito in grado di apparire in diverse forme; Anassimene, a sua volta sostituisce tale principio con l'aria. Infine, Parmenide propone come principio primo, sulla base della logica e non dell'esperienza, l'Essere, dal quale, per la *reductio ad absurdum*, l'impossibilità del mutamento. Da Parmenide deriva che il mutamento nella materia può essere

<sup>1</sup> W. PROUT, *Correction of a mistake in the essay on the relation between the specific gravities of bodies*, «Annals of Philosophy», 7, 1816, pp. 111-13.

<sup>2</sup> Di particolare rilievo sono i suoi *Elements of Chemical Philosophy* pubblicati nel 1812. Davy scriveva, «La materia può in ultimo rivelarsi in essenza la stessa, differendo solo nella disposizione delle sue particelle; ovvero due o tre sostanze semplici possono produrre tutta la varietà di corpi composti». Si veda, H. DAVY, *The Collected Works of Sir Humphry Davy Bart.*, London, Smith Elder, 1839-40, 4° vol., pp. 42, 132.

<sup>3</sup> T. THOMSON, *System of Chemistry*, Edinburgh, J. Brown, 1802, 2 vols. Thomson scriveva che «il termine sostanza semplice in chimica non significa nulla di più di un corpo le cui componenti sono ignote (...) molti di quei corpi che attualmente consideriamo semplici saranno decomposti; e assai probabilmente un nuovo insieme di corpi semplici, di cui ora siamo ignari, verrà alla luce. Essi potranno essere a loro volta decomponibili, e saranno così scoperti nuovi corpi semplici; fino a quando (...) quelli realmente semplici ed elementari, dei quali tutte le sostanze sono in ultimo composte, verranno alla luce». Citato in *System of Chemistry*, 1° vol., p. 386.

<sup>4</sup> J. MIERS, *On the composition of azote*, «Annals of Philosophy», 3, 1814, pp. 364-72; 4, pp. 180, 260. Si chiedeva Miers: «perché non può essere che altri tipi di materia, attualmente ritenuti semplici, abbiano anche degli atomi dello stesso ordine, ma di membri differenti degli stessi due generi di atomi elementari [idrogeno e ossigeno]?», op. cit., p. 371.

<sup>5</sup> Su questo punto si veda W.H. BROCK, *From Protyle to Proton*, Bristol, Adam Hilger, 1985. In particolare, p. 92.

<sup>6</sup> «[Quelle] sostanze ora considerate come elementi primari devono essere considerati invece come secondari; ma i numeri che li rappresentano sarebbero i medesimi, ed essi probabilmente si rivelerebbero tutti prodotti da addizioni di alcuni numeri semplici o parti frazionali (...).» Si veda H. DAVY, *The Collected Works of Sir Humphry Davy Bart.*, 4° vol., p. 364.

«spiegato» invocando unioni e separazioni di un certo numero di unità primordiali (come fecero gli atomisti). È Aristotele il primo a mettere in discussione le spiegazioni corpuscolari del mutamento. Mentre i presocratici ammettono una materia fisica primordiale, Aristotele distingue nettamente 1) mutamenti di ogni specie, in cui il sostrato permane,<sup>7</sup> e 2) la generazione, in cui non permane un sostrato fisico identico a se stesso.<sup>8</sup>

Sebbene l'atomismo classico avesse come obiettivo la soluzione di problemi filosofici, mentre l'ipotesi di Prout mirasse a risolvere questioni di natura sperimentale, entrambe le posizioni si inserivano in una tradizione di ricerca volta a ridurre la molteplicità degli eventi naturali a pochi principi.<sup>9</sup>

Le difficoltà sperimentali nelle quali si imbatté l'ipotesi di Prout condussero, nei decenni successivi, alla conclusione che la legge, secondo cui il peso atomico degli elementi è multiplo intero del peso atomico dell'idrogeno, è in molte circostanze inadeguata.<sup>10</sup> Una conclusione che culminò con la «confutazione» operata dal chimico Jean Stas,<sup>11</sup> legata a misure sul peso atomico del cloro (35,5).

Nel corso di una *Graham Lecture* (presso la Hall of the Andersonian Institution, Glasgow, 16 marzo 1887), T.E. Thorpe<sup>12</sup> ricordò a questo proposito che «non molti anni fa'» il lavoro di Stas si era guadagnato la reputazione di aver «demolito per sempre la dottrina dell'*hylé* primordiale» e che, parallelamente, l'aforisma di Roger Bacon «barley is a horse by possibility, and wheat is a possible man, and man is possible wheat» veniva ritenuto «un ozioso modo di dire».<sup>13</sup>

<sup>7</sup> ARISTOTELE, *De Generazione et corruptione* I 4, 319b 10.

<sup>8</sup> ARISTOTELE, *ibid.*, 319b 15.

<sup>9</sup> Mendeleev individua nell'«*assenza di induzioni da esperimenti*» [corsov nostro] e nel tentativo di «scoprire una qualche unità nell'immensa diversità delle individualità che ci circondano» l'origine dell'idea di un'unica materia prima. Cfr. D. MENDELEEV, *The Periodic Law of the Chemical Elements (Faraday Lecture)*, «Journal of the Chemical Society», 55, pp. 634-56; p. 644. Per un'attenta disamina dell'influenza che le ricerche di Crookes ebbero sul pensiero di Mendeleev si veda F. CALASCIBETTA (a cura di), *L'evoluzione delle idee di D. Mendeleev rispetto all'ipotesi di Prout (1869-1889)*, «Atti del IV Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica», Venezia, 7-9 novembre 1991, Roma, Accademia delle Scienze detta dei XL, 1992, pp. 301-312.

<sup>10</sup> Per una ricostruzione del dibattito sull'ipotesi di Prout, che non affronteremo in questa sede, si veda W.H. BROCK, op. cit., nota 5, pp. 143-78.

<sup>11</sup> J. STAS, *Researches on the mutual relations of atomic weights*, «Bull. Acad. R. Belg.», 10, 1860, pp. 208-336.

<sup>12</sup> T.E. THORPE, *On certain modern developments of Graham's ideas concerning the constitution of matter*, «Nature», 31 marzo 1887, pp. 522-524; 7 aprile 1887, pp. 547-549; p. 548.

<sup>13</sup> Opinione, questa, non priva di basi filosofiche. Nella *dottrina degli elementi* di Aristotele, quando *hylé* designa ciò da cui qualcosa ha origine, diviene un concetto *astratto*, relativo e mai reversibile. Come osserva Ingemar Düring, una delle massime autorità nel campo degli studi aristotelici, «la *proté hylé* è ciò da cui qualcosa ha avuto 'immediatamente' origine (per es. la statua dal bronzo). È facile comprendere quanto sia naturale generalizzare questo concetto di *hylé*, di guisa che, in tutti i casi in cui un X diventa un Y, si può dire che X è la *hylé* di Y». Tuttavia, «quando il vino si trasforma in aceto, Aristotele non considera *hylé* il vino; quando un animale muore, l'essere vivente non è la *hylé* del corpo morto. Il processo della generazione, in cui c'è



L'impressione in base alla quale numerosi pesi atomici apparivano comunque vicini a un numero intero (utilizzando come scala di misura il peso atomico dell'idrogeno), indusse diversi ricercatori a risolvere il conflitto tra fatti e teoria senza dover ricorrere all'abbandono completo dell'ipotesi di Prout.<sup>14</sup> In linea di principio erano possibili due alternative: a) formulazione di una versione emendata dell'ipotesi di Prout; b) messa in discussione dei fatti recalcitranti rispetto a tale ipotesi. Entrambe le strade furono percorse.

La prima alternativa prevedeva la modifica dell'ipotesi di Prout nel senso di una riduzione dell'unità elementare. I chimici francesi Marignac,<sup>15</sup> Maumené<sup>16</sup> e Pelouze<sup>17</sup> proposero come unità  $\frac{1}{2}$  del peso atomico dell'idrogeno. Dumas<sup>18</sup> suggerì come unità elementare una frazione, che può essere  $\frac{1}{4}$  o  $\frac{1}{2}$ , e analoga proposta venne dallo stesso Marignac.<sup>19</sup> Alcuni anni più tardi (1882) il chimico tedesco Zängerle<sup>20</sup> suggerì addirittura di scegliere una massa circa mille volte più piccola di quella dell'idrogeno.

La seconda alternativa per salvare l'ipotesi di Prout consisteva nel respingere le asserzioni fattuali confutanti, mediante la messa in discussione delle tecniche di purificazione chimica utilizzate. Marignac scelse di percorrere anche questa strada, allorché sostenne:

[non vi è alcuna prova] che le differenze osservate tra i suoi [di Stas] risultati e quelli richiesti dalla legge di Prout non possano essere spiegate dal carattere imperfetto dei metodi sperimentali.<sup>21</sup>

sempre un X come *hylé* che si trasforma in un Y, che è qualcosa d'altro, culmina nel *telos*, o nella *teleiósís*, cioè in un punto nel quale non è più possibile raggiungere uno stadio migliore o più compiuto. Qui comincia la *phthora*, la corruzione. L'irreversibilità del concetto di *hylé* ci mostra dunque molto chiaramente che si tratta di un concetto astratto». Si veda, I. DÜRING, *Aristoteles - Darstellung und Interpretation seines Denkens*, Carl Winter - Universitätsverlag, Heidelberg, 1966, (trad. it. *Aristotele*, Milano, Mursia, 1976, pp. 423-425).

<sup>14</sup> Si veda per esempio MALLET, *Revision of the Atomic Weight of Aluminum*, «Philosophical Transactions», 171, 1880, pp. 1003-35; p. 1033: «chiunque dia uno sguardo imparziale ai fatti può difficilmente ignorare la sensazione che vi sia una qualche ragione per la frequente ricorrenza di pesi atomici di poco differenti da un accordo coi numeri richiesti dalla supposta legge». Mallet calcola anche la probabilità che tali ricorrenze siano puramente accidentali, e trova il valore di 1 su 1097,8.

<sup>15</sup> J.C.G. MARIGNAC, *Analyses diverses destinées à la vérification de quelques équivalents chimiques*, «Bibl. Univ.», 46, 1843, pp. 350-77.

<sup>16</sup> E.J. MAUMENÉ, *Sur les équivalents chimiques*, «Annales de Chimie», 18, 1846, pp. 41-79.

<sup>17</sup> T.J. PELOUZE, *Mémoire sur les équivalents de plusieurs corps simples*, «Comptes Rendus Acad. Sci., Paris», 20, 1845, pp. 1047-55.

<sup>18</sup> J.B. DUMAS, *Mémoire sur les équivalents des corps simple*, «Annales de Chimie», 55, 1859, pp. 129-210.

<sup>19</sup> J.C.G. MARIGNAC, *Commentary on Stas' researches on the mutual relation of atomic weights*, «Bibl. Univ.», 9, 1860, pp. 97-107.

<sup>20</sup> M. ZÄNGERLE, *Über die Natur der Elemente und die Beziehungen der Atomgewichte derselben zu einander und zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften*, Monaco, 1882.

<sup>21</sup> J.C.G. MARIGNAC, *Commentary on Stas' researches on the mutual relation of atomic weights*, op. cit., nota 19.

Mallet, in conclusione a un suo lavoro sul peso atomico dell'alluminio, scrisse:

Occorre ricordare che il meticoloso lavoro condotto da Stas e da altri prova esclusivamente, sulla base del marcato accordo dei risultati, che gli errori casuali sono stati ridotti entro limiti ristretti. Quello che tale lavoro non prova è che siano state eliminate tutte le sorgenti a errore costante, cosa, questa, che non potrà mai essere dimostrata in senso assoluto, poiché non potremo mai essere sicuri che la nostra conoscenza delle sostanze di cui ci occupiamo sia completa. Ovviamente, una chiara eccezione alla presunta legge potrebbe invalidarla, a patto che tale eccezione sia provata in modo completo; ma non è questo il caso.<sup>22</sup>

La medesima alternativa venne seguita, alcuni anni più tardi (1886), dal chimico inglese William Crookes, direttore della pubblicazione specializzata *Chemical News* e noto sostenitore dell'ipotesi di Prout:

non pochi chimici di riconosciuta eminenza ritengono che si abbia qui [nella legge di Prout] un'espressione della verità, mascherata da un qualche fenomeno residuo o collaterale che non siamo ancora stati in grado di eliminare.<sup>23</sup>

Vi era però un'altra possibilità di salvare l'ipotesi di Prout (o, meglio, una sua versione emendata) facendo leva sull'imperfezione delle tecniche di purificazione chimica: quella, per parafrasare Galileo, di ricercare un «senso superiore e più eccellente».<sup>24</sup>

Tale «senso superiore e più eccellente» si rivelò essere lo spettroscopio.

## 2. LA VIA SPETTROSCOPICA ALLA COMPLESSITÀ DELL'ATOMO

All'epoca delle prime ricerche spettroscopiche sulla complessità dell'atomo (a partire dagli anni '70 del secolo scorso) era noto già da diverso tempo che lo spettro ottenuto da vari sali differiva se venivano usati come stimolo fiamma, arco elettrico o scintilla: la fiamma dava luogo a uno spettro a bande, mentre l'arco elettrico e la scintilla generavano spettri a righe. Questo fenomeno era stato spiegato nel 1862 (da Mitscherlich<sup>25</sup> e, indipendentemente, da Roscoe e Clifton<sup>26</sup>), come dovuto alla dissociazione del sale nei suoi elementi costituenti, per via della maggiore temperatura prodotta da arco e scintilla. Gli spettri a bande erano perciò legati alla molecola, mentre quelli a righe erano evidentemente causati dalla dissociazione delle molecole in atomi a causa della maggiore temperatura utilizzata.

<sup>22</sup> MALLET, *Revision of the Atomic Weight of Aluminum*, op. cit., nota 14.

<sup>23</sup> W. CROOKES, *Presidential Address to the Chemistry Section of the British Association*, in *Report of British Association*, 1886, pp. 558-76, in particolare p. 562.

<sup>24</sup> GALILEO, *Dialogo sopra i due massimi sistemi*, Opere, Ed. Naz., vol. VII, pp. 355-56.

<sup>25</sup> A. MITSCHERLICH, *Beitrage zur Spectranalyse*, «Annalen der Physik», 116, 1862, pp. 499-507.

<sup>26</sup> H.E. ROSCOE e R.B. CLIFTON, *On the effect of increased temperature upon the nature of the light emitted by the vapour of certain metals or metallic compounds*, «Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester», 2, 1862, pp. 227-30; «Chemical News», 5, pp. 233-34.

### 2.1. *L'intervento di Lockyer (1873)*

Per analogia, l'astrofisico inglese Norman Lockyer suggerì nel 1873 che le nuove righe osservate nella transizione da sorgenti termiche di temperatura più bassa a sorgenti di temperatura più elevata (per esempio, nel passaggio da arco a scintilla), ovvero negli spettri stellari e solari, erano causate da una *dissociazione dell'atomo* indotta dalla temperatura:

Mi sono chiesto se tutti i fatti di cui sopra non possano essere raggruppati insieme in un'ipotesi di lavoro la quale assuma che negli strati di inversione del sole e delle stelle siano all'opera vari gradi di «dissociazione celeste», la quale prevenga la riunione degli atomi che, alle temperature presenti sulla terra e a tutte le altre temperature artificialmente raggiunte, compongono metalli, metalloidi e composti.<sup>27</sup>

L'insieme di risultati ottenuti dalle osservazioni degli spettri stellari furono interpretati alla luce delle cosiddette leggi di «continuità» e «uniformità» alle quali Lockyer faceva frequente ricorso. Secondo tali leggi, le stelle portano avanti la dissociazione degli elementi, che possiamo (parzialmente) osservare sulla terra solo alle elevate temperature prodotte dalla scintilla. Diversi anni dopo Lockyer si chiese: «Una temperatura maggiore di quelle applicate fino ad ora, agisce realmente nel medesimo modo di quelle effettivamente applicate? Oppure dovremmo aspettarci un'imprevista interruzione di uniformità dei processi naturali?»<sup>28</sup> Riguardo al principio di continuità, e all'associato principio di uniformità, «molti scienziati interpretarono tale principio diversamente da Lockyer».<sup>29</sup> Tuttavia vi fu una «sorprendentemente scarsa opposizione all'uso del principio di uniformità in astrochimica», uno stato di cose «indubbiamente dovuto alla sua familiarità metodologica».<sup>30</sup> Come osservato da Brock, «a partire dal 1860, la seconda regola di Newton del ragionamento filosofico<sup>31</sup> era diventata un assunto pacificamente accettato nel discorso scientifico».

Il problema delle «linee coincidenti», ovvero della presenza di righe spettrali aventi medesima lunghezza d'onda in spettri di metalli diversi, indusse Lockyer ad elaborare un'ipotesi sulla natura di tali coincidenze che, al contempo, tenesse in considerazione l'eventuale ruolo delle impurità.<sup>32</sup> In altre parole, come stabilire se

<sup>27</sup> N. LOCKYER, *Researches in spectrum-analysis in connection with the spectrum of the sun - No. III*, «Philosophical Transactions», 164, 1874, pp. 479-94; p. 491.

<sup>28</sup> N. LOCKYER, *Chemistry of the sun*, London, Macmillan, 1887. Lockyer riteneva chiaramente che la risposta all'ultima domanda dovesse essere negativa.

<sup>29</sup> A.J. MEADOWS, *Science and Controversy: A Biography of Sir Norman Lockyer*, London, Macmillan, 1970, p. 147.

<sup>30</sup> W.H. BROCK, *From Protyle to Proton*, op. cit., p. 184, nota 5.

<sup>31</sup> Secondo la seconda regola di Newton del ragionare: «Ideoque effectum naturalium ejusdem generis eadem sunt causae». Si veda Isaac NEWTON, *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*, (Londini, MDCLXXXVII).

<sup>32</sup> L'osservazione di linee coincidenti è precedente alle stesse ricerche di Lockyer. Si veda ad esempio, G. KIRCHHOFF, *Researches on the Solar Spectrum and the Spectra of Chemical Elements*, 2 vols., 1862-63, London; vol. 1, p. 10.



la presenza delle medesime righe spettrali sia il frutto della presenza di un medesimo elemento in entrambi i campioni (rispettivamente, come campione primario e come impurità), oppure dell'avvenuta dissociazione di un elemento in un altro? L'ipotesi dissociativa, che traeva la propria forza dalla teoria atomica-molecolare degli spettri — secondo la quale lo spettro di un elemento è direttamente legato alle masse costituenti l'atomo o la molecola<sup>33</sup> — aumentò di contenuto nel 1878-79, quando Lockyer formulò la sua teoria delle «*basic lines*». Lockyer affrontò in modo molto ingegnoso il problema delle impurità, da un punto di vista prettamente spettroscopico. Le osservazioni dello spettro metallico all'arco elettrico avevano evidenziato la presenza di righe spettrali «long» e «short». Mentre le righe «long» risultavano presenti in ogni punto dell'arco elettrico, le righe «short» si producevano solamente nei pressi del centro dell'arco (laddove la temperatura è maggiore) e non alle estremità (dove la temperatura è inferiore). Lockyer non era in grado di spiegare la differenza tra i due insiemi di righe, tuttavia sapeva che si verificava sistematicamente un fatto piuttosto chiaro: riducendo la corrente che passa nell'arco, le righe «short» sono le prime a scomparire. Ed è così che giunse ad elaborare un criterio di purificazione spettroscopica:

Quando, per esempio, si ricerca un'impurità di Mn in un campione di Fe, se la riga più lunga del Mn risulta assente, anche le righe «short» devono essere assenti nell'ipotesi che gli elementi siano elementari; se la riga più lunga, invece, risulta presente, allora l'impurità è responsabile di tutte le righe di Mn fino alla sua riga più corta presente.<sup>34</sup>

La sua idea era che vi fossero forme semplificate di materia comuni ai diversi elementi chimici, e che la presenza di righe coincidenti «short» (le «*basic lines*») in spettri diversi costituisse un'evidenza di tale forme semplificate. Inoltre, più calda la sorgente, più semplificato doveva essere lo spettro osservato, per via della presenza quasi esclusiva di tali righe comuni.<sup>35</sup> Secondo Lockyer vi erano due classi perfettamente distinte di righe coincidenti negli spettri metallici: 1) le righe comuni dovute a impurità, e 2) le righe comuni dovute agli elementi dissociati:

Da qui ne derivava che era lecito denominare le righe coincidenti di secondo ordine come «*basic lines*», dal momento che esse suggerivano l'esistenza di una base comune alle sostanze nei cui spettri si riscontrava la loro presenza.<sup>36</sup>

<sup>33</sup> Su questo punto, si veda l'ultimo paragrafo.

<sup>34</sup> N. LOCKYER, *Researches in Spectrum Analysis in connexion with the Spectrum of the Sun*. No. VII, «Proceedings of the Royal Society», 28, 1878, pp. 157-80; p. 157.

<sup>35</sup> N. LOCKYER, *Researches in Spectrum Analysis in connexion with the Spectrum of the Sun*. No. VII, op. cit., nota 34, p. 161. Per una discussione della «prima ipotesi di dissociazione» si veda W.H. BROCK, *Lockyer and the chemists: The first dissociation hypothesis*, «Ambix», 16, 1969, pp. 81-99. Si veda anche W. MCGUCKEN, *Nineteenth-Century Spectroscopy*, Baltimore and London, 1969, pp. 83-101.

<sup>36</sup> N. LOCKYER, *On the necessity for a new departure in spectrum analysis*, «Nature», 6 novembre 1879, pp. 5-8; p. 6.

L'ipotesi dissociativa di Lockyer ricevette pressoché subito l'entusiastico, e gradito, sostegno da parte dello stesso William Crookes:

Fino a quando un qualche fatto si dimostri inconciliabile con le opinioni del sig. Lockyer, dovremo considerarci perfettamente giustificati nel dare ad esse la nostra provvisoria adesione, e nel considerarle come ipotesi di lavoro da mettere costantemente alla prova in riferimento ai fenomeni osservati.<sup>37</sup>

L'ipotesi di Lockyer rimase in larga misura inalterata fino alla fine del 1896. Nel frattempo, tuttavia, si andò accumulando un'evidenza contraria all'accuratezza dei dati empirici sui quali l'idea si fondava. Le coincidenze tra righe presenti nei vari elementi (così come emerso nello spettro solare) si rivelò accidentale e dovuta alla scarsa risoluzione degli spettroscopi dell'epoca.<sup>38</sup> Un ruolo importante fu anche quello determinato dalle impurità presenti. Per esempio, nel 1880 G.D. Liveing e J. Dewar dimostrarono che i campioni di Lockyer non contenevano magnesio puro, ma un composto di magnesio e idrogeno.<sup>39</sup> Lockyer congetturava anche che ogni sostanza elementare potesse essere scomposta in tante sostanze semplici quante le righe dello spettro dell'elemento in questione. Questo significava, per esempio, che il ferro avrebbe dovuto avere una struttura «molecolare» così complessa da includere almeno 1200 differenti sostanze più semplici: un risultato che pareva inaccettabile.<sup>40</sup>

Verso la fine del 1896 l'ipotesi di Lockyer subiva una sostanziale modifica per via dell'elaborazione di un nuovo criterio di dissociazione. Mediante il confronto degli spettri metallici ad arco e di quelli a scintilla (prodotti a una temperatura maggiore), l'astrofisico inglese scopriva che in questi ultimi (a scintilla) erano presenti righe che risultavano assenti nello spettro ad arco. Altre righe, peraltro, apparivano «intensificate» («*enhanced*») nel passaggio da arco elettrico a scintilla.<sup>41</sup> Queste due classi di linee furono collettivamente definite da Lockyer «*enhanced lines*» (si veda la Fig. 1).

Il successo maggiore di questa seconda ipotesi di dissociazione stava nella sua capacità di rendere conto di numerose righe incognite osservate negli spettri stellari,<sup>42</sup>

<sup>37</sup> W. CROOKES, «*Chemical News*», 39, 1879, p. 65.

<sup>38</sup> C.A. YOUNG, *Spectroscopic notes, 1879-1880*, «*American Journal of Science*», 20, 1880, pp. 353-58; G.D. LIVEING e J. DEWAR, 1881, *On the identity of spectral lines of different elements*, «*Proceedings of the Royal Society*», 32, pp. 225-30.

<sup>39</sup> G.D. LIVEING e J. DEWAR, *On the spectrum of magnesium and lithium*, «*Proceedings of the Royal Society*», 30, 1880, pp. 93-9; *Investigations on the spectrum of magnesium*. N° 1, «*Proceedings of the Royal Society*», 32, 1881, pp. 189-203.

<sup>40</sup> W.N. HARTLEY, *On homologous spectra*, «*Journal of Chemical Society, London*», 43, 1883, pp. 390-400.

<sup>41</sup> N. LOCKYER, *On the iron lines present in the hottest stars. Preliminary note.*, «*Proceedings of the Royal Society*», 60, 1897, pp. 475-76

<sup>42</sup> Si veda, per esempio, N. LOCKYER, *On the Chemistry of the Hottest Stars*, «*Proceedings of the Royal Society*», 61, 1897, pp. 148-209.



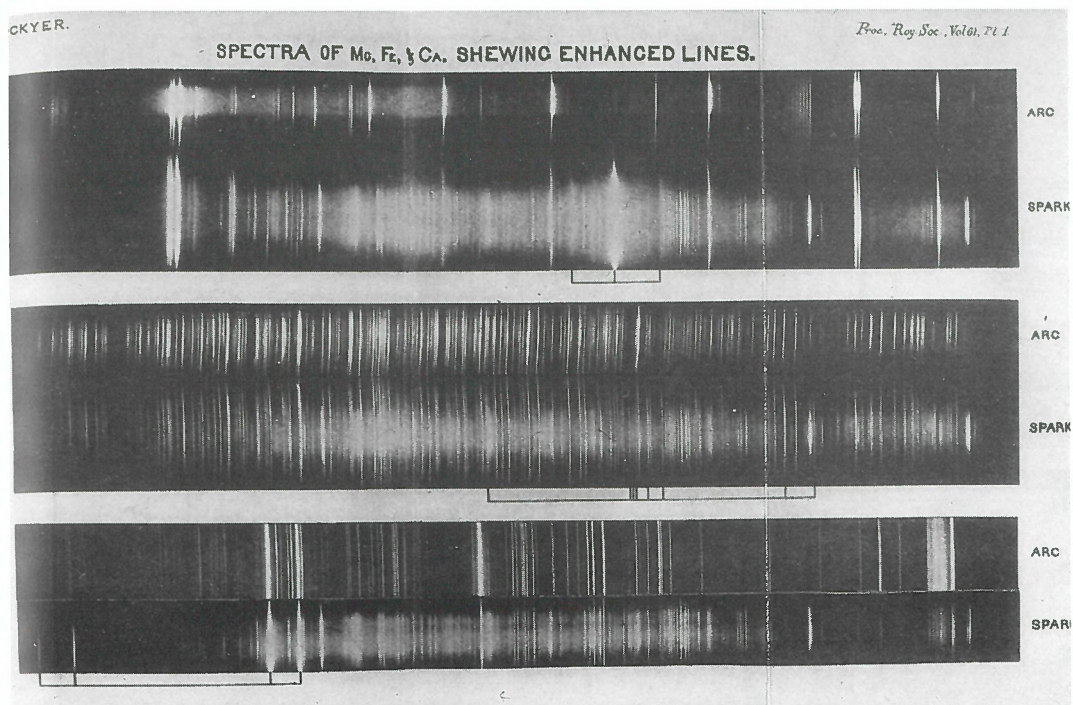


Fig. 1

e di dare un'interpretazione coerente delle differenze riscontrate tra spettro solare di Fraunhofer e spettro cromosferico.<sup>43</sup>

Questo risultato apporta una valida conferma della mia idea, secondo cui lo spettro ad arco degli elementi metallici è prodotto da molecole di diversa complessità, e indica inoltre che la temperatura delle stelle più calde è sufficiente a produrre semplificazioni che vanno al di là di quelle prodotte fino ad ora nei nostri laboratori.<sup>44</sup>

L'apparato teorico all'interno del quale si collocava il nuovo criterio di dissociazione rimaneva inalterato. L'«ente» responsabile dell'emissione delle «enhanced lines» diventava però il «proto-elemento»,<sup>45</sup> laddove l'«elemento» sarebbe ciò che

<sup>43</sup> N. LOCKYER, Captain CHISHOLM-BATTEN e A. PEDLER, *Total eclipse of the sun, January 22, 1898. - Observations at Vizjadrug.*, «Philosophical Transactions», 197, 1901, pp. 151-208. Cfr. anche J. EVERSLED, *Wavelength determinations and general results obtained from a detailed examination of spectra photographed at the solar eclipse of January 22, 1898.*, «Proceedings of the Royal Society», 68, 1901, pp. 6-9.

<sup>44</sup> N. LOCKYER, *On the Chemistry of the Hottest Stars*, op. cit., nota 42.

<sup>45</sup> Ibidem.

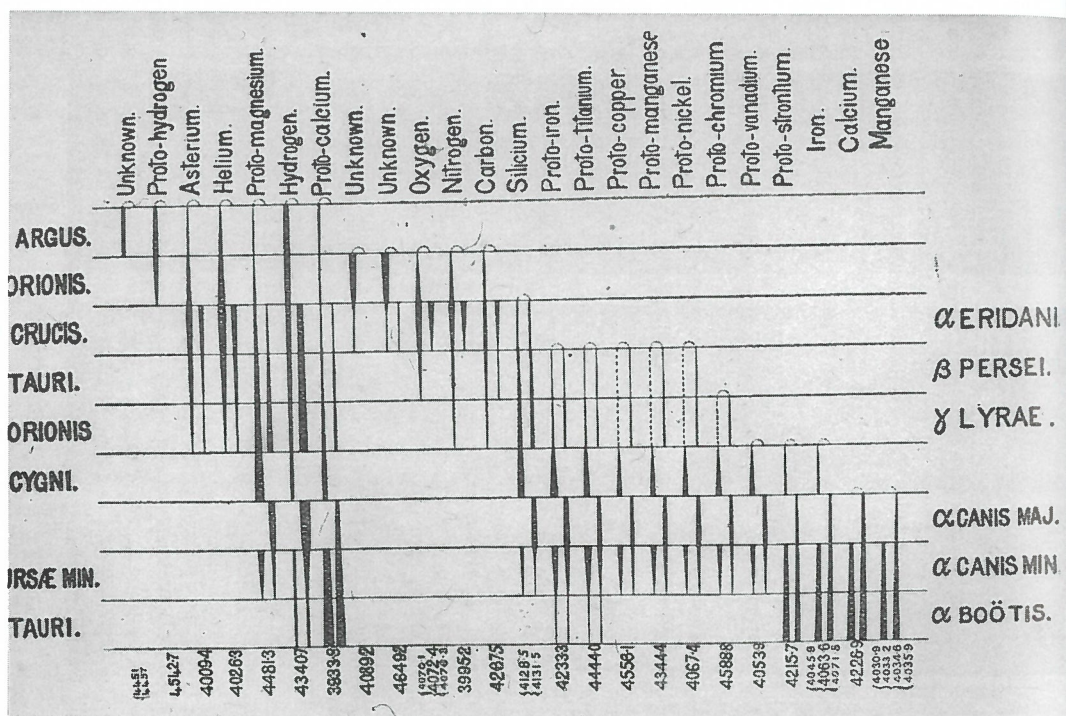


Fig. 2

dà luogo alle «arc lines» (righe spettrali caratteristiche dello spettro ad arco). Il proto-elemento costituiva l'anello intermedio di un'«*evoluzione inorganica*»,<sup>46</sup> che dai metalli (pesanti) portava ai gas, attraverso un processo di dissociazione di origine termica. A sostegno di tale schema concettuale Lockyer portava un grafico<sup>47</sup> dal quale era evidente che, costruendo una classificazione termometrica delle stelle, *mediante un criterio indipendente* quale quello dell'estensione ultravioletta dello spettro, nelle stelle a temperatura maggiore lo spettro era prevalentemente costituito da righe corrispondenti a gas (idrogeno, elio); nelle stelle a temperatura più

<sup>46</sup> *Inorganic Evolution* si chiamerà il libro scritto da Lockyer nel 1900 per presentare la propria nuova ipotesi di dissociazione. Lockyer non fu il primo a suggerire l'idea di un'evoluzione inorganica. L'idea era precedente a Darwin. Per un esempio di tale posizione si veda Robert CHAMBERS, *Vestiges of the Natural History of Creation*, 1844, (pubblicato anonimamente). In tale lavoro Chambers argomentava che il mondo organico fosse controllato dalla legge dello sviluppo, così come il mondo inorganico è controllato dalla gravitazione. Secondo Chambers il sistema solare si sviluppò da un «universal Fire Mist» fino alla sua presente configurazione.

<sup>47</sup> N. LOCKYER, *On the order of appearance of chemical substances at different stellar temperatures*, «Proceedings of the Royal Society», 64, 1899, pp. 396-401.

bassa si osservava il consueto spettro metallico; nelle stelle a temperatura intermedia risultavano invece particolarmente rilevanti le «enhanced lines» (si veda Fig. 2).

Sulla base della propria teoria atomico-molecolare degli spettri Lockyer concludeva, abbastanza coerentemente, che l'ente originante le righe enhanced doveva essere una struttura simile all'elemento (da un punto di vista spettrale), ma di massa intermedia tra quella del metallo in questione e i gas leggeri: una struttura che l'astrofisico definiva, appunto, proto-elemento.

## 2.2. *L'intervento di Crookes (1883)*

A perseguire con convinzione una via spettroscopica alla complessità dell'atomo fu anche il chimico inglese William Crookes. Scopritore dell'elemento Tallio e fondatore della pubblicazione specializzata *Chemical News* (che spesso pubblicava aggiornamenti sulle ricerche di Lockyer), Crookes è noto soprattutto per le sue osservazioni spettroscopiche e per i suoi studi sulla scarica elettrica nei gas rarefatti. Studi che lo condussero all'osservazione del «dark space» che porta il suo nome, e allo sviluppo dell'idea di «materia radiante». Meno note sono invece le sue ricerche sul cosiddetto «frazionamento chimico».

Tali ricerche si focalizzavano sull'analisi dello spettro fosforescente delle terre rare e miravano all'individuazione di un metodo per la ricerca di tracce nei campioni esaminati e per la scoperta di nuovi elementi chimici.<sup>48</sup> Gli spettri discontinui delle terre rare apparivano estremamente complicati, e i loro dettagli sembravano variare in maniera enigmatica. Per molti anni Crookes cercò di venire a capo del sistema di righe e bande spettrali che gli si presentavano di fronte.

Era impossibile distogliermi dalla convinzione che stessi osservando una serie di iscrizioni autografe dal mondo molecolare, di evidente intenso interesse, scritte però in una lingua strana ed enigmatica. Tutti i tentativi di decifrare i misteriosi segni risultarono tuttavia, per lungo tempo, infruttuosi. Avevo bisogno di una stele di Rosetta.<sup>49</sup>

Fu così che lo studioso inglese si imbatté in un fenomeno inaspettato.

Effettuando la reazione *incompleta* di una terra rara (ossido di Ittrio) con ammoniaca *molto diluita*, Crookes osservava che precipitava solo una frazione della base presente, dando luogo a una soluzione e ad un precipitato:

Nel filtrare, facciamo sì che le terre si dividano in due parti, e possiamo facilmente immaginare che vi sia ora una leggera differenza nel valore basico delle due porzioni di terra; essendo quella in soluzione più basica, di una quantità quasi impercettibile, rispetto a quella precipitata dall'ammoniaca.<sup>50</sup> [Si veda Fig. 3]

<sup>48</sup> W. CROOKES, *On Radiant Matter Spectroscopy: A New Method of Spectrum Analysis*, «Proceedings of the Royal Society», 35, 1883, pp. 262-71.

<sup>49</sup> W. CROOKES, *On the nature and origin of the so-called elements*, «Report of British Association», 1886, pp. 558-76; p. 569-70.

<sup>50</sup> W. CROOKES, *On the Method of Chemical Fractionation*, «Report of the British Association», 1886, pp. 583-86; p. 584.



NUMBERS OF THE BOTTLES.

-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6
						1000						
					500	1000	500					
				250	500	500	500	250				
			125	250	375	500	375	250	125			
		63	125	250	375	375	375	250	125	63		
	31	63	156	250	312	375	312	250	156	63	31	
15	31	94	156	234	312	312	312	234	156	94	31	15

Fig. 3

La strategia del chimico inglese consisteva nell'utilizzare proprio l'incompletezza del processo di precipitazione frazionata come meccanismo di selezione chimica. La procedura descritta veniva infatti iterata più volte, poiché

Ripetendo questa operazione (...) molte centinaia di volte, quegli atomi manifestanti una tendenza a precipitare si muovono in una determinata strada, mentre quelli che tendono a rimanere in soluzione seguono un'altra strada (...) è come se educassimo gli atomi, non aggiungendo loro proprietà nuove, bensì estraendo e liberando proprietà che già esistevano, ma che erano precedentemente mascherate.<sup>51</sup>

La procedura dava luogo a una piramide di campioni diversi derivanti dalla precipitazione frazionata dell'ittrio. Ponendo la serie di terre ottenute alla base della piramide in un tubo a vuoto, nel quale veniva prodotta una scarica elettrica (il cosiddetto «radiant matter tube»), si aveva l'emissione di luce fosforescente. Il

<sup>51</sup> W. CROOKES, *Elements and Metaelements*, «Journal of Chemical Society», 53, 1888, pp. 487-504; p. 493.

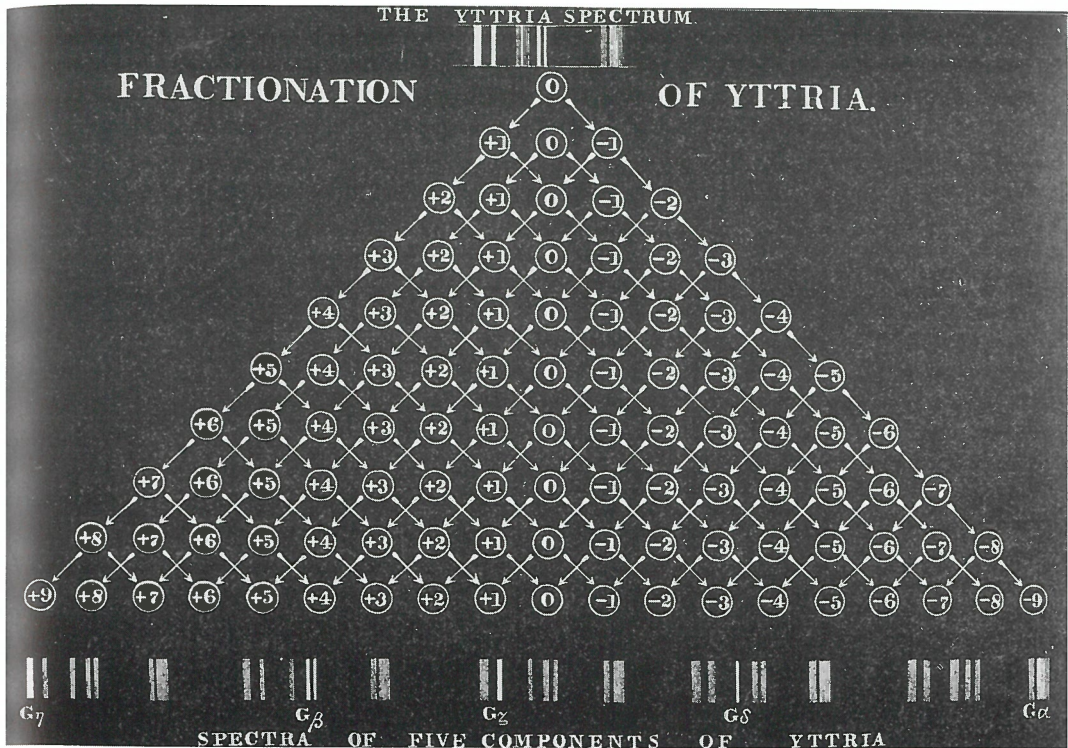


Fig. 4

risultato nel caso dell'ittrio evidenziò la presenza di molteplici spettri differenti sia sotto il profilo della posizione di righe e bande, sia sotto quello della loro intensità relativa. Crookes, coerentemente con la teoria atomica-molecolare degli spettri, interpretava tale risultato come evidenza di una separazione dell'ittrio nelle sue componenti prime:

Il risultato finale al quale sono giunto è che vi sono certamente cinque, e probabilmente otto, costituenti nei quali l'ittrio può essere separato.<sup>52</sup> [Si veda Fig. 4]

Per spiegare questa evidenza empirica Crookes proponeva di superare l'idea tradizionale di elemento chimico introducendo il concetto di «*meta-elemento*». Ogni elemento chimico — derivato per progressivo «raffreddamento» da un

<sup>52</sup> W. CROOKES, *On the Fractionation of Yttria*, «Report of the British Association», 1886, pp. 586-90; p. 588.

«*protyle*» elementare<sup>53</sup> — non sarebbe stato altro che la risultante della somma di diversi meta-elementi caratterizzati da piccole variazioni di peso atomico.<sup>54</sup> Tale modello consentiva, da un lato di «salvare» l'ipotesi di Prout e la prossimità di molti pesi atomici a numeri interi (poiché il peso atomico dell'elemento non diventava altro che una media ponderata dei pesi atomici dei singoli meta-elementi), e dall'altro di spiegare molto economicamente l'evidenza empirica spettrale derivante dal frazionamento chimico. Infatti:

Un'altra importante inferenza che possiamo ricavare da questi fatti è che gli atomi dei quali l'ittrio consiste, sebbene differenti, non differiscano in modo continuo, ma per *saltum*. Abbiamo evidenza di ciò nel fatto che le bande spettroscopiche caratteristiche di ciascun gruppo sono distinte da quelle degli altri gruppi, senza che vi sia una transizione graduale.<sup>55</sup>

### 3. IL DESTINO DI META-ELEMENTI E PROTO-ELEMENTI

Gli approcci di Crookes e Lockyer alla complessità e dissociabilità dell'atomo discendevano da una medesima teoria di formazione degli spettri (atomico-molecolare), siano essi a scintilla o fosforescenti. Comune a entrambi era anche la convinzione che la spettroscopia potesse corroborare il concetto di materia prima (sotto forma di una versione emendata dell'ipotesi di Prout), per via di una superiore raffinatezza del mezzo spettroscopico rispetto ai metodi dell'analisi chimica «tradizionale» («*How I wish we could get a bit of your hottest star in a bottle!*» commenterà Crookes in una lettera a Lockyer; si veda Fig. 5).

In tal senso lo spettroscopio assumeva ai loro occhi, e agli occhi di molti dei loro contemporanei,<sup>56</sup> il ruolo di un galileiano «senso superiore ed eccellente». Come suggerì Lockyer, un senso in grado di spalancarci le porte del «vero» atomo:

[Lo spettroscopio] ha in larga misura corroborato la teoria sostenuta dal Professor Maxwell. La domanda è, ci ha portati più avanti? Forse non ancora, ma ritengo che si scoprirà che quello che i chimici si rappresentano come atomo, contraddistinto da ciò che essi pesano, e quello che i fisici si rappresentano come molecola, è il particolare atomo, molecola, o qualsiasi

<sup>53</sup> W. CROOKES, *On the nature and origin of the so-called elements*, op. cit., p. 568. Nel suo rapporto l'A. riferisce esplicitamente di essersi ispirato, per la scelta del vocabolo, a Roger Bacon, il quale nel suo *De Arte Chymix*, scrisse: «Gli elementi sono fatti di  $\psi\lambda\eta$ , e ogni elemento è convertito nella natura di un altro elemento.»

<sup>54</sup> Nel 1915 Crookes rivendicherà di aver anticipato, con i meta-elementi, il concetto di isotopo. Lo stesso Soddy aveva citato il chimico inglese come sostegno storico alla propria concezione. Su questo punto si veda R.K. DEKOSKY, *Spectroscopy and the elements in the late 19th century. The work of Sir William Crookes*, «British Journal for History of Science», 6, pp. 400-23.

<sup>55</sup> W. CROOKES, *On the nature and origin of the so-called elements*, op. cit., p. 571.

<sup>56</sup> D'altronde, come osserva Mendeleev, «non appena l'analisi spettrale appare come una nuova e potente arma per la chimica, l'idea di una materia prima vi si aggancia immediatamente». Cfr. D. MENDELEEV, *The Periodic Law of the Chemical Elements (Faraday Lecture)*, op. cit., p. 643.



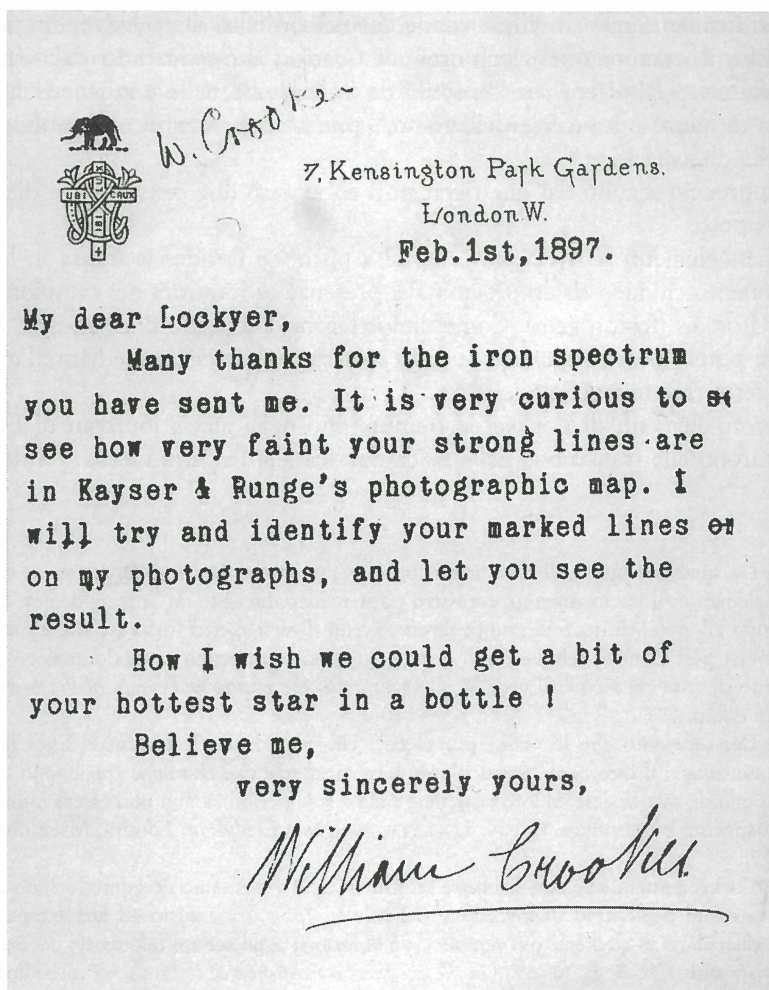


Fig. 5

nome scegliate per chiamarlo, col quale l'elettricità di alta tensione da luogo a uno spettro a righe. Se ricordate, io dissi che in molti dei metalli monade questo spettro veniva ottenuto nel primo stadio di temperatura, mentre nei casi di diadi e metalloidi erano necessari stadi di temperatura più elevati. Se il *vero atomo* è quello che da luogo a uno spettro a righe, molte anomalie scompariranno (...) Se ammettete che nello spettro a righe sia in azione l'atomo, mentre negli spettri a bande e continui siano in azione aggregazioni molecolari, vi accorgete subito che il Professor Maxwell e gli altri come lui saranno in grado di *dare una definizione assai più netta dell'atomo e della molecola* di quella che essi danno ora.[corsivo nostro]<sup>57</sup>

<sup>57</sup> N. LOCKYER, *Atoms and molecules spectroscopically considered*, «Nature», 10, 1874, pp. 69-71, 89-90; p. 70.

Uno strumento che, a differenza dei metodi ordinari di analisi, era in grado di evidenziare il «demone selezionatore» di Crookes messo in atto dal «frazionamento chimico»,<sup>58</sup> ed era così sensibile da individuare nelle «enhanced lines» la presenza di masse più piccole dell'atomo,<sup>59</sup> pur in mancanza di una conferma chimica della dissociazione.<sup>60</sup>

L'approccio seguito dai due ricercatori ebbe però due conseguenze diametralmente opposte.

I meta-elementi si rivelarono una falsa pista<sup>61</sup> e l'evidenza messa in luce dal frazionamento chimico risultò dovuta alla presenza di impurità nei campioni utilizzati da Crookes (fosforogeni). Come dimostrarono Lecoq de Boisbaudran, Urbain e altri, si poteva avere l'alterazione dello spettro fosforescente mediante l'aggiunta di altre terre rare in traccia.<sup>62</sup>

I proto-elementi di Lockyer si tramutarono negli atomi ionizzati di Bohr<sup>63</sup> e contribuirono alla transizione dalla fisica classica alla fisica moderna.<sup>64</sup> Tuttavia, la

<sup>58</sup> «Da qualsiasi punto di vista chimico, il gruppo molecolare stabile, Ittrio, si comporta come un elemento. Il frazionamento, eccessivo e sistematico, ha agito da 'sorting demon' chimico, distribuendo gli atomi di Ittrio in gruppi diversi, aventi diversi spettri fosforescenti, e presumibilmente diversi pesi atomici, sebbene tutti questi gruppi si comportino in modo analogo dal consueto punto di vista chimico». Si veda W. CROOKES, *On the nature and origin of the so-called elements*, op. cit., p. 571.

<sup>59</sup> «Dal momento che le masse più piccole che producono le enhanced lines non sono ancora state isolate, il loro peso 'atomico' e le loro caratteristiche chimiche rimangono da determinarsi, e quindi, ovviamente, la loro posizione sulla tavola periodica non può essere indicata, così come attualmente è costruita». Cfr. N. LOCKYER, *Inorganic Evolution*, Londra, Macmillan, 1900, pp. 176-77.

<sup>60</sup> «Lockyer ritiene che con le nostre scintille più forti possiamo eccedere lo stato di dissociazione esistente negli strati di inversione del sole (...). Se il mercurio ad alta temperatura si rifiuta di dissociarsi in elementi più semplici, un'obiezione assai seria a tale teoria necessiterebbe di avere risposta». Cfr. A. SCHUSTER, *On the chemical constitution of the stars*, «Proceedings of the Royal Society», 61, 1897, pp. 209-13; p. 209.

<sup>61</sup> Secondo Imre Lakatos, i meta-elementi, non avendo anticipato alcun fatto nuovo, finirono per essere «eliminati dalla storia della scienza (razionalmente ricostruita)». Alla radice di tale insuccesso vi sarebbe stato un assunto nascosto errato: la convinzione «che due elementi puri dovessero essere separabili tramite metodi chimici». Si veda *Falsificationism and the Methodology of Scientific Research Programmes*, in I. LAKATOS, A. MUSGRAVE (eds.), *Criticism and the Growth of Knowledge*, Cambridge, 1970, pp. 138-40.

<sup>62</sup> Si veda ad esempio G. URBAIN, *La nature de qq. Éléments and méta-éléments phosphorescents de Sir W. Crookes*, «Comptes Rendus, Académie de Sciences, Paris», 145, 1907.

<sup>63</sup> N. BOHR, *On the constitution of atoms and molecules*, «Philosophical Magazine», 26, 1913, pp. 1-25, 476-502, 857-75.

<sup>64</sup> La connessione tra enhanced lines, proto-elementi e teoria di Bohr dello spettro dell'atomo di idrogeno e degli idrogenoidi, si deve ad Alfred Fowler, già assistente presso il laboratorio di Lockyer. Cfr. A. FOWLER, *Bakerian Lecture - Series lines in spark spectrum*, «Philosophical Transactions», 214, 1914, pp. 225-66.

dissociazione evidenziata dalle «enhanced lines» non andava più interpretata «alla Lockyer» come il risultato di una suddivisione dell'atomo in masse tra loro confrontabili, bensì come l'effetto della sottrazione di una particella carica dotata di massa trascurabile rispetto al peso atomico: il «corpuscolo» di Thomson.<sup>65</sup>

<sup>65</sup> Sulla scoperta dell'elettrone si veda, N. ROBOTTI, *The Discovery of the Electron 1*, «European Journal of Physics», 17, 1997, pp. 133-38. Sull'influenza delle ricerche di Lockyer sul lavoro di Thomson, cfr. M. LEONE e N. ROBOTTI, *Stellar, solar and laboratory spectra: the history of Lockyer's proto-elements*, «Annals of Science» (in corso di stampa).