

F. Turco, L. Cerruti, *To Get Back from Chemistry to Physics. Lord Rayleigh, la chimica e la determinazione dei pesi atomici*, Atti del XXV Congresso Nazionale di Storia della Fisica e dell'Astronomia, Milano, 10-12 novembre 2005, (Milano: SISFA, 2008): C31.1-C31.21.

## **TO GET BACK FROM CHEMISTRY TO PHYSICS LORD RAYLEIGH, LA CHIMICA E LA DETERMINAZIONE DEI PESI ATOMICI**

FRANCESCA TURCO, LUIGI CERRUTI  
[francesca.turco@unito.it](mailto:francesca.turco@unito.it), [luigi.cerruti@unito.it](mailto:luigi.cerruti@unito.it)  
 Dipartimento di Chimica Generale ed Organica Applicata  
 Università di Torino

Nella storiografia della scienza i grandi scienziati sono rappresentativi di stili di ricerca esemplari per la loro epoca, così come i loro scritti sono lo specchio della cultura scientifica del tempo e della loro stessa formazione intellettuale. Da questo punto di vista è di grande interesse la multiforme attività di John William Strutt, terzo barone Rayleigh (1842-1919).

Quasi 450 articoli pubblicati fra il 1869 e il 1919, e tre manoscritti pronti per la pubblicazione lasciati al momento della morte, testimoniano un'intensa e lunga vita di studio, estremamente fertile. La produzione scientifica di Rayleigh si segnala non solo per la sua vastità, ma anche per la sua varietà tematica e per il fatto – veramente notevole – che vi si ritrovano in egual misura contributi teorici e sperimentali.<sup>1</sup> Un secondo fatto, altrettanto notevole, è che molte ricerche sperimentali riguardarono problemi che erano allora ritenuti appannaggio esclusivo della chimica, quali erano i processi di purificazione e di distillazione, e, in modo più significativo, la determinazione dei pesi atomici. Quest'ultimo tema fu al centro degli interessi "chimici" di Rayleigh, e costituì un vero punto focale su cui vennero fatti convergere i risultati di molte altre indagini, comprese quelle sulla validità del principio dell'equipartizione dell'energia.

### **1. PROFILO BIOGRAFICO**

Su Rayleigh esiste un ricco materiale biografico,<sup>2,3,4</sup> ma è ricordato nella storia della

---

<sup>1</sup> J.W. Strutt, Baron Rayleigh, *Scientific Papers*, Cambridge: University Press, sei volumi, 1899-1920. I volumi utilizzati nel presente articolo sono: *Volume III 1887-1892*, pubblicato nel 1902; *Volume IV 1892-1901*, pubblicato nel 1903; *Volume IV 1892-1901*, pubblicato nel 1903; *Volume V 1902-1910* pubblicato nel 1912. Nel presente articolo utilizzeremo le abbreviazioni *SPIII-SPV* e indicheremo il nostro Autore sempre con il nome nobile Rayleigh, anche quando potesse risultare anacronistico.

<sup>2</sup> A. Schuster (1921). "John William Strutt, Baron Rayleigh, 1842-1919", *Proceedings of the Royal Society* 1921, 98A: I-L.

<sup>3</sup> R.J. Strutt, fourth Baron Rayleigh (1968). *Life of John William Strutt, Third Baron Rayleigh* (Madison: University of Wisconsin Press, 1968); si tratta di un'ampia biografia scritta dal figlio di Rayleigh. La

scienza essenzialmente per le indagini sull'emissione del corpo nero e per la scoperta dell'argo, mentre la monumentale *Theory of Sound* è nota soltanto in un ambito disciplinare più ristretto.<sup>5</sup> In realtà basta dare un'occhiata alla Tabella 1 (sicuramente incompleta) per constatare che i risultati fisico-matematici ottenuti da Rayleigh permeano tuttora i più diversi campi disciplinari, dalla statistica all'ingegneria strutturale e alla sismologia. Egli fu a pieno un *polymath*, uno studioso in grado di portare contributi in ambiti di indagine lontani fra di loro. Ovviamente il tratto più distintivo del successo di Rayleigh è stato la padronanza dei metodi di analisi matematica, in particolare di quelli adatti a trattare i fenomeni ubiqui della formazione e propagazione di onde. È quindi evidente che la memoria storica ufficiale è molto più selettiva della tradizione interna alla comunità scientifica, che tramanda il nome degli eponimi attribuendolo agli "strumenti del mestiere" da loro scoperti.

**Tabella 1**

Rayleigh e la fisica-matematica: le tracce linguistiche<sup>6</sup>

Termini tecnici	Disciplina o fenomeno
Criterio di Rayleigh	Ottica, potere risolutivo dei telescopi
Dispersione di Rayleigh	Acustica, ottica, colore del cielo
Distanza di Rayleigh	Propagazione delle onde elettromagnetiche
Distribuzione di Rayleigh	Statistica
Evanescenza di Rayleigh	Trasmissioni radio
Instabilità di Rayleigh-Benard	Meccanica dei fluidi
Legge di Rayleigh-Jeans	Radiazione del corpo nero
Metodo di Rayleigh-Ritz	Dinamica strutturale
Numero di Rayleigh	Convezione
Onde di Rayleigh	Sismologia
Quoziente di Rayleigh	Dinamica, statistica, analisi numerica
Smorzamento di Rayleigh	Dinamica, analisi sismica

Rayleigh nacque il 12 novembre 1842 in una famiglia di recente nobiltà e di più consistente patrimonio, investito in terreni e produzione lattiero casearia.<sup>7</sup> Nel 1861 iniziò gli studi a Cambridge seguendo un curriculum che si direbbe "tipico" se non fosse stato riservato il più delle volte a ricercatori eccellenti. Il clima scientifico di

prima edizione, meno completa, è del 1924.

<sup>4</sup> R.B. Lindsay (1970). *Lord Rayleigh – The Man and His Work* (Oxford: Pergamon Press, 1970).

<sup>5</sup> J.W. Strutt, Baron Rayleigh (1877-78). *The Theory of Sound* (London: Macmillan, I vol. 1877, II vol. 1878).

<sup>6</sup> Molte delle voci riportate in Tabella 1 sono riprese dall'articolo di A. T. Humphrey, "Lord Rayleigh - the Last of the Great Victorian Polymaths", letto nel sito all'URL: <http://www.marconi.ca>. Il nostro ultimo accesso a tutte le pagine citate in Rete è avvenuto il 15 aprile 2006.

<sup>7</sup> La solida posizione economica della famiglia Strutt ebbe una svolta dinamica con la fondazione della Lord Rayleigh's Farms Ltd da parte nel nostro fisico e del fratello Edward (1854-1930), che fu la vera anima imprenditoriale della famiglia. Nel 1887 fu acquisito a Londra una prima latteria per la vendita diretta al dettaglio e nacque la Lord Rayleigh's Dairies Ltd, un'impresa di successo che fu assorbita nel 1996 dalla MD Foods. La Lord Rayleigh's Farms esiste tuttora.

Cambridge era dominato dalla fisica-matematica, e gli studenti si somministravano poderose dosi di matematica pura ed applicata sotto la direzione di allenatori privati. Non certo per caso Rayleigh ebbe il *coach* più famoso di allora, Edward John Routh (1831-1907). L'esito del lavoro comune dell'allenatore e dell'atleta matematico fu eccellente: nel gennaio 1865 Rayleigh si laureò e conseguì il titolo di *Senior Wrangler*, ottenuto per essersi classificato primo nei durissimi esami finali di matematica. Uno degli esaminatori affermò che "gli elaborati di Strutt erano così buoni che si sarebbe potuto inviarli direttamente alla stampa senza revisioni".<sup>8</sup> Rayleigh vinse anche il prestigioso Smith's Prize che era già stato conquistato da Kelvin, e che Maxwell aveva mancato essendo stato battuto da Routh.

Il nostro fisico terminava gli studi essendo in possesso di competenze fisico-matematiche formidabili, ma pure con il rimpianto di non aver potuto seguire un solo corso di laboratorio. In effetti allora l'unico laboratorio di Cambridge aperto agli studenti era quello di chimica analitica diretto da George Liveing (1827-1924), e Rayleigh lo frequentò subito dopo la laurea,<sup>9</sup> impadronendosi delle procedure che al momento alimentavano la sua passione per la fotografia e che più tardi gli risultarono preziose nella lunga sfida sulla determinazione della densità dei gas.

Conclusi gli studi universitari, e dopo un viaggio negli Stati Uniti (che erano appena usciti dalla sanguinosa guerra civile), Rayleigh cominciò ad allestire il proprio laboratorio nell'ala sinistra del grandioso *manor* di famiglia a Terling. Malgrado la "pulizia" degli elaborati da studente, ben quattro anni passarono fra la laurea e la pubblicazione nel 1869 del primo articolo su "Alcuni fenomeni elettromagnetici" considerati alla luce della teoria di Maxwell. Si comprende bene la ragione del lungo intervallo se si tiene conto che l'articolo comprende sia una parte teorica sia una complessa parte sperimentale.

Nel 1873, alla morte del padre Rayleigh eredita il titolo e le connesse proprietà. Nel campo scientifico si afferma come studioso di acustica ed elettricità, giocando costantemente sulla duplice preparazione di matematico applicato e di fisico sperimentale. Il 5 novembre 1879 moriva James Clerk Maxwell, e rimaneva senza direzione il Cavendish Laboratory fondato a Cambridge nel 1870. Al momento della prima nomina la direzione del Laboratorio era stata offerta a Kelvin, che aveva declinato l'invito, poi a Maxwell e in subordine a Rayleigh. Nel 1870 Rayleigh aveva convinto Maxwell ad accettare, ed ora, nel 1879, dopo il rinnovato rifiuto di Kelvin, toccò al nostro fisico assumere una responsabilità accademica non del tutto congeniale al suo stile di vita da *gentleman* di campagna. Rayleigh accettò un incarico quinquennale, spinto anche da una certa aria di crisi che spirava in quegli anni sull'agricoltura inglese.<sup>10</sup> Allo spirare del contratto, nel 1884, Rayleigh preferì lasciare l'incarico di Direttore del Cavendish Laboratory, incarico che passò al giovane J.J. Thomson (1856-1940).

Nel 1887 Rayleigh diventò professore di fisica alla Royal Institution, come successore di John Tyndall (1820-1893), in una posizione unica rispetto al mondo accademico, in quanto prestigiosa e allo stesso tempo assai più libera di una "normale" cattedra universitaria, dato che non comportava altri impegni "didattici" oltre ad una serie di sei lezioni pubbliche ed una conferenza. A questo punto della vita di Rayleigh siamo già ben oltre l'inizio del suo interesse verso la determinazione sperimentale dei pesi atomici (annunciato nel 1882), e per quanto riguarda il tema della nostra ricerca soltanto ricordato che il nostro fisico mantenne il suo posto alla

<sup>8</sup> J.N. Howard (1983). "Principal Scientific Contributions of John William Strutt, Third Baron Rayleigh", in: R. Aris, H. T. Davis, R. H. Stuewer (eds.) (1983). *Springs of Scientific Creativity. Essays on Founders of Modern Science* (Minneapolis: University of Minnesota Press, 1983): 163-187.

<sup>9</sup> Rif. 2.

<sup>10</sup> Rif. 8.

Royal Institution fino al 1905. Come si è già detto nell'introduzione Rayleigh continuò a lavorare in vari campi delle scienze fisiche fino alla morte, avvenuta il 30 giugno 1919.

## 2. L'INCONTRO CON L'IPOTESI DI PROUT

Si è già detto nelle righe di introduzione che Rayleigh è ricordato nella "grande" storia della scienza solo per un paio di contributi, e in particolare per la scoperta dell'argo.<sup>11</sup> In realtà l'argo entrò nell'inventario degli elementi come esito inaspettato di una indagine sul peso atomico dell'azoto, realizzata a sua volta nell'ambito di un ampio programma di ricerca sulla determinazione dei pesi atomici che intendeva rendere la misura della densità dei gas competitiva con le più accurate procedure chimiche disponibili. Ma perché un fisico si sarebbe dovuto interessare di pesi atomici?

La prima testimonianza pubblica del nuovo interesse "atomico" di Rayleigh si trova in un discorso tenuto dal nostro fisico a Southampton nell'agosto del 1882, in qualità di Presidente della Sezione A della British Association for the Advancement of Science (BAAS). Il testo del discorso è ricco di osservazioni epistemologiche, che al di là del loro valore intrinseco ci forniscono con una certa immediatezza le premesse metodologiche del futuro lavoro dell'Autore in campo chimico: "La storia della scienza insegna fin troppo chiaramente la lezione che non ci si può affidare in modo assoluto ad un singolo metodo, che le fonti di errore sono in agguato là dove meno te le aspetti, e che esse possono sfuggire al ricercatore più esperto e coscienzioso". Per questo motivo "la porta dell'esperimento è sempre aperta; e quando la questione è matura, e si trova l'uomo [giusto], egli – nove volte su dieci – troverà necessario rifare il lavoro da capo". È alla fine del discorso che Rayleigh accenna all'esistenza di "varie importanti questioni che rimangono ancora indecise per il contrasto fra evidenze dirette e indirette"; fra queste vi è la legge di Prout, "secondo la quale i pesi atomici degli elementi, o in ogni modo quelli di molti di essi, stanno in relazione semplice con quello dell'idrogeno". Qui Rayleigh divide i chimici in due categorie; da una parte vi sono quelli che respingono le argomentazioni a priori e sostengono che "i soli numeri degni di considerazione sono i risultati immediati dell'esperimento", dall'altra si collocano quelli "più impressionati" dall'approssimazione ai numeri interi e "più attenti alle inevitabili imperfezioni delle nostre misure". Questi ultimi considerano che "l'evidenza sperimentale contro i numeri semplici sia di carattere molto esile (*very slender*), bilanciata, se non superata, dall'argomento *a priori* in favore della semplicità". La conclusione tratta da Rayleigh è che la legge di Prout "è essenzialmente un tema per ulteriori esperimenti [...]. È forse giunto il tempo che sia desiderabile una rideterminazione delle densità dei principali gas - un'impresa per cui ho fatto qualche preparativo".<sup>12</sup>

Il fascino dell'ipotesi di Prout, promossa a "legge" da Rayleigh, coinvolse molti scienziati, fin da quando il medico e chimico inglese William Prout la pubblicò nel 1815, e quindi agli albori della moderna teoria atomica.<sup>13</sup> All'inizio degli anni 1880 l'ipotesi sopravviveva semplicemente come interessante congettura, dato che a livello sperimentale la questione era stata chiusa negli anni 1860. Fra il chimico

<sup>11</sup> Si veda ad esempio uno dei testi più recenti e interessanti: J. Gribbin (2003). *Science. A History, 1543-2001* (London: Penguin Books, 2003). Rayleigh è citato (con Ramsay) alle pp. 272-273 in relazione alla scoperta dell'argo, e in un certo modo accidentalmente, perché in realtà l'Autore sta celebrando l'abilità sperimentale e l'accuratezza di Henry Cavendish (1731-1810).

<sup>12</sup> J-W. Strutt, "Address to the Mathematical and Physical Science Section of the British Association" [1882], in Rif. 1, pp. 116-124.

<sup>13</sup> Sull'ipotesi di Prout l'opera storica di riferimento rimane il volume di W.H. Brock (1985). *From protyle to proton. William Prout and the nature of matter. 1785-1985* (Bristol: Hilger, 1985).

svizzero Jean-Charles Marignac (1817-1894) e il chimico belga Jean Stas (1813-1891) si era accesa una controversia sulla validità empirica dell'ipotesi di Prout, e dopo diversi saggi di eccellenza sperimentale da parte di entrambi i contendenti la disputa si era conclusa a favore di Stas, che dopo un *flirt* iniziale era diventato un avversario dell'ipotesi "semplificatrice".

Secondo l'ipotesi di Prout i pesi atomici degli elementi sarebbero dovuti essere tutti numeri interi, multipli del peso atomico convenzionale attribuito all'idrogeno. In Tabella 2 abbiamo riportato i valori dei pesi atomici accettati nel 1882 di sei elementi i cui valori non "obbedivano" all'ipotesi di Prout.<sup>14</sup> In verità vi erano molte altre "eccezioni", nel senso di lontananza dai numeri interi. Quattro dei valori di Tabella 2 meritano un commento. Quando Rayleigh iniziò la ricerca sulla densità dei gas erano conosciuti solo cinque elementi gassosi a temperatura ambiente: idrogeno, azoto, ossigeno, fluoro e cloro; il fluoro era intrattabile per misure di precisione, però il cloro fu "trascurato" dal nostro fisico senza alcuna spiegazione. Per la validità generale dell'ipotesi di Prout il caso dell'argento costituiva una vera spina nel fianco perché l'elemento era stato sottoposto ad innumerevoli misure in quanto fondamentale a livello operativo per la determinazione di altri pesi atomici; il valore del suo peso atomico era espresso con cinque cifre significative e si manteneva ben distante dal sospirato numero intero. Infine, i valori per il tellurio e lo iodio aprivano un problema diverso, e non avvertito da Rayleigh, che la successione crescente dei pesi atomici nella tavola periodica aveva un'anomalia clamorosa, e tuttavia in particolare confermata molte volte con la difficile determinazione del peso atomico del tellurio.

**Tabella 2**

Ipotesi di Prout e pesi atomici, 1882

<b>Elemento</b>	<b>Peso atomico</b>
Cloro	35,45
Silicio	28,26
Vanadio	51,37
Argento	107,92
Tellurio	128,25
Iodio	126,85
Nella Tabella i valori sono riferiti al peso atomico dell'idrogeno eguale ad 1. Secondo l'ipotesi di Prout i pesi atomici degli elementi sarebbero dovuti essere tutti numeri interi.	

È difficile credere che un chimico contemporaneo di Rayleigh potesse prendere sul serio la sua affermazione che le prove sperimentali contro l'ipotesi di Prout fossero effettivamente *very slender*. D'altra parte possiamo anticipare che nei suoi ultimi lavori sui pesi atomici il nostro fisico lascerà cadere ogni riferimento all'ipotesi

<sup>14</sup> I valori di Tabella 2 sono tratti da un documento ufficiale della IUPAC: T. B. Coplen and H. S. Peiser, "History of the Recommended Atomic-Weight Values from 1882 to 1997: A Comparison of Differences from Current Values to the Estimated Uncertainties of Earlier Values", URL: <http://www.iupac.org/reports/1998/7001coplen/history.pdf>.

di Prout.

### 3. LA SCOPERTA DELL'ARGO

Le vicende che portarono alla scoperta dell'argento sono state raccontate più volte,<sup>15</sup> e noi stessi le abbiamo trattate recentemente, cercando di mettere in evidenza le difficoltà teoriche incontrate dalla chimica e dalla fisica nel determinare la natura della sostanza individuata da Rayleigh ed isolata da William Ramsay (1852-1916).<sup>16</sup> Qui seguiremo soltanto le tracce più rilevanti dell'impegno di Rayleigh verso la chimica e le sue procedure conoscitive.

#### 3.1. LE RICERCHE SULLA DENSITÀ DEI "PRINCIPALI GAS"

Il primo lavoro del nostro fisico sulla densità dei gas andò a stampa ben sei anni dopo il primo annuncio fatto alla BAAS. Rayleigh era stato spinto a mandare alle stampe i suoi risultati dal fatto che due ricercatori americani avevano pubblicato "una importante memoria sui pesi atomici di idrogeno ed ossigeno". Già in questo primo articolo risulta evidente che se Rayleigh aveva ritenuto più vicina alla fisica una determinazione dei pesi atomici dalla densità degli elementi gassosi, le misure si sarebbero dovute fare su sostanze pure - anzi: purissime.<sup>17</sup> La consistenza del problema della preparazione di sostanze pure si può ricavare dal fatto che su sette pagine a stampa due sono dedicate alla purificazione dei gas.<sup>18</sup> Per il rapporto fra le densità Rayleigh ottenne il valore 15.884, abbastanza lontano dal desiderato 16,000; ma con l'aiuto del rapporto fra i "volumi atomici", e quindi con un ricorso alla natura reale e non ideale dei gas, il risultato ottenuto era 15,912. Il contributo successivo ci fa vedere Rayleigh alle prese con una nuova preparazione dell'idrogeno e con un nuovo metodo di misura del rapporto fra i pesi atomici. Il metodo scelto è quello della determinazione della composizione dell'acqua, e il valore ottenuto è 15,926; ma al termine dell'articolo il nostro fisico ammette che anche se "l'impurezza aggregata [...] è tollerabilmente soddisfacente" la questione della presenza di sostanze estranee "richiede ulteriore attenzione".<sup>19</sup>

Il secondo contributo di Rayleigh sulle densità dell'idrogeno e dell'ossigeno fu presentato alla Royal Society quattro anni dopo il primo. Nell'introduzione insiste sul fatto che rispetto al rapporto accettato di 15,96:1, "non c'era nulla che mostrasse che il rapporto vero deviasse realmente dal 16:1 della legge di Prout". Ma anche in questa seconda fase della ricerca si è presentato il solito problema: "nel presente caso, quasi la sola fonte di errore che può pregiudicare il risultato finale è l'impurezza dei gas, specialmente dell'idrogeno". Rayleigh si lascia andare persino ad esprimere una regola di condotta per il buon preparatore: "Quanto è migliore l'idrogeno, tanto più leggero sarà".<sup>20</sup> In ogni caso il rapporto misurato fra le due densità è 15,882, in stretto accordo con quello del 1888.

<sup>15</sup> Si veda ad esempio: (a) R.F. Hirsh (1981). "A Conflict of Principles: the Discovery of Argon and the Debate over its Existence", *Ambix* 1981, 28: 121-130; (b) E.N. Hiebert (1963). "Historical Remarks on the Discovery of Argon, the First Noble Gas" in: H.H. Hyman (ed.) (1963). *Noble-Gas Compounds* (Chicago: Chicago UP, 1963): 3-20. Il contributo di Hiebert è particolarmente equilibrato e interessante.

<sup>16</sup> F. Turco, L. Cerruti, "The facts were too much for us. Rayleigh, Ramsay e la scoperta dell'argento", In: F. Turco, L. Cerruti (a cura di), *Atti dell'XI Convegno Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica* (Roma: Accademia Nazionale dei XL, in corso di stampa).

<sup>17</sup> Il problema della purezza delle sostanze si presentava anche in altri ambiti di ricerca; così era il caso delle misure in elettrochimica. Cfr. J.W. Strutt, "The Clark Standard Cell" [1890], *SPIII*: 333-334.

<sup>18</sup> J.W. Strutt, "On the Relative Densities of Hydrogen and Oxygen" [1888], *SPIII*: 36-43.

<sup>19</sup> J.W. Strutt, "On the Composition of Water" [1889], *SPIII*: 233-237.

<sup>20</sup> J.W. Strutt, "On the Relative Densities of Hydrogen and Oxygen. II" [1892], *SPIII*: 524-537.

L'avventura sperimentale che portò alla scoperta dell'argo iniziò con la seconda fase delle ricerche di Rayleigh sui pesi atomici. La nuova tappa riguardava la misura della densità dell'azoto, e il fatto inaspettato era una discrepanza superiore all'errore sperimentale fra azoto isolato dall'atmosfera e azoto ottenuto dalla decomposizione di composti. Il primo, l'azoto "atmosferico", era più denso del secondo, l'azoto "chimico". In una lettera pubblicata su *Nature* il 29 settembre 1892 segnalava la discrepanza ai "lettori chimici", citava Ramsay per avergli suggerito l'arricchimento chimico dell'azoto che aveva poi portato al risultato sospetto, e concludeva con una frase per noi interessante: "È possibile che la differenza sia indipendente da impurezze, essendo l'azoto stesso in qualche misura in uno stato differente (dissociato)?"<sup>21</sup> La medesima congettura di uno stato dissociato fu ripetuta in un ampio lavoro pubblicato nel 1893 sulla "densità dei principali gas": "tutto suggerisce che la spiegazione deve essere cercata in uno stato dissociato dello stesso azoto".<sup>22</sup> È anche significativo che il tutto il testo non vi sia il minimo accenno alla "legge" di Prout.

Rayleigh ripropose la questione delle due diverse densità dell'azoto "atmosferico" e di quello "chimico" in una comunicazione alla Royal Society, letta il 19 aprile 1894. Il contributo del nostro fisico riguardava "una anomalia incontrata nelle determinazioni della densità del gas azoto". La caccia alle impurezze si è fatta sempre più accanita, e si affida, secondo il costume dei chimici, anche ai sensi: "Il gas [ottenuto] da ammoniaca e ossigeno era talvolta inodore, ma altre volte odorava fortemente di fumi nitrosi [...]. In un caso l'ossidazione dell'azoto andò così avanti che dal tubo di uscita della pompa venne fuori gas colorato".<sup>23</sup> L'articolo è per noi molto importante perché mentre è tutto dedicato a togliere ogni sospetto di imperizia (chimica) nella preparazione dell'elemento, non avanza più nessuna ipotesi sull'origine della discrepanza nelle misure. È trascorso un anno e mezzo dall'appello ai chimici pubblicato su *Nature*, e fino ad allora Rayleigh non aveva ottenuto risposte esaurienti, si deve quindi sottolineare il comportamento etico del grande fisico inglese, che pur immerso in una totale opacità rispetto alle cause di un fenomeno non rinuncia a rimarcare l'esistenza - a dispetto di ogni sua cura per eliminarlo.

È a questo punto che entrò in scena William Ramsay. Ottimo chimico-fisico, docente al University College di Londra, Ramsay era perfettamente attrezzato, culturalmente e materialmente, per dare un contributo importante alla soluzione del problema delle densità "anomale" dei campioni di azoto ottenuti da Rayleigh. Il 19 aprile 1894, al termine della comunicazione di Rayleigh chiese al fisico e collega se poteva intervenire a livello sperimentale, il 23 aprile scriveva alla moglie: "Noi possiamo scoprire un nuovo elemento".<sup>24</sup> Il 24 maggio confidava a Rayleigh la sua congettura, e si sentiva in grado di collocare il nuovo elemento sconosciuto 'ottavo gruppo, successivo agli alogeni.<sup>25</sup> Nei mesi successivi i due scienziati, rimasero strettamente in contatto, con lettere quasi quotidiane e con qualche visita nei rispettivi laboratori. Il 4 agosto Ramsay determinò la densità del nuovo gas (19,085 avendo posto eguale a 16 la densità dell'ossigeno molecolare).<sup>26</sup> Dopo pochi giorni,

<sup>21</sup> J.W. Strutt, "Density of Nitrogen", *SPIV*: 1-2. Questa breve nota apre drammaticamente il quarto volume dei *Scientific Papers* di Rayleigh, è una scelta editoriale avvenuta prima dell'assegnazione del premio Nobel avvenuta nel 1904. Rayleigh era ben consapevole della rilevanza della scoperta dell'argo e mise nella massima evidenza che era stato lui ad aprire la strada verso il nuovo elemento.

<sup>22</sup> J.W. Strutt, "On the Density of the Principal Gases" [1893], *SPIV*: 39-53.

<sup>23</sup> J.W. Strutt, "On an Anomaly encountered in Determinations of the Density of Nitrogen Gas" [1894], *SPIV*: 104-108.

<sup>24</sup> M.W. Travers (1928). *The Discovery of the Rare Gases* (London: Arnold, 1928): 9. Come si è già detto, tralasciamo qui molti dettagli e rinviamo al Rif. 16.

<sup>25</sup> M.W. Travers, *A life of Sir William Ramsay: K.C.B., F.R.S.*, London: Arnold, 1956: 110.

<sup>26</sup> Rif. 24: 15.

ad Oxford, si sarebbe riunita la BAAS, e con un rapido giro di posta i due ricercatori decisero di presentare in pubblico il nuovo elemento davanti a quella platea, che fra scienza e mondanità raccoglieva tutto ciò che contava (per loro) nel Regno Unito.

La comunicazione di Rayleigh e Ramsay fu inserita nel programma della BAAS all'ultimo momento, e fu presentata il 13 agosto. Per l'interesse per la scoperta e la notorietà dei due scopritori il pubblico fu numeroso, anche se non completamente convinto – specie nella componente “chimica” – che per secoli fosse sfuggito alle pratiche analitiche un componente dell'atmosfera presente in percentuale così significativa.<sup>27</sup> Il 23 agosto, il resoconto di *Nature* dava ampio spazio all'evento, e riportava che il primo intervento nella discussione era stato quello di Henry Roscoe, (1833-1915), professore di chimica a Manchester: “Roscoe, nel proporre un voto di plauso per la scoperta, parlò del suo particolare interesse per essere il risultato di una osservazione puramente fisica”.<sup>28</sup> Fu nel corso della discussione che H.G. Madan, il fisico che presiedeva la sessione, propose il nome *argon* (“inattivo”) per il nuovo elemento.<sup>29</sup>

### 3.2. IL PROBLEMA DELL'ISOLAMENTO DEL NUOVO ELEMENTO

Quando Ramsay comunicò a Rayleigh di aver isolato il gas incognito, il fisico aveva risposto a stretto giro di posta. La lettera del 6 agosto esordiva con una frase rivelatrice: “Credo di aver isolato anch'io il gas, sebbene in quantità miserabilmente piccole”.<sup>30</sup> Rayleigh stava seguendo il metodo che più di un secolo prima aveva portato Henry Cavendish ad individuare una porzione di aria restia a combinarsi con l'ossigeno. Il metodo consisteva nel fare reagire l'azoto atmosferico con ossigeno sotto l'effetto di continue scariche elettriche, e nel contemporaneo allontanamento dei gas nitrosi mediante reazione con una soluzione alcalina. Per motivi essenzialmente psicologici e culturali Rayleigh riteneva più da “fisico” questa procedura di isolamento, anche se per l'azoto erano necessari *due* stadi di reazione, entrambi complessi e condotti in fase gassosa e in fase liquida. Ramsay invece preferì seguire un metodo basato sulla reazione fra azoto e magnesio ad alta temperatura, con formazione di un azoturo di magnesio solido. La maggiore praticabilità della procedura di Ramsay sarebbe dovuta essere evidente fin dai primi di agosto, tuttavia si stabilì (o si era già stabilita) una vera competizione fra i due scienziati, proprio sul piano più strettamente chimico: l'isolamento e la purificazione di un elemento. Apparentemente Rayleigh volle rendere la lode di Roscoe ancora più pregnante.

Immediatamente prima dell'annuncio della scoperta i due ricercatori avevano concordato di scrivere un lavoro comune con la caratterizzazione delle principali caratteristiche del nuovo gas. L'articolo risultò essere una vera monografia, con oltre 50 pagine a stampa.<sup>31</sup> Dal nostro punto di vista è molto interessante che Rayleigh abbia voluto inserire ben quattro stadi diversi dei suoi progressi nell'isolamento dell'argo. L'apparato utilizzato inizialmente dal fisico nel laboratorio di Terling è rappresentato in Figura 1. Il recipiente A in cui veniva fatta avvenire la reazione in fase gassosa non era altro che una provetta, si può quindi capire come l'apparato non fosse adatto per scopi preparatori. In una nota inserita da Rayleigh nell'aprile 1895, e quindi dopo la presentazione alla Royal Society, è comunque rivendicata l'utilità di questo primo dispositivo: “L'apparato [...] si è dimostrato utile per la purificazione di

<sup>27</sup> W. Ramsay (1896) *The Gases of The Atmosphere: the History of their Discovery* (London: Macmillan, 1896): 164.

<sup>28</sup> *Nature* 1894, 50: 410.

<sup>29</sup> Rif. 24: 22.

<sup>30</sup> Rif. 24: 17.

<sup>31</sup> Lord Rayleigh, W. Ramsay (1895). “Argon, a New Constituent of the Atmosphere”, *Philosophical Transactions of the Royal Society* 1895, 186A: 187-241; le nostre citazioni saranno tratte da *SPIV*: 130-187.

piccole quantità di argo, e per la determinazione della quantità di argo presente in vari campioni di gas, ad es. nei gas ricavati da soluzioni in acqua".<sup>32</sup>

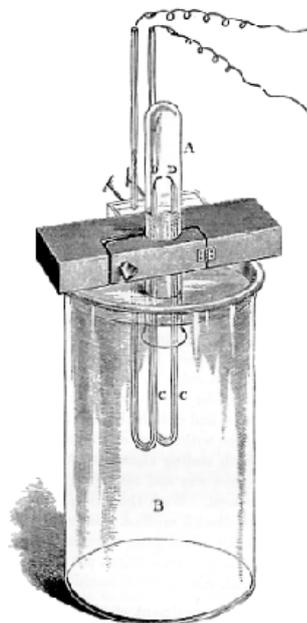


Figura 1. Il primo apparato di Rayleigh per l'isolamento dell'argo<sup>33</sup>

Il secondo apparato fu messo a punto da Rayleigh con l'aiuto di due altri scienziati, fra i più eminenti e coinvolti nelle ricerche d'avanguardia dell'epoca. Il primo fu William Crookes (1832-1919), già coinvolto nelle ricerche sull'argo per lo studio del suo spettro, che suggerì una modifica importante nel metodo di combustione dell'azoto. Nel primo dispositivo Rayleigh aveva utilizzato una serie di cinque batterie Grove e un rocchetto di Ruhmkorff, nel secondo il fisico impiegò un alternatore De Meritens per ottenere con un rocchetto di Ruhmkorff "una scarica elettrica alternata ad alta tensione". È qui che intervenne il secondo "aiutante" di Rayleigh; fu infatti J.J. Thomson ad inviare dal Cavendish Laboratory a Terling l'alternatore e un motore a combustione interna per metterlo in funzione. La parte operativa nel nuovo dispositivo è ripresa in Figura 2; il pallone rovesciato A, con il collo immerso nella soluzione alcalina, aveva un volume di circa 1500 cm<sup>3</sup>. Il secondo apparato fu messo in funzione nel settembre 1894, ma al momento della comunicazione alla Royal Society Rayleigh sottolineò che "l'apparato era stato variato grandemente, e che non poteva essere considerato come se avesse già assunto una forma definitiva".<sup>34</sup>

<sup>32</sup> Rif. 31, p. 143.

<sup>33</sup> Rif. 31: 142.

<sup>34</sup> Ib.: 160.

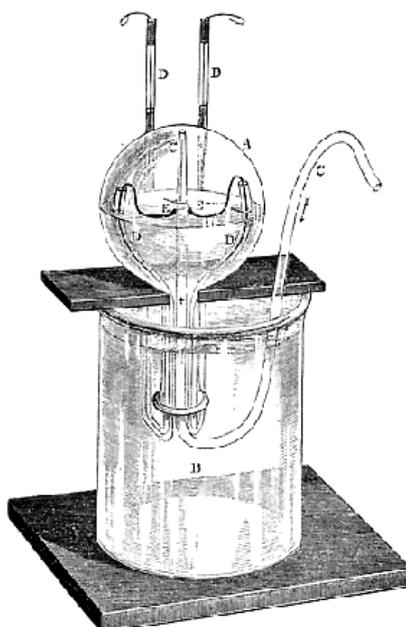


Figura 2. Il secondo apparato di Rayleigh per l'isolamento dell'argo<sup>35</sup>

Proseguendo nel racconto dei suoi progressi preparatori Rayleigh descrive l'apparato di Figura 3. Il nuovo dispositivo fu progettato per poter "aumentare la velocità di assorbimento [dei gas nitrosi] mediante l'uso di un arco elettrico più potente". Si presentava però un problema legato alla presenza della soluzione alcalina; infatti l'aumento di temperatura era tale che la soluzione cominciava a bollire, "il pallone si riempiva di vapore e l'operazione era bloccata". Il nostro fisico quindi optò per una disposizione del recipiente di reazione tale da poter raffreddare la parte in cui avveniva la reazione in fase gassosa. Rayleigh approfittò della ristrutturazione dell'apparato per portare il volume del recipiente di reazione a sei litri.<sup>36</sup>

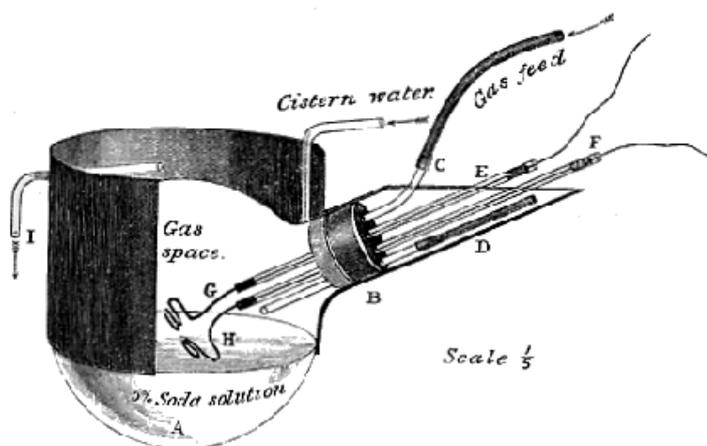


Figura 3. Il terzo apparato di Rayleigh per l'isolamento dell'argo<sup>37</sup>

<sup>35</sup> Rif. 31: 161.

<sup>36</sup> Ib.: 163.

<sup>37</sup> Rif. 31: 163.

Ma il nostro fisico non era ancora contento di quanto poteva ottenere nel laboratorio privato di Terling, così, in una nota aggiunta nell'aprile 1895 nelle bozze di stampa, leggiamo che "In recenti operazioni alla Royal Institution, dove è utilizzabile una fornitura pubblica di corrente alternata a 100 volt, la scala dell'apparato è stata ulteriormente ampliata". Il pallone aveva ora un volume di ben 20 l, ed era aumentata notevolmente la potenza impiegata, che Rayleigh valuta in 2,5 cavalli vapore, con una tensione ai terminali di 1500 V durante la scarica, e di 3000 V a circuito aperto.<sup>38</sup>

Dallo stesso minuzioso resoconto di Rayleigh emerge la scelta di seguire una strada di crescente capacità preparativa che poco aveva a che fare con gli scopi immediati della sua ricerca, e cioè avere campioni di argo per eseguire su di essi misure fisiche di densità, di rifrazione, e spettroscopiche. Il carattere di competizione con Ramsay è chiaro, così come risulta chiaro dalla lettura del saggio scritto con Ramsay che le misure *en masse* furono eseguite dal socio chimico dell'impresa. Abbiamo accennato poco sopra a possibili motivazioni psicologiche e professionali che avrebbero spinto Rayleigh in questa gara con Ramsay. Le spinte professionali sono ovvie, perché la competizione fra fisici e chimici non è certo di questi nostri giorni. Quanto alle motivazioni psicologiche concordiamo con ciò che ha scritto Morris Travers (1872-1961), collaboratore e biografo di Ramsay. Travers sottolinea che per tutta l'estate del 1894 Rayleigh cercò di individuare quali anomalie operative si insinuassero di nascosto nell'ottenimento dell'azoto "chimico", che mantenne a lungo come riferimento per una presunta normalità l'azoto atmosferico, e che soltanto al termine di queste indagini – infruttuose – si rivolse al metodo di Cavendish per isolare il nuovo gas: "È probabile che le sue preferenze in questa direzione fossero di origine psicologica piuttosto che basate sulla fisica".<sup>39</sup> Rayleigh giunse al punto di consigliare a Ramsay un cambiamento radicale nel suo metodo di isolamento mediante la reazione dell'azoto con il magnesio, pur essendo "grandemente impressionato dall'abilità di Ramsay come sperimentatore".<sup>40</sup> Il consiglio riguardava l'uso di un apparecchio stazionario piuttosto che uno con circolazione dei gas mediante pompe; come vedremo il chimico ignorò le raccomandazioni del fisico. L'ultimo fine settimana del settembre 1894 vide i due scienziati trascorre tre giorni di lavoro comune a Terling. In una lettera di Ramsay, scritta a Terling e datata 23 settembre, si legge: "Abbiamo concordato di dividerci il lavoro, io seguendo la parte chimica e lui la fisica". Tuttavia il duello era già iniziato, a meno che il momento della sfida si possa datare al ritorno da Terling, quando Ramsay scrisse a Rayleigh: "La pompa lavora meravigliosamente, e vi batterò nella velocità di preparazione".<sup>41</sup>

### 3.3. DUE ESPERIENZE ELEGANTI

La ripartizione di compiti di laboratorio concordata a Terling nel settembre 1894 non fu rispettata. In una situazione conoscitiva senza precedenti<sup>42</sup> e con in gioco due

<sup>38</sup> Ib.: 165.

<sup>39</sup> Rif. 25: 105. Gli aspetti "psicologici" risaltano con estrema evidenza in un tardo commentatore: "mentre Rayleigh stava usando il *metodo fisico* di Cavendish di far scoccare scintille nell'aria con ossigeno [...], Ramsay aveva cominciato ad usare *mezzi chimici* per eliminare l'azoto"; cfr. Rif. 4: 26. Abbiamo inserito i corsivi nella citazione tratta da Lindsay per sottolineare la nostra incredulità rispetto a un simile svarione epistemologico.

<sup>40</sup> Rif. 3: 218.

<sup>41</sup> Rif. 25: 125.

<sup>42</sup> Si deve tener presente che era la prima volta che i chimici si trovavano di fronte ad una sostanza incapace di reagire. Questa straordinaria pigrizia metteva in mora l'intero arsenale di procedure

personalità scientifiche eccezionali non ci si può attendere che una demarcazione disciplinare (io fisico, tu chimico) costituisca una barriera insuperabile. Da parte sua Ramsay eseguì la misura fisica più importante, addirittura decisiva, per determinare la natura elementare del nuovo gas. Il metodo adottato fu quello proposto dai fisici tedeschi August Kundt (1839-1894) ed Emil Warburg (1846-1931), che aveva rielaborato la teoria che legava la velocità del suono in un gas ai gradi di libertà delle particelle costituenti il gas stesso. Kundt e Warburg avevano ottenuto la relazione:

$$\lambda^2 d / \lambda_1^2 d_1 = \gamma / \gamma_1$$

dove  $\lambda$  e  $\lambda_1$  sono le lunghezze d'onda di un suono di una certa frequenza in due gas diversi di densità  $d$  e  $d_1$ , e  $\gamma$  e  $\gamma_1$  sono i rapporti fra i calori specifici a pressione e volume costanti per i due gas. Per l'esperienza di laboratorio Ramsay assunse come valori noti di  $\lambda$ ,  $\gamma$  e  $d$ , quelli dell'aria e per verificare l'attendibilità del metodo, dell'apparato costruito a Londra, e dell'operatore, ottenne i risultati sperimentali per  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Avendo ottenuto un riscontro positivo, Ramsay passò alle misure sull'argo ottenendo il valore 1,66 per il rapporto  $C_p/C_v$ , assai vicino al rapporto teorico 1,67 valido per particelle gassose dotate di soli gradi di libertà traslazionali, e cioè monoatomiche. Lo strumento, costruito in vetro, è schematizzato in Figura 4; la bacchetta AB passava attraverso la parete del tubo CD che poteva essere opportunamente riempito con il gas in esame. Si distribuiva una polvere sottile sul tubo, tenuto orizzontalmente e poggiato su una scala pure di vetro. Si passava un panno imbevuto di alcool lungo la bacchetta, generando un suono di specifica frequenza, che per una struttura ben fatta dell'apparato dava origine nel gas a onde stazionarie. Le onde stazionarie facevano sì che la polvere si raccogliesse nei nodi, per cui la distanza fra due nodi corrispondeva a metà della lunghezza d'onda cercata.

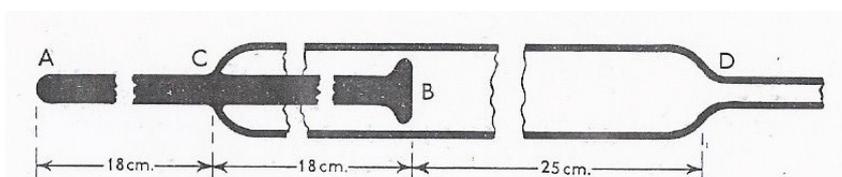


Figura 4. Schema dello strumento di Kundt e Warburg per la misura della velocità del suono nei gas<sup>43</sup>

Come si vede si trattava di una misura eminentemente fisica, basata interamente sulla meccanica e sulla teoria cinetica del gas. Di qui un rimprovero (privato) mosso a Rayleigh in una lettera che Ramsay scrisse alla moglie il 16 novembre 1894: "Prevedo che dovrò fare anche molto del lavoro fisico (*physical work*), se non tutto, perché Lord Rayleigh non sembra trarre vantaggio da osservazioni che sono pure necessarie, ad es. della velocità del suono nel gas, o la compressibilità. Tuttavia entrambe possono essere fatte facilmente."<sup>44</sup>

Vedremo fra breve le motivazioni che Rayleigh (si) dava per sospettare del rigore delle misure sulla velocità del suono nei gas. Va però detto che anche il fisico eseguì un esperimento particolarmente elegante, per controbattere un'obiezione fondamentale, rivolta a tutte le procedure chimiche analitiche – senza eccezioni: che il risultato finale materiale (la sostanza isolata, in questo caso) non fosse altro che un prodotto "artificiale", dovuto alle manipolazioni di laboratorio e non pre-esistente nel campione.

Operando su piccole quantità di gas (vedi Figura 1) Rayleigh aveva rilevato una

sperimentali con cui i chimici saggiavano in laboratorio le proprietà dei nuovi elementi.

<sup>43</sup> Rif. 25: 127.

<sup>44</sup> Rif. 25: 126.



L'enfasi di Kelvin è certamente dovuta anche agli stretti legami d'amicizia e di solidarietà professionale che univano il fisico scozzese e Rayleigh, tuttavia se una autorità come Kelvin definisce la scoperta dell'argo *the greatest scientific event* non c'è dubbio dell'enorme risonanza delle ricerche di Rayleigh e Ramsay. Dopo aver descritto accuratamente le circostanze della scoperta (vedi anche oltre) Kelvin concludeva il suo rapporto annuale con queste parole: "Noi tutti aspettiamo con impazienza ulteriori risultati del loro lavoro; [...] speriamo che esso ci dia, prima del prossimo incontro nell'anniversario della Royal Society, molte conoscenze sulle proprietà fisiche e chimiche del [nuovo] costituente dell'atmosfera".<sup>47</sup> Forse incoraggiato – si fa per dire – dalle parole del Presidente della Royal Society, il 6 dicembre Armstrong si rivolse ai membri della Chemical Society con parole durissime nei confronti dei due (per lui presunti) scopritori del nuovo componente dell'atmosfera, parole spinte al punto di "minacciare" un'irruzione dei chimici nelle ricerche dei due scienziati: "Sebbene nessuno cerchi di togliere la scoperta dalle mani di coloro che la hanno annunciata, senza alcun dubbio i chimici hanno il diritto, non solo di esercitare intera libertà di giudizio, ma anche di esaminare criticamente le affermazioni che sono state fatte".<sup>48</sup> In realtà Armstrong parlava in perfetta malafede. James Dewar (1842 - 1923) era un chimico-fisico collega di Rayleigh alla Royal Institution; dato che lavorava sulle proprietà a basse temperature, e aveva comunque mancato all'appuntamento con il misterioso gas, aveva negato ogni validità alla scoperta fin dall'indomani della riunione di Oxford. Armstrong era legato da amicizia con Dewar, ed era sicuramente al corrente delle ricerche condotte dal chimico-fisico. Il 4 dicembre Dewar aveva scritto una singolare lettera a Rayleigh: "Dai miei esperimenti è chiaro che l'azoto chimico trattato con magnesio produce un nuovo prodotto gassoso. Così fallisce (*breaks down*) il metodo con il magnesio per separare l'azoto chimico dal nuovo costituente aereo". Con tono vagamente intimidatorio sottolineava una frase: "*Ho ragione a ritenere che la vostra sostanza è sostanzialmente identica al prodotto di Ramsay??"*". La risposta di Rayleigh fu inviata il giorno dopo, il 5 dicembre; scritta con gelida cortesia, si apriva con un'affermazione recisa: "Il Prof. Ramsay ed io, come sapete, stiamo lavorando di concerto", e si concludeva con un punto interrogativo: "Non sarebbe meglio aspettare finché noi si abbia pubblicato il nostro lavoro, e poi, se facciamo errori, come non è improbabile, correggerli?".<sup>49</sup>

Kelvin e Armstrong dovettero pazientare ancora parecchio, infatti trascorsero più di cinque mesi dal 13 agosto 1894, data della presentazione del nuovo elemento alla BAAS al 31 gennaio 1895, data della presentazione dell'argo alla Royal Society. Per l'evento straordinario la Royal Society, di cui Kelvin era Presidente e Rayleigh segretario, modificò il suo regolamento per aprire le sedute al pubblico, e la riunione si tenne nel vasto e affollatissimo anfiteatro del University College, alla presenza di 800 scienziati, giovani ricercatori e dame della buona società.<sup>50</sup> La presentazione orale fu fatta da Ramsay, e Rayleigh – a grande richiesta – intervenne in una discussione che, al momento, apparve dominata da due personaggi di rilievo nella comunità scientifica britannica, il già citato Presidente della Chemical Society, e Arthur Rucker (1848-1915) il Presidente della Physical Society. Armstrong fu coerente e con tono ironicamente mellifuo attaccò a fondo l'affermazione che il nuovo gas fosse monoatomico, definendola "selvaggiamente speculativa" (*wildly speculative*). Rucker non fu da meno, ed investitosi della parte di "prode cavaliere" (*preux chevalier*) parlò

<sup>47</sup> Lord Kelvin (1894). "Anniversary Address", *Nature* 1894, 51: 133-136.

<sup>48</sup> Intervento citato da W. Tilden (1918). *Sir William Ramsay K.C.B, F.R.S. Memorials of His Life and Work* (London: Macmillan, 1918): 132.

<sup>49</sup> Rif. 3: 212.

<sup>50</sup> "Argon", *Nature* 1895, 51: 337-338.

infervorato “al calor bianco”, giungendo a mettere in dubbio il valore conoscitivo della tavola periodica di Mendeleev.<sup>51</sup>

Noi sappiamo che i due scienziati avevano lavorato intensamente sui problemi posti dall'argo, e ci potremmo chiedere perché non abbiano pubblicato nemmeno un rigo prima dell'evento pubblico di fine gennaio 1895. In realtà noi conosciamo anche la risposta, abbastanza sorprendente. In una lettera scritta subito dopo la riunione della BAAS a Oxford Ramsay afferma: “l'incontro [...] fu un grande successo per il gran numero di persone presenti che volevo incontrare. C'erano specialmente molti stranieri, ed alcuni interessanti”. Fra questi stranieri interessanti vi era Samuel Pierpont Langley (1834-1906), segretario della Smithsonian Institution. Langley aveva messo al corrente i due scienziati che il lascito di 250.000 dollari da parte di un uomo d'affari, di nome Thomas George Hodgkins (1803-1892), aveva portato ad istituire un cospicuo premio in denaro “per la più importante scoperta connessa con l'aria atmosferica”. “Esso deve essere attribuito dopo il 31 dicembre di quest'anno” scriveva ancora Ramsay, “Noi stiamo puntando al premio, naturalmente. Ma una delle condizioni è che nulla sia pubblicato prima che sia sottoposto al comitato del premio, e quindi non abbiamo scritto una parola, eccetto ciò che abbiamo mandato in America come resoconto preliminare del lavoro”.<sup>52</sup> La notizia del premio è data anche dal figlio di Rayleigh, che riporta anche la rassicurazione di Langley che non vi erano obiezioni contro la presentazione orale della scoperta.<sup>53</sup>

I due ricercatori erano ben consapevoli della riservatezza necessaria per poter concorrere al premio. Nella lettera di Ramsay del 16 novembre, citata poco sopra, in riferimento all'apparato di isolamento dell'argo con il magnesio, leggiamo: “Domani lo mostrerò alla mia classe. Credo che ci sarà una folla. Questo non è pubblicare, e penso che i propri studenti meritino di essere i primi in qualsiasi caso”.<sup>54</sup> Ma per quanto riguarda la storia della scienza il fisico e il chimico si imposero un lungo silenzio pubblico, quasi una complicità cementata dal comune interesse verso un premio di 10.000 dollari o di 2.000 sterline nella versione britannica. L'esito del concorso – che a noi pare scontato – fu comunicato dal comitato della Smithsonian Institution solo nell'agosto del 1895, quando i due scienziati avevano già da molti mesi separato i loro destini professionali, e Ramsay aveva annunciato una seconda, clamorosa scoperta: l'esistenza sulla Terra dell'elio.<sup>55</sup>

### 3.5. UNA MEDAGLIA DIMEZZATA

Il massimo onore che nel 1895 la Chemical Society poteva conferire ad uno scienziato era costituito dalla Faraday Medal, istituita agli inizi degli anni 1870; alla medaglia era associata una Faraday Lecture da tenere davanti ai soci della Società. Il secondo assegnatario era stato il nostro Stanislao Cannizzaro (1828-1910) nel 1872, e nella storia della fisica è spesso menzionata la conferenza tenuta da Hermann Helmholtz (1821-1894) nel 1881, in cui argomentò a favore della natura particellare delle cariche elettriche. Nel 1895 il Consiglio della Chemical Society aveva conferito la Faraday

<sup>51</sup> Cfr. Rif. 24: 47 e Rif. 25: 129-130.

<sup>52</sup> Rif. 25: 103-104.

<sup>53</sup> Rif. 3: 217.

<sup>54</sup> Rif. 25: 126.

<sup>55</sup> Ramsay scoprì l'elio in un campione di cleveite (un minerale di uranio) nel marzo 1895, quando l'articolo scritto con Rayleigh non era ancora stato stampato. Ramsay invitò Rayleigh a collaborare nelle indagini sul nuovo elemento, ma il fisico declinò l'invito (cfr. Rif. 3: 224). Nel 1868 Joseph Lockyer (1836-1920) in Inghilterra e Pierre Janssen (1824-1907) in Francia erano giunti alla conclusione che alcune righe osservate nello spettro solare sarebbero dovute corrispondere allo spettro di emissione di un nuovo elemento, battezzato elio dal ricercatore inglese. Lockyer fondò il settimanale *Nature* nel 1869.

Medal al chimico tedesco Emil Fischer (1852-1919), ma Fischer non aveva potuto accettare per via della cattiva salute che gli avrebbe impedito di essere presente all'assegnazione.<sup>56</sup> Fu a questo punto, ed in contrasto con la consuetudine che aveva visto fino ad allora premiare soltanto scienziati stranieri, che il Consiglio assegnò la medaglia a Rayleigh. A quanto pare Armstrong era riuscito finalmente a colpire il vero bersaglio delle sue polemiche, obliterando il contributo di Ramsay nella scoperta del nuovo componente dell'atmosfera.

Tenendo conto delle non sopite polemiche sui rispettivi "meriti" di Rayleigh e Ramsay nella scoperta dell'argo è opportuno riprendere l'intervento del nostro fisico al momento della consegna della Faraday Medal, così come è riportato nei verbali della riunione:

Lord Rayleigh, nel ricevere la medaglia, disse che mentre ringraziava la Società era piuttosto imbarazzato, perché sentiva che ci sarebbe dovuto essere un altro al suo fianco. È vero che le sue ricerche sulle densità dei gas, a cui il Presidente si era riferito, avevano reso quasi certo che si trattasse di un nuovo gas di qualche tipo, e probabile che il nuovo gas fosse nell'atmosfera. Ma da qui all'isolamento ed esame dell'argo vi era un lungo cammino, e il merito di ciò doveva essere condiviso egualmente dal Professor Ramsay e da lui stesso.

Rayleigh proseguì con una frase che dobbiamo assumere come definitiva:

In alcuni ambienti c'è stata una tendenza a prospettare come se sulla questione esistesse un antagonismo fra chimici e fisici, sebbene un simile pensiero non gli fosse mai passato per la mente.<sup>57</sup>

Rayleigh quindi si manteneva a grande distanza dalla quasi-rissa fra Armstrong e Rucker ed affermava nel modo più esplicito che la scoperta dell'argo era il risultato della collaborazione con Ramsay. Ma la riunione seguì un percorso anomalo, in quanto dopo l'intervento di Rayleigh fu data la parola a Ramsay che annunciò la sua nuova, sensazionale scoperta: l'elio esisteva veramente, e si trovava anche sulla Terra. Il nostro fisico non tenne mai la Faraday Lecture che fino ad allora aveva sancito, e tramandato a stampa, l'onore della Faraday Medal.

#### 4. IL "RITORNO ALLA FISICA" E LE RICERCHE SUI GAS

Nella biografia di Rayleigh scritta dal figlio Robert leggiamo che le critiche sollevate da più parti sull'esistenza stessa dell'argo<sup>58</sup> avevano fortemente amareggiato il padre. Le polemiche che maggiormente avevano colpito Rayleigh erano quelle animate dai due chimici inglesi di cui abbiamo parlato nella sezione precedente, Dewar e Armstrong. Rayleigh non era abituato ad essere sotto il tiro della critica (nel caso di Armstrong abbastanza scomposta) e confidò al figlio l'intenzione che abbiamo posto come titolo della presente comunicazione: "Non appena posso voglio tornare nuovamente dalla Chimica alla Fisica", aggiungendo anche una valutazione piuttosto aspra: "Gli uomini di seconda scelta sembrano conoscere molto meglio il loro posto".<sup>59</sup> Ma si trattò di una semplice intenzione, ampiamente contraddetta dalle sue ricerche successive, e anche il commento sui *second-rate men* non doveva essere così convinto se, come abbiamo visto, subito dopo accettò di buon grado l'assegnazione riparatrice della Faraday Medal.

<sup>56</sup> "The Faraday Medal", *The Electrical Review* 1895, 36: 393.

<sup>57</sup> "Annual General Meeting", *Journal of the Chemical Society. Transactions* 1895: 1115-1172, cit.: 1107.

<sup>58</sup> Per un ampio resoconto di questa parte della storia rinviamo al Rif. 15 (a).

<sup>59</sup> Rif. 3: 222.

La grande risonanza che ebbe la rivelazione di un nuovo componente dell'aria portò Rayleigh al premio Nobel per la fisica, tuttavia spesso si dimentica che al primo posto nella motivazione del premio sono citate proprio le "ricerche sulla densità dei gas più importanti" (1904).

Avendo studiato e commentato i lavori del fisico olandese Johannes van der Waals (1837–1923) Rayleigh era consapevole che l'assunzione della legge di Avogadro senza opportune correzioni era rischiosa,<sup>60</sup> tuttavia si dedicò a determinare le incertezze sperimentali legate alle proprietà dei gas reali solo in uno stadio avanzato della ricerca, e comunque dopo la conclusione del "caso argo". Il nostro fisico rispose alla sfida sperimentale con indagini di avanguardia sulla compressibilità dei gas a basse pressioni<sup>61</sup> e su altre loro proprietà, quali la viscosità<sup>62</sup> e la diffusione.<sup>63</sup> Il saggio sulla compressibilità dei gas è forse il più importante fra quelli dedicati alla determinazione dei pesi atomici, si deve quindi sottolineare che queste ricerche furono pubblicate dopo l'assegnazione del Premio Nobel, che l'Autore non fece più menzione della legge di Prout, e infine che per le correzioni relative allo studio dei gas reali si affidò alla trattazione del fisico francese Daniel Berthelot (1865-1927).

Mentre perfezionava le misure di densità, Rayleigh fece sempre più attenzione alle procedure di purificazione; significativo in questo ambito l'uso di aria liquida fornita da Dewar.<sup>64</sup> La stretta connessione fra le procedure di preparazione dei gas e quelle di purificazione assunse un particolare rilievo nel caso dell' $N_2O$ , un gas che in un certo senso divenne il suo cavallo di battaglia per la proposta di un nuovo e ben diverso peso atomico dell'azoto. In un importante saggio del 1897 Rayleigh discute la purificazione di campioni di  $N_2O$ , ottenuti in laboratorio o acquistati in bombole, mette a confronto diversi metodi, sottolinea le numerose difficoltà incontrate e conclude prudentemente, e impersonalmente: "Si pensa che le difficoltà fin qui incontrate siano state superate, ma nondimeno non fu ottenuta una concordanza soddisfacente nei numeri finali"; le intenzioni dell'Autore erano state invece espresse in prima persona: "Uno degli obbiettivi che avevo in mente nel determinare la densità dell'ossido nitroso [ $N_2O$ ] era, se possibile, di gettare luce sul peso atomico dell'azoto".<sup>65</sup> Sulla densità nell' $N_2O$  tornò in un lavoro specifico del 1904.<sup>66</sup>

La tenacia di Rayleigh fu premiata alcuni anni dopo. Nel 1905, nel citato articolo sulla compressibilità dei gas, otteneva il valore 13,998 per il peso atomico dell'azoto, dedotto dalla densità dell' $N_2O$ , L'Autore avvertiva: "Si deve sottolineare che questi risultati relativi [...] all' $N_2O$  dipendono in modo molto sensibile dalla correzione [che] si basa sulla discussione del Signor D. Berthelot"; in ogni caso per Rayleigh: "questa questione richiede l'attenzione dei chimici [...] sembra impossibile che il peso atomico dell'azoto possa essere 14,05".<sup>67</sup> All'inizio del Novecento la proposta di Rayleigh si collocava in un contesto tematico sui pesi atomici piuttosto movimentato. In un primo tempo la comunità dei chimici fu impegnata nella scelta nella base di calcolo dei pesi atomici (H=1 vs. O=16), e finalmente, fra il 1906 e il 1908, venne

<sup>60</sup> Rif. 20: 525, in nota.

<sup>61</sup> J.W. Strutt, "On the compressibility of gases between one atmosphere and half an atmosphere of pressure" [1905], *SPV*: 216-237.

<sup>62</sup> J.W. Strutt, "On the Viscosity of Hydrogen as affected by Moisture" [1897], *SPIV*, pp. 336-339; Id., "On the Viscosity of Argon as affected by Temperature" [1900], *SPIV*: 452-460; Id., "On the Viscosity of Gases as affected by Temperature" [1900], *SPIV*: 481-482.

<sup>63</sup> J.W. Strutt, "Theoretical Considerations respecting the Separation of Gases by Diffusion and Similar Processes" [1896], *SPIV*: 261-266.

<sup>64</sup> J.W. Strutt, "On the Weight of Hydrogen desiccated by Liquid Air" [1900], *SPIV*: 461.

<sup>65</sup> J.W. Strutt, "On the Densities of Carbonic Oxide, Carbonic Anhydride, and Nitrous Oxide" [1897], *SPIV*, pp. 347-352; citazioni: 351, 350.

<sup>66</sup> J.W. Strutt, "On the Density of Nitrous Oxide" [1904], *SPV*: 201-203.

<sup>67</sup> Rif. 61: 235.

accettata una profonda revisione di pesi atomici fondamentali, revisione a cui i dati sperimentali di Rayleigh sull'azoto avevano contribuito in modo rilevante.<sup>68</sup>

A Rayleigh potevano anche non piacere i chimici, ma certamente gli piaceva la chimica in molti suoi aspetti, compresi quelli pericolosi delle pratiche di laboratorio. In uno studio del 1903 sull'argo ottenuto da aria liquefatta menziona una certa reazione che utilizzava calcio metallico preparato *in situ* per allontanare l'azoto dalla miscela con argo. La preparazione del calcio avveniva attraverso una reazione del magnesio con calce viva. In nota il nostro fisico commentava: "In un uso successivo di questo [metodo] ho sperimentato una spiacevole (*disagrabile*) esplosione, presumibilmente in quanto la calce viva era stata insufficientemente liberata dall'acqua combinata".<sup>69</sup>

## 5. UN CENNO ALLA STORIOGRAFIA, UFFICIALE E NON

Sulla base di quanto abbiamo ripreso dai lavori del nostro fisico si può concludere che le biografie di Rayleigh, comprese le più accreditate<sup>70,71</sup>, sottovalutino l'impegno del nostro fisico sull'orizzonte conoscitivo, complesso e articolato, della chimica classica. La sottovalutazione diventa obliterazione nella commemorazione ufficiale di Arthur Schuster, allievo ed amico di Rayleigh.<sup>72</sup> Il necrologio è estremamente ampio, analizza nei dettagli tutta la produzione del nostro Autore in fisica e in fisica-matematica, ma su cinquanta pagine solo poco più di tre sono dedicate alla scoperta dell'argo, e il premio Nobel è ricordato senza la motivazione in un paio di righe.<sup>73</sup> Da un punto di vista storiografico più generale Schuster è all'origine di una tradizione di "lettura" fantasiosa e tendenziosa degli eventi legati al processo di scoperta e caratterizzazione dell'argo; sull'avvio della collaborazione fra Rayleigh e Ramsay, Schuster scrive: "sembra necessario definire chiaramente lo stadio in cui cominciò la collaborazione, specialmente perché alcune affermazioni accessibili ai futuri storici possono indurre un'impressione sbagliata. Lord Rayleigh accettò l'assistenza (*assistance*) di un chimico addestrato, non perché si fossero esaurite le sue risorse, ma perché la ricerca potesse essere portata avanti più speditamente e in alcuni aspetti più a fondo". E aggiunge perentoriamente: "Ma rimane il fatto che egli aveva isolato l'argo senza l'aiuto di altri".<sup>74</sup> Questa affermazione è semplicemente falsa, come risulta dalla testimonianza dello stesso Rayleigh, infatti la prima densità dell'argo ottenuta dal nostro fisico su un suo campione affidabile fu pubblicata solo nel gennaio 1896. Ad un anno dalla presentazione della scoperta alla Royal Society l'Autore indicava con assoluta chiarezza quali fossero stati i "meriti" reciproci della collaborazione con Ramsay: "Nel nostro lavoro originale<sup>75</sup> sono descritte le determinazioni del Prof. Ramsay della densità dell'argo preparato con l'aiuto del magnesio [...]. A quel tempo non era stata raggiunta una conclusione soddisfacente quanto alla densità dell'argo preparato con il metodo dell'ossigeno di Cavendish".<sup>76</sup>

Non intendiamo proseguire oltre sulla linea di disinformazione "a futura memoria" aperta da Schuster, se non per menzionare la posizione – spiacevole – di

<sup>68</sup> Si veda ad es.: F.W. Clarke *et al.* (1906). "Report of the International Committee on Atomic Weights, 1906", *J. Amer. Chem. Soc.* 1906, 28: 1-7.

<sup>69</sup> J.W. Strutt, "On the Proportion of Argon in the Vapour rising from Liquid Air" [1903], *SPV*: 115-117.  
<sup>70</sup> Rif. 3.

<sup>71</sup> Rif. 4.

<sup>72</sup> Rif. 2.

<sup>73</sup> *Ib.*: xxxii-xxxiv, xlix.

<sup>74</sup> *Ib.*: xxxvi.

<sup>75</sup> Qui è citato il Rif. 31.

<sup>76</sup> J.W. Strutt, "On some Physical Properties of Argon and Helium" [1900], *SPV*: 461; l'Autore indica in nota che alcuni risultati erano stati presentati il 13 settembre 1895 alla riunione annuale della BAAS.

un grande fisico ed importante testimone dell'epoca. Nel 1936, nelle sue memorie J.J. Thomson scriveva: "Sir William Ramsay, che stava tentando di isolare l'argento assorbendo l'azoto con magnesio [...] riuscì a far così entro pochi giorni dal successo di Rayleigh con le scariche".<sup>77</sup> Thomson dava alle stampe questi ricordi più di quaranta anni dopo la scoperta, e in ogni caso non vi era nel grande fisico nessuna pretesa di "storicizzare gli eventi". Più compromessa ci appare la situazione storiografica quando si rileva che una parte notevole della letteratura secondaria su Rayleigh giunge a livelli vicini alla faziosità. In un saggio dedicato alla creatività scientifica di Rayleigh, Howard scrive: "come esempio di questa specie di prescienza di Rayleigh, possiamo considerare il suo monumentale articolo del 1895 sull'argento" e cita una frase del testo: "Sarà interessante vedere se anche il fluoro non reagisce, ma per il momento l'esperimento deve essere postposto per le difficoltà di manipolazione".<sup>78</sup> Qui il contributo di Ramsay al "monumentale articolo" è totalmente ignorato – per di più nella parte più "chimica" della ricerca.

Un diverso "polverone storiografico" è stato sollevato a proposito di una pretesa violazione dell'etichetta scientifica da parte di Ramsay, ma qui veramente si può tagliar corto. In un saggio storico molto attento Hiebert afferma chiaramente che Ramsay "chiese e ricevette il permesso di intraprendere qualche esperimento progettato per spiegare se possibile il comportamento anomalo dell'azoto atmosferico".<sup>79</sup> E d'altra parte ci pare che sia molto significativa una testimonianza insospettabile e coeva, di un amico intimo di Rayleigh. Si tratta della posizione assunta da Kelvin, nell'indirizzo annuale del 1894 tenuto come Presidente della Royal Society. Il grande fisico scozzese tratteggia le vicende che avevano portato Rayleigh alla sorprendente scoperta della diversa densità dell'azoto "atmosferico" e di quello "chimico", e poi afferma: "risultava probabile che l'aria atmosferica fosse una miscela di idrogeno e di una piccola proporzione di qualche gas sconosciuto e più pesante. Rayleigh e Ramsay, che felicemente si era unito al lavoro a questo punto (*who happily joined in the work at this stage*), sono da allora riusciti ad isolare il nuovo gas, sia rimuovendo l'azoto dall'aria comune con il vecchio processo di Cavendish [...], sia per assorbimento con magnesio metallico".<sup>80</sup> Ovviamente, nell'indirizzo presidenziale per il 1895 Kelvin non poteva che felicitarsi con i due scienziati: la speranza espressa l'anno precedente sui possibili risultati del "loro lavoro" era stata "splendidamente rispettata".<sup>81</sup>

Non si può infine tralasciare una vera e propria fandonia accreditata per più di trenta anni dal Cavendish Laboratory. Nel 1974 la Cambridge University Physics Society pubblicò un libretto di meno di 50 pagine per celebrare il centenario di fondazione del Laboratorio.<sup>82</sup> Nel saggio di Dennis Moralee dedicato ai primi dieci anni di vita della più famosa istituzione della fisica inglese si legge: "Nei suoi cinque anni al Cavendish, egli [Rayleigh] riuscì a pubblicare 50 articoli. – un Premio Nobel nel 1904 si fondò su questa tremenda quantità di lavoro. Esso fu il primo di simili riconoscimenti per il lavoro scientifico del Cavendish, e costituisce una conclusione adatta (*fitting conclusion*) per una rassegna della prima decade della fisica di

<sup>77</sup> J.J. Thomson (1936). *Recollections and Reflections* (London: Bell, 1936): 400; abbiamo definito "spiacevole" il giudizio di Thomson proprio l'autorevolezza conferita a una notizia infondata.

<sup>78</sup> Rif. 8: 185.

<sup>79</sup> Rif. 15 (b): 6.

<sup>80</sup> Rif. 47. La moglie di Rayleigh, immediatamente dopo la presentazione del nuovo gas a Oxford, scrisse nel suo diario: "Lord Kelvin la definisce la più grande scoperta del secolo, ed è furioso (*furious*) per l'interferenza di Ramsay", cfr. Rif. 3: 419.

<sup>81</sup> Lord Kelvin (1895). "Anniversary Address", *Nature* 1895, 53: 110-113.

<sup>82</sup> AA.VV., *A Hundred Years and More of Cambridge Physics* (Cambridge: Cambridge University Physics Society, 1974); il libretto è stato ristampato nel 1980 e 1995, e ora il testo è leggibile in Rete.

Cambridge".<sup>83</sup>

## 6. EPILOGO: RAYLEIGH, AUTORITRATTO E IMMAGINE PUBBLICA

Una testimonianza della "originalità" di Rayleigh è il fatto che la conferenza di accettazione del Nobel, già breve nel testo archiviato a Stoccolma, fu ulteriormente ridotta al momento della ristampa nel quinto volume dei *Scientific Papers*;<sup>84</sup> per di più l'unica citazione bibliografica della *Lecture* è al lavoro congiunto con Ramsay, ma in relazione al rapporto fra le densità dell'azoto e dell'ossigeno. Una certa originalità non mancava neanche a Ramsay che nella sua conferenza non parlò affatto della scoperta dell'argo. La collaborazione/competizione fra queste due grandi figure della scienza inglese non sfociò mai in acrimonia. In tutte le lettere, nelle memorie e persino nei discorsi riportati da terzi non si va mai oltre qualche battuta sulla "fretta" di Ramsay, o dall'altra parte sull'eccessiva prudenza di Rayleigh. Una lettura imparziale delle molte fonti disponibili dimostra che i due gentiluomini giocarono la loro partita a carte scoperte e con reciproco, assoluto rispetto. A conclusione della nostra ricerca, e per dimostrare il piacere con cui Rayleigh giocò la partita vestendo i panni del chimico riportiamo in Figura 6 due immagini che ritraggono il nostro fisico.

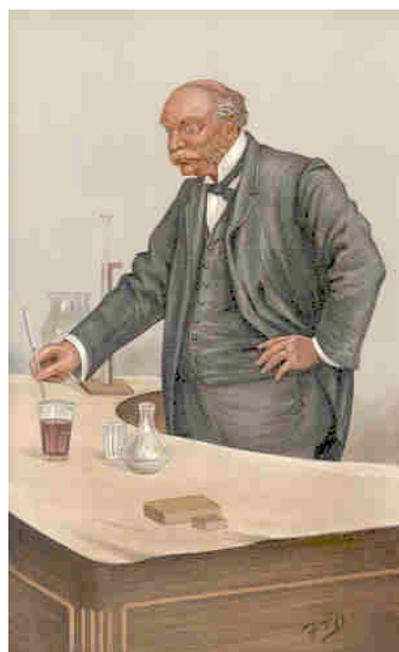


Figura 6. A sinistra, Rayleigh nel ritratto ufficiale dipinto da Philip Burne-Jones; a destra caricatura di Rayleigh apparsa su *Vanity Fair* il 21 dicembre 1899, con il titolo *Argon*.<sup>85</sup>

Entrambe le immagini hanno una storia e sono piuttosto significative. Il ritratto fu dipinto nel 1888 da Philip Burne-Jones,<sup>86</sup> e il figlio, che pure ne include una riproduzione nella biografia, ci tenne a precisare: "Si deve notare, tuttavia (*however*),

<sup>83</sup> La citazione è tratta dal testo pubblicato sul sito ufficiale del Cavendish Laboratory, all'indirizzo <http://www.phy.cam.ac.uk/cavendish/history/years/firstten.php> (ultimo accesso 10 aprile 2006).

<sup>84</sup> J.W. Strutt, "Extracts from Nobel Lecture" [1904], *SPV*: 212-215.

<sup>85</sup> Entrambe le immagini sono state tratte dalla Rete; il ritratto dal Rif. 6; la caricatura è presentata in molti siti, e in quello ufficiale di *Vanity Fair* è particolarmente nitido.

<sup>86</sup> Philip Burne-Jones (1861-1926) divenne noto come ritrattista e pittore di paesaggi. Era figlio di Edward Burne-Jones (1833-1898), il famoso pittore pre-raffaellita.

che la collezione di prodotti chimici colorati e altri apparati mostrati in questo quadro furono disposti per un effetto artistico, e non rappresentano nulla che sia stato effettivamente usato in una particolare ricerca".<sup>87</sup> Le riserve del figlio furono dettate da una sua mal digerita appartenenza disciplinare, infatti il ritratto 'da chimico' era piaciuto molto a Rayleigh, tanto che, mentre l'originale si trova tuttora a Terling, due copie furono collocate al Trinity College di Cambridge e alla Royal Institution. Se ricordiamo che Rayleigh fu un provetto fotografo, e che una delle immagini giovanili che conosciamo è un suo autoritratto, non ci stupiamo di trovare in Rete una fotografia che sicuramente servì a Burne-Jones per riportare fedelmente le sembianze dello scienziato e l'ambiente di laboratorio.<sup>88</sup>

La caricatura fu pubblicata su *Vanity Fair* nel dicembre 1899, con il titolo *Argon*. Qui Rayleigh è ritratto alla inconfondibile cattedra dell'anfiteatro della Royal Institution. Gli ambienti in cui è collocato lo scienziato nelle due immagini sono ovviamente diversi, essendo il primo un laboratorio privato e il secondo l'aula pubblica più famosa d'Inghilterra. In entrambi i casi, però, Rayleigh sta eseguendo una qualche operazione chimica. Sulla base del ritratto di Burne-Jones non si può non giungere alla conclusione che il nostro fisico-matematico abbia voluto farsi rappresentare come un chimico. L'autoironia sottintesa nel quadro diventa caricatura ironica nella tavola di *Vanity Fair*, il giornale principe fra le *society magazines* dell'epoca vittoriana.<sup>89</sup> Le due immagini di Figura 6 sono la versione iconografica di un giudizio epistemologico di Rayleigh, che ci sembra adatto a chiudere il nostro racconto. Ad un allievo che gli chiedeva un tema di ricerca Rayleigh rispose: "Se vuole un lavoro fastidioso dall'inizio alla fine (*a thoroughly troublesome job*), prenda qualche problema chimico".<sup>90</sup>

---

<sup>87</sup> Rif. 3: 151.

<sup>88</sup> Immagine alla pagina:

<http://www-history.mcs.st-andrews.ac.uk/history/PictDisplay/Rayleigh.html>. Il quadro si differenzia dalla fotografia per alcuni dettagli.

<sup>89</sup> *Vanity Fair* pubblicò una caricatura di Lord Kelvin il 29 aprile 1897, con il titolo *Natural Philosophy*, Sir William Crookes fu ritratto con il titolo *Ubi Crookes Ibi Lux* il 21 maggio 1903; Sir William Ramsay divenne la personificazione della *Chemistry* il 2 dicembre 1908.

<sup>90</sup> Rif. 3: 159.