



SISFA (Società Italiana degli Storici della Fisica e dell'Astronomia)

Luigi Cerruti

ATOMI, ELEMENTI CHIMICI, ETERE PONDERABILE. MODELLI ED ESPERIMENTI DI FINE OTTOCENTO

Negli ultimi due decenni del secolo scorso atomi, elementi chimici, etere ponderabile erano termini comuni del discorso scientifico, così come il dire degli scienziati era prodotto (e riprodotto) in innumerevoli conferenze divulgative, libri di testo ed articoli disciplinari. In questa comunicazione intendo seguire un filo esile di congetture ed esperimenti che pur non essendo rilevante di per se nella trama complessa della scienza di allora, permette comunque di entrare in un luogo della cittadella scientifica dove fisici e chimici, con fatica, dialogavano e cercavano di connettere campi apparentemente lontani della ricerca. E' già stato rilevato che intorno al 1890 per gli atomi, le molecole, gli ioni e la loro struttura, nelle teorie chimiche, così come nella teoria cinetica dei gas e nelle teorie dell'elettricità o dell'ottica si utilizzavano modelli - o meglio "rappresentazioni" - completamente diversi, e che non potevano in nessun modo essere accordati fra di loro.[328] Non ci stupiremo quindi se il 'dialogo' cui accennavo sembrerà talvolta un dialogo tra sordi; in realtà qualsiasi dialogo tra sordi, al di là dell'uso ignobile che si fa di questa immagine, implica uno sforzo non comune ed una necessità se non addirittura un desiderio di comunicare. In fisici, chimici, biologi necessità e desiderio nascevano dal *fatto naturale* che esistevano *oggetti e procedure comuni* alle diverse scienze, ma gli scienziati nel loro fare/dire si urtavano (allora come adesso) con la rigidità delle barriere accademiche e delle gerarchie disciplinari. A me sembra, però, che la riproduzione di queste stesse barriere nella *nostra* pratica storiografica sia un fatto per nulla naturale, a cui si dovrebbe provare di porre rimedio cercando appunto i luoghi di incontro degli scienziati, possibilmente senza portarci appresso una camicia di forza epistemologica.[329]

Le ricerche sperimentali sulla diminuzione di peso durante le reazioni chimiche saranno al centro della mio racconto; in verità la vicenda si presenta piuttosto nuda rispetto al contesto generale in cui andrebbe collocata. Fortunatamente esistono in letteratura lavori eccellenti che possono fornire molti degli 'sfondi' su cui far meglio rivivere gli eventi che qui evocherò. Devo ricordare innanzi tutto il lavoro di Helge Kragh sull'etere e la chimica nel tardo ottocento,[330] ma anche alcuni contributi di M. Norton Wise, nonché le raccolte in cui i suoi articoli comparvero.[331] Per quanto riguarda il limite temporale *ad quem*, ho utilizzato l'usuale convenzione storiografica che fa finire l'ottocento nel 1914. Le giustificazioni per questa scelta sono numerosissime, ma in un certo senso superflue perché un buon grado di arbitrarietà è inevitabile in ogni scelta storiografica.

D.Kreichgauer e la forza di gravità, 1891

Il 23 gennaio 1891, sotto la presidenza del grande fisiologo Emil Du Bois-Reymond, si riuniva a Berlino la Physikalische Gesellschaft. Delle due comunicazioni presentate in quella sessione ci interessa qui solo la seconda, di appena quattro pagine, ma dal titolo ambiziosissimo: "Qualche esperimento sulla gravità".[332] Il problema sollevato dall'autore è fra i più classici della seconda metà dell'ottocento in quanto riguarda la trasformazione delle 'forze' l'una nell'altra nei processi che coinvolgono il lavoro, direttamente - dice Kreichgauer - come la forza elettrica e la luce o mediante quella "combinazione di forze che si denomina 'massa'. Il caso più evidente è quello della chimica, dove vediamo che in generale un composto si può comportare in modo del tutto diverso a seconda degli elementi (*Grundstoffe*) contenuti. Solo due forze fanno eccezione, la gravità e la massa. Poiché solo l'esperimento può essere decisivo, si è tentato in vario modo, a partire da Newton, di determinare una loro qualche relazione con le forze di affinità (*Affinitätskräften*), ma inutilmente. A questo punto Kreichgauer fa riferimento ai risultati di Bessel (1833) che avevano dimostrato che "almeno fino a 1/100000 il rapporto fra la massa di un corpo e la sua attrazione da parte della Terra è costante, indipendentemente dalla sua natura chimica." Ma, afferma l'autore, è possibile tornare su questo problema "perché non è affatto improbabile che questo limite possa essere superato se ha qualche peso (*einiges Gewicht beilegt*) l'ipotesi più recente, secondo cui i diversi corpi non sono altro che movimenti diversi di un [solo] etere." Secondo il fisico berlinese il riferimento obbligato è a Lavoisier, ma esso è reso nello scritto in modo piuttosto ellittico; egli dice semplicemente che ormai da sei anni va conducendo esperimenti analoghi a quelli dello scienziato francese. È ovvio che gli esperimenti di Kreichgauer e di Lavoisier erano *analoghi* solo nella fantasia epistemologica del tedesco, in ogni modo le reazioni studiate furono due (formazione di bromuro e ioduro d'argento dagli elementi) a cui va aggiunto un cambiamento di stato (acetato di sodio prima sovraraffreddato e poi solidificato). Le sostanze in gioco vennero accuratamente pesate in recipiente chiuso prima e dopo la reazione. La conclusione dell'autore è recisa: "nei corpi utilizzati una variazione dell'attrazione della Terra in conseguenza di forze chimiche dovrebbe rimanere al di sotto di 1/ 20 000 000 dell'attrazione totale". È curioso che lo stesso valore sarà trovato di lì a poco da Eötvös nelle sue ricerche a proposito dell'identità fra massa inerziale e massa gravitazionale.[333] Nello scritto di Kreichgauer un risultato così notevole (per la precisione) viene proposto senza alcun ulteriore commento, né sulla sua base sperimentale né in relazione al modello di atomo utilizzato, modello che pure aveva aperto il nuovo orizzonte in cui collocare la verifica della costanza della massa durante le reazioni chimiche. Possiamo cercare di aggirare almeno quest'ultimo riserbo riferendoci ad alcuni aspetti del modello evocato da Kreichgauer.

J.J.Thomson, i vortici e gli atomi, 1883

La *libido* fisico-matematica che spingeva i giovani studenti di Cambridge a partecipare all'ordalia nota come *Tripes examination* non abbandonò mai del tutto Joseph John Thomson. Nel 1882, a 26 anni Thomson vinse il premio intitolato ad Adams, lo

scopritore - insieme al francese Le Verrier - di Nettuno. Thomson aveva inviato alla giuria un grosso e ambizioso saggio che pubblicò l'anno successivo con il titolo di *Trattato sul moto dei vortici*,[334] e con qualche aggiunta piuttosto spericolata. In effetti Kreichgauer non si riferisce esplicitamente a questa opera, ma dato che certamente fu la più nota fra quelle dedicate all'atomo-vortice e la più impegnata sul piano dell'interpretazione teorica dei fenomeni chimici, la sua pubblicazione due anni prima dell'inizio delle ricerche sperimentali del fisico berlinese ci permette di collocarla agevolmente nel retroterra teorico di Kreichgauer. La prima osservazione da fare è che nel libro di Thomson la parola *ether* non compare. Da questo punto di vista la prudenza 'sostanziale' dell'autore è assoluta. L'esordio del primo paragrafo del testo suona così: "La teoria che le proprietà dei corpi possano essere spiegate supponendo che la materia sia una collezione di linee vortici in un fluido perfetto che riempie l'universo ha reso attualmente l'argomento del moto dei vortici il ramo più importante e interessante dell'Idrodinamica"[335]. Poco dopo veniamo a sapere che ciascun "anello vortice", agente nel "fluido perfetto", "consiste sempre delle stesse particelle di fluido": questo è il massimo concesso per dare una 'visibilità' non solo geometrica al modello,[336] mentre Thomson non è affatto avaro per ciò che riguarda la corrispondenza fra le proprietà del modello e quelle delle molecole assunte dalla teoria cinetica dei gas: "l'anello vortice ovviamente possiede molte delle qualità essenziali per una molecola che deve essere la base di una teoria dinamica dei gas". In primo luogo "esso è indistruttibile e indivisibile", ma anche le altre proprietà cinematiche sono tali che sembrano "fornire un buon materiale per spiegare le proprietà permanenti della molecola".[337] È chiaro che questa 'molecola' ha ben poco a che fare con le molecole dei chimici, entità microscopiche capaci di suscitare l'interesse dei chimici stessi (e in definitiva di Kreichgauer) solo se cambiano la loro composizione e quindi solo se non sono indistruttibili, indivisibili, permanenti.

Tuttavia l'inconsistenza delle 'applicazioni' chimiche di Thomson si rivela pienamente solo dopo un centinaio di pagine di calcoli, nel sessantesimo ed ultimo paragrafo del libro. Il SS60 era stato aggiunto dall'autore in occasione della pubblicazione del volume, perciò non era passato al vaglio della giuria del premio Adams, ed è forse per questa maggiore libertà espressiva che il fisico-matematico inglese espone con grande franchezza una serie di affermazioni in deciso contrasto con le più consolidate conoscenze chimiche dell'epoca. Nel contesto di questa comunicazione non è necessaria un'analisi dettagliata dell'ontologia e del linguaggio impiegati nel particolarissimo SS60, è sufficiente richiamare qualche congettura di Thomson. Gli atomi dei diversi elementi sono costituiti da anelli vortici tutti eguali, in numero variabile da uno a sei; "ciascun anello vortice dovrebbe corrispondere ad un'unità di affinità nella teoria chimica della quantivalenza"; gli atomi vortice, singolarmente o in gruppi, formano le molecole ponendosi "nei punti angolari di un poligono regolare"; ciascuno di questi vortici o sistemi di vortici è detto primario e il numero dei 'punti angolari' non può essere maggiore di sei.[338] Qui è necessario constatare che vi è un'incompatibilità totale fra queste geometrie e le trionfanti pratiche conoscitive della chimica organica contemporanea, ma altrettanto stupefacenti sono le conclusioni di Thomson a proposito della valenza di alcuni degli elementi più noti. L'unico riferimento bibliografico ad un contributo di chimici presente nel SS60 è alle *Modernen Theorien der Chemie* di Lothar Meyer, un'opera di chimica teorica veramente fondamentale, che viene richiamata a proposito del valore sei come numero limite degli atomi di un elemento che si possono combinare con un singolo atomo di un altro elemento.[339] La pagina di Meyer citata da Thomson contiene sì questo limite numerico ma anche ben altro. Infatti la frase che immediatamente precede quella richiamata dal fisico inglese si riferisce ad un'ampia tabella, divisa in sei gruppi di composti binari, ed afferma: "Questi sei gruppi si differenziano l'un l'altro a prima vista, perché nel primo gruppo con un atomo di un componente si unisce un singolo atomo dell'altro componente, mentre nel secondo gruppo sono uniti due di loro, nel terzo tre, nel quarto quattro, nel quinto cinque ed infine nel sesto sei di loro". La ridondanza retorica di Meyer è dovuta al fatto che proprio qui è uno dei fondamenti sperimentali di quella teoria della valenza che, dopo poche pagine, afferma che l'azoto e il fosforo appartenendo al terzo gruppo sono da considerarsi trivalenti, e che il carbonio e il silicio, essendo collocati nel quarto gruppo, sono tetraivalenti.[340] Thomson sembra aver ignorato tutto questo e classifica l'azoto e il fosforo fra gli elementi "univalenti" e il carbonio fra quelli bivalenti, mentre il silicio può rimanere tetraivalente.[341] La disinvoltura del giovane scienziato di Cambridge ci appare veramente *preposterous* quando ci si ricorda che a partire dai lavori di Kekulé e Couper del 1858 tutti i chimici, senza eccezioni, avevano costruito le loro mappe molecolari considerando il carbonio tetraivalente. E tuttavia è chiaro che a Kreichgauer la divinvoltura di Thomson poteva non apparire tale, e che le conclusioni sulla valenza, strampalate agli occhi di un chimico, a quelli di un fisico potevano sembrare eccezionali per la loro perspicuità. Ma forse tutta la questione può essere riportata ad una certa indifferenza, abbastanza diffusa, all'effettivo valore veridittivo dei modelli al di fuori dell'area conoscitiva più o meno ristretta in cui hanno avuto origine. Vedremo subito un altro caso legato alle ricerche di Landolt, così rilevanti nella nostra storia.

L'etere ponderabile di C.Nägeli, 1884

Nel 1884 il botanico svizzero Carl von Nägeli pubblicava in un poderoso volume la sua teoria dell'evoluzione basata su principi meccanico-fisiologici.[342] L'impianto, Lamarckiano, portò comunque a risultati interessanti per quanto riguarda la formulazione dell'ipotesi di una sostanza materiale, l'idioplasma, in grado di agire come vettore dell'ereditarietà. Nel libro le argomentazioni su questo vettore sono altamente speculative, ma non possono certamente superare - da questo punto di vista - quelle che più ci interessano su "forze e forme nel dominio molecolare", poste come 'aggiuntà' (*Zusatz*) nell'ultima parte del volume.[343] L'autore precisa subito che l'aggiunta è stata scritta come le altre parti del volume pensando ad "un pubblico generale scientificamente colto", interessato "anche alle questioni più generali, a cui ci si riferisce come a [questioni] di principio o di filosofia naturale (*naturphilosophische*)".[344] È evidente come il sessantasettenne botanico senta stretti i confini disciplinari, e pensi di poter dare un contributo *interessante* nel campo della struttura della materia. D'altra parte Nägeli è ricordato nella storia della scienza anche per la sua teoria delle micelle, teoria che negli anni '20 del nostro secolo avrà un forte rilancio in relazione (di opposizione) alla nascente chimica macromolecolare,[345] ed è proprio nell'approfondire questa teoria che l'autore svizzero giunge ad una visione del mondo microscopico in cui sono attive tre coppie di forze con opposte attività di attrazione e repulsione[346]. A due forze di natura elettrica Nägeli aggiunge la forza di gravità, attrattiva, e quella 'etera', repulsiva, nonché due forze particolarissime dovute ad una proprietà dei corpi microscopici detta *Isagität*, tale che, al contrario delle forze elettriche, due corpi che la esercitano con lo stesso segno si attirano. Nägeli fu indotto a introdurre questa terza coppia di forze dalla impossibilità di spiegare altrimenti la costituzione di molecole pluriatomiche da parte di atomi dello stesso elemento, e il fatto che atomi identici, con le stesse proprietà elettriche, sono in grado di formare cristalli.[347] L'introduzione di questo tipo di forze è epistemologicamente molto significativo in quanto denuncia in Nägeli l'attenzione ad un'ampia fenomenologia chimico-fisica.

Con una simile moltitudine di forze il modello di materia proposto da Nägeli non può essere che piuttosto elaborato, intessuto di azzardi retorici e conoscitivi. Uno dei più spinti regge, non a caso, l'intera costruzione teorica. Per il nostro botanico le particelle di materia più piccole conosciute mediante l'esperienza (*aus Erfahrung*) sono le particelle dell'etere e gli atomi degli

elementi chimici. Poiché le particelle eteree (luce, calore, elettricità) si muovono un milione di volte più veloci degli atomi, la loro massa deve essere più piccola di quella degli atomi secondo un rapporto analogo. Le entità appartenenti a questo ordine di grandezza - il più piccolo - meritano un nome particolare e Nägeli le chiama *Ameren*[348]. Esse costituiscono sia l'etere comune (etere luminoso o universale, *Leichtäther* o *Weltäther*) sia l'etere ponderabile (*Schweräther*).[349] Quest'ultimo ha una funzione essenziale. Infatti gli atomi ponderabili degli elementi chimici sono sicuramente molto composti come risulta da una serie di loro proprietà, fra cui la valenza ineguale, la gradazione (*Abstufung*) dell'attrazione chimica, il loro peso e tutte le rimanenti proprietà fisiche;[350] essi non sono altro che i corpi di agglomerazione (*Agglomerationkörper*) di primo ordine delle *Ameren*; ad esse gli atomi devono estensione e peso, per cui un singolo atomo consiste di un numero inaudito di particelle. Ogni atomo deve essere circondato da un'atmosfera di etere ponderabile, e questa diventerà più densa sulla superficie degli atomi costituendo un vero e proprio involucro di etere ponderabile (*Schweräterhülle*).[351] Ma l'aspetto del modello che deve aver affascinato di più Landolt è il suo carattere dinamico. Gli atomi sono concepiti da Nägeli come sistemi dinamici che scambiano i loro componenti con l'esterno. Così non c'è nulla nelle proprietà atomiche che sia illimitatamente stabile. Certo, per quanto riguarda la nostra esperienza gli atomi ci appaiono con proprietà costanti, e tuttavia che esse possano variare è facilmente pensabile (*leicht denkbar*) perché lo stesso corpo dell'atomo (*Atomkörper*) non è completamente chiuso verso l'esterno. Particelle (*Theilchen*) entrano ed escono dal corpo dell'atomo, e questa continua variazione deve avere effetti percettibili (*bemerkbar*) sugli involucri eterei, mutando il loro spessore e le loro proprietà.[352]

Fin qui i caratteri 'costruttivi' più rilevanti della teoria della materia di Nägeli, non dobbiamo però tralasciare il fatto che il nostro botanico giungeva a certe conclusioni in campo fisico e chimico non meno sorprendenti di quelle esposte da Thomson. Come era avverso all'evoluzione darwiniana, così Nägeli cercava di controbattere la celeberrima affermazione di Clausius della morte termica dell'universo. È da questo particolare punto di vista che il problema della stabilità degli atomi assume un grande significato nella filosofia naturale (*eine grosse naturphilosophische Bedeutung*), in quanto se gli atomi fossero costanti nelle loro proprietà il mondo andrebbe incontro alla sua fine entropica. Ma è proprio l'individualità degli atomi a garantirci che questo non avverrà: "come tutti gli individui del mondo finito devono incorrere in variazioni e nella loro individualità devono essere votati alla distruzione".[353] Poiché atomi e *Ameren* variano le loro proprietà, le masse solide diventeranno prima liquide e poi gassose, per giungere fino alla dispersione delle *Ameren* che acquisterebbero tutta l'energia prima posseduta dalle oscillazioni termiche. Si inaugurerebbe così il periodo dell'entropia negativa, e il mondo scamperebbe dalla fine entropica.[354] Per quanto riguarda gli aspetti più propriamente chimici la stessa molteplicità delle forze che Nägeli ha individuato spinge il nostro autore a togliere ogni significato profondo ad uno dei fondamenti della chimica teorica contemporanea. Il peso dei corpi agisce in quanto vi è una differenza fra l'attrazione gravitazionale e la repulsione eterea[355]. Come abbiamo visto gli atomi non sono punti senza dimensione ma corpuscoli (*Körperschen*) piuttosto complessi. Il peso di un atomo rappresenta solo l'attrazione che la Terra esercita su di esso, e questa attrazione dipende a sua volta dal numero e dalla qualità delle *Ameren* componenti. Nulla impedisce che l'idrogeno ne contenga più del mercurio. Infatti, mentre è certo che l'atomo di mercurio contiene circa 200 unità di attrazione gravitazionale (*Gravitationsanziehungseinheiten*), da questo non è possibile trarre alcuna conclusione rispetto al rapporto esistente fra l'atomo di idrogeno, che assumiamo come riferimento unitario, e l'atomo di mercurio: in quest'ultimo la forza gravitazionale totale potrebbe essere data semplicemente dalla debolezza delle repulsioni.[356] Con questo tipo di ragionamenti anche il valore conoscitivo del sistema periodico degli elementi diventa volatile, e si dissolve una delle conquiste più rilevanti del pensiero chimico dell'epoca.

Landolt, l'ipotesi di Prout e gli atomi che si consumano, 1893

Al momento in cui Kreichgauer presentava la sua comunicazione alla Società Fisica di Berlino, sullo stesso tipo di esperienze, ma con finalità del tutto diverse, era già al lavoro da tempo Hans Heinrich Landolt, uno dei più importanti chimico-fisici dell'ottocento. Nel 1891 Landolt aveva assunto la direzione del secondo istituto chimico dell'Università di Berlino;[357] due anni dopo il suo scritto che stiamo per prendere in esame veniva posto in grande evidenza da Ostwald, direttore della *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, in quanto era collocato come articolo di apertura del dodicesimo volume della rivista. Come nel caso di Kreichgauer la ricerca riguardava le possibili variazioni del peso complessivo dei corpi durante una trasformazione chimica, e questo era ciò che veniva enunciato nel titolo della memoria,[358] però l'ambito teorico in cui si collocava riguardava una nuova apertura di credito all'ipotesi di Prout. Come è noto il medico e chimico inglese William Prout, fra il 1815 e il 1816, propose di interpretare i pesi atomici degli elementi come multipli di un peso atomico unitario, appartenente ad una *materia prima* fondamentale, forse l'idrogeno. Le vicende dell'ipotesi di Prout furono piuttosto complesse,[359] in ogni caso Landolt, proprio nella frase di apertura del suo articolo afferma che a partire dalle ricerche di Stas e Marignac fino ai risultati più recenti si erano accumulati solo dati che si opponevano decisamente all'ipotesi. Si deve ricordare che i due chimici citati da Landolt, belga il primo e svizzero il secondo, si erano impegnati negli anni 1860 in una splendida contesa sperimentale. Stas era convinto che l'ipotesi di Prout fosse totalmente contraddetta dai risultati più precisi nella determinazione dei pesi atomici, mentre Marignac, non potendo negare l'evidenza sperimentale a cui lui stesso aveva contribuito, aveva in definitiva insistito sul fatto che troppo spesso i pesi atomici riferiti al peso dell'atomo di idrogeno erano vicini a multipli dell'unità perché questo fosse un fatto casuale. Landolt cita questo ragionamento di Marignac, e la sua conclusione è che dovevano quindi esistere delle cause secondarie in grado di perturbare i risultati, così come avveniva per la legge di Mariotte e Gay-Lussac. Sulle possibili cause secondarie perturbatrici Landolt trova uno spunto valido proprio nelle *Modernen Theorien* di Meyer, che abbiamo già visto citate da J.J.Thomson, là dove il chimico tedesco aveva suggerito che alla costituzione degli atomi partecipassero non solo le particelle elementari dell'*Urmaterie* ma anche "quantità maggiori o minori della materia, probabilmente non totalmente priva di peso, che riempie lo spazio e che siamo abituati a chiamare etere luminoso (*Lichtäther*)".[360] È a questo punto che Landolt si diffonde sul modello proposto da Nägeli, e utilizzando il lessico proposto dal botanico afferma che è possibile assumere una densità diversa a seconda degli elementi dello strato di etere pesante aderente agli atomi. Quando avviene una reazione, e in un composto un elemento è sostituito da un altro, ovviamente anche questo tipo di etere ponderabile partecipa al bilancio di massa complessivo e la quantità coinvolta nelle differenti sostanze prima e dopo la reazione potrebbe benissimo variare. Un'analisi dei risultati pubblicati a suo tempo da Stas permette a Landolt di affermare che questo non avviene nei limiti di una parte su 70 000.[361] I dati di Kreichgauer sono ripresi nella loro totalità, e Landolt aggiunge che questi ultimi, al contrario di quelli di Stas,[362] non lasciavano margini quantitativi superabili. Tuttavia, afferma Landolt, le sue ricerche al momento della pubblicazione dei dati di Kreichgauer erano in corso da tre anni e gli sembrò giusto continuare, anche perché le reazioni studiate erano assai diverse da quelle verificate dal fisico berlinese.

Landolt descrive nei particolari la tecnica di pesata, sostanzialmente identica a quella impiegata al Bureau International des Poids et Mesures per tarare i campioni del chilogrammo, e al contrario del tacitano Kreichgauer si diffonde sulla ricerca e il controllo delle cause d'errore. Le serie di esperienze vennero condotte su cinque reazioni diverse, attuate in recipienti chiusi a forma di u rovesciata (\cap), tali da permettere un facile contatto fra i reagenti dopo che erano stati pesati separati. I risultati raccolti da Landolt lo portano ad una posizione articolata, a seconda delle regioni epistemologiche in cui vengono collocati. Per quanto riguarda la questione conoscitiva più generale, e cioè l'ipotesi di Prout, l'ultima via d'uscita (*der letzte Ausweg*) aperta dai modelli di Meyer e Nägeli risulta in effetti sbarrata dall'esperimento. Anche la domanda se i chimici dovessero tener conto delle variazioni di quantità di etere ponderabile nelle reazioni ha una risposta negativa; sia pure pensando ad una certa esagerazione delle quantità in gioco nella normale pratica analitica (recipienti di un litro, pesi di un chilogrammo) si avrebbe a che fare con differenze di peso dell'ordine di 0,1 mg.[363] Anche nell'unico caso in cui sembra che avvengano variazioni esse non sono tali da portare correzioni sensibili ai pesi atomici noti.[364] Tuttavia nell'ambito più locale possibile, della sfida tecnica e scientifica personale, il risultato della reazione fra solfato d'argento e solfato ferroso richiederebbe - secondo l'autore - ancora un supplemento d'indagine. Pazienza permettendo, aggiungeremmo noi, visto che lo stesso Landolt aveva scritto: "in seguito alle molteplici difficoltà fui [...] più volte sul punto di lasciar perdere l'intera ricerca".[365]

In attesa di altri esperimenti, un discorso di Ramsay, 1896

Dopo la pubblicazione del lavoro di Landolt le ricerche sperimentali sulla variazione della massa durante le reazioni chimiche subirono una pausa piuttosto lunga, e quando ripresero, ormai sulla soglia di un nuovo secolo, il contesto generale dell'indagine fisica era fortemente mutato nella zona critica delle indagini e dei quesiti sul mondo microscopico. Mediante la collaborazione di un fisico, Rayleigh e di un chimico, Ramsay, si era giunti a individuare un'intera famiglia di nuovi corpi semplici, a partire dalla scoperta dell'argo nel 1894. E si trattava di una famiglia, quella dei *gas nobili*, scandalosa per gli industriosissimi chimici, in quanto tutti i suoi componenti si rifiutavano di reagire con qualunque sostanza nota. Nel 1895 entravano sulla scena scientifica i raggi di Röntgen, che qui ci interessano essenzialmente per aver indotto, l'anno successivo, la scoperta dei raggi uranici da parte di Becquerel; notissima poi è l'avventura conoscitiva della *radioattività* scritta a partire dal 1898 da Maria Sklodowska, da Pierre Curie, dallo stesso Becquerel, e poi ancora da Rutherford e Soddy. Infine l'atomo di elettricità era entrato nel discorso scientifico comune. La descrizione anticipatrice fattane da Helmholtz nella Faraday Lecture del 1881, era ormai lontana: l'*elettrone* era diventato un 'fatto fisico', teorico e sperimentale, con i lavori di Lorentz e le ricerche di Zeeman e J.J.Thomson. I 'corpuscoli' di Thomson, caratterizzati per la prima volta nel 1897, si dimostrarono subito un componente ubiquo della materia. Così, al momento delle misure di Heydweiller, di cui parlerò nella prossima sezione, i suoi riferimenti teorici saranno notevolmente diversi da quelli che avevano motivato Kreichgauer. Prima però di riferire le indagini di Heyweiller può essere di un certo interesse riprendere qualche passo di un testo di Ramsay del 1896. L'interesse risiede nel fatto che le ricerche di Landolt, e ancor più le loro motivazioni teoriche, sono utilizzate dal chimico-fisico inglese in un contesto giustificativo dell'anomalia nel sistema periodico introdotta dalla determinazione del peso atomico dell'argo.

Nell'avviarsi a concludere il suo libro sui *Gas dell'atmosfera* Ramsay affronta il problema nato dal "fatto che nella tavola periodica non c'è alcun posto per l'argo". La retorica di Ramsay è volutamente provocatoria, perché egli era stato subito in grado di trovare questo 'posto', e tuttavia si trattava di un posto scomodo, perché se la giustificazione fornita dalle proprietà chimico-fisiche (compresa la sua inattività) era piuttosto plausibile, si imponeva all'attenzione un dato irriducibile allo schema proposto da Mendeleev e Lothar Meyer: l'argo denunciava un peso atomico superiore a quello del calcio, l'elemento che lo seguiva nella tavola periodica. Lo scienziato inglese affronta la questione allargandola alle altre anomalie del sistema degli elementi: "Nel tentare di offrire una spiegazione di tali anomalie, si deve ricordare che il problema in sé è di ampia portata, e che, sebbene l'argo sia servito a dirigere nuovamente l'attenzione verso le anomalie della tavola periodica, tuttavia esse esistevano già prima che l'argo fosse scoperto".[366] Infatti già nel suo saggio fondamentale del 1871 Mendeleev aveva cercato di piegare il dato sperimentale del peso atomico del tellurio alla necessità teorica che fosse minore di quello dell'elemento successivo nel sistema periodico, lo iodio.[367] Ma Ramsay non vuole seguire il chimico russo nei suoi atti di imperio veridittivo, che privilegiavano le proprietà chimico-fisiche rispetto al peso atomico senza alcun tentativo di spiegazione che non fosse un sospetto sulle pratiche sperimentali di altri chimici. Il ragionamento dell'inglese è ben più articolato.

Come già aveva fatto Kreichgauer egli si pone dal punto di vista più generale delle connessioni fra le diverse forme di energia. I pesi atomici sono le unità di riferimento (approssimate) per i calori specifici dei solidi e le unità di riferimento (esatte) per l'equivalente elettrochimico, così essi hanno una base fisica solidissima, chiaramente indipendente dalle loro relazioni reciproche basate sull'unità di massa: "La disposizione degli elementi nella tavola periodica deve essere quindi considerata alla luce di simili punti di vista generali". Di qui nasce la necessità dell'azzardo epistemologico con la domanda "se massa o peso siano proprio proprietà invariabili della materia, come in generale si assume per certo".[368] Alcune ricerche di Sir John Airy sembrano indicare che la variazione di temperatura non sia senza effetto sulla gravità, così come "altre del professor Landolt puntano nella stessa direzione". Elementi come il cesio e il fluoro hanno proprietà (attività) chimiche estreme ed opposte, e "sicuramente la loro attività deve essere dovuta a certe cause che non possono non esercitare un'influenza sulle loro altre proprietà, quali la loro massa e la loro attrazione gravitazionale". Ed ora Ramsay può giungere alla sua conclusione paradossale, e non priva di un certo *humor*: "Mi azzardo a suggerire che questi poteri di combinazione, dovuti a qualche configurazione o a qualche forza attrattiva, tendono a diminuire l'attrazione gravitazionale con la quale misuriamo i pesi atomici; che l'elio e l'argo, che posseggono poco o nulla di un simile potere di combinazione, mostrano quelli che possono essere chiamati i pesi atomici normali, in quanto la loro attrazione gravitazionale non è soggetta ad alcuna riduzione imputabile ai loro poteri di reazione".[369] Con una splendida capriola retorica l'anomalia diventa il riferimento per una nuova normalità!

I nuovi dati di Heydweiller e la polemica con Rayleigh, 1901 e 1902

Le ricerche sperimentali sulla variazione della massa durante le reazioni chimiche vennero rilanciate con un ampio lavoro di Adolf Heydweiller, pubblicato nel 1901 sui prestigiosi *Annalen der Physik*. [370] Il fisico tedesco era stato preceduto da altri ricercatori, e lui stesso nel 1900 aveva inviato alla *Physikalische Zeitschrift* una comunicazione provvisoria (*vorläufige*),[371] ma fino ad allora i risultati erano stati insoddisfacenti; in ogni caso il riferimento fondamentale rimaneva l'articolo di Landolt, e

la memoria di Heydweiller inizia con un omaggio insolito persino nel paludato mondo accademico tedesco. Egli non solo definisce "classiche" le ricerche di Landolt ma ristampa integralmente il periodo conclusivo della nota del 1893,[372] periodo in cui il famoso chimico-fisico aveva sottolineato il grande interesse che avrebbe avuto una ricerca volta a chiarire se le diminuzioni di peso, intravviste nei processi di riduzione dell'argento e dello iodio, avessero una loro effettiva realtà, o se piuttosto non ricadessero miseramente nel margine d'errore delle misure. L'autore che stiamo leggendo è ormai nella sua piena maturità scientifica,[373] e si sente alla vigilia di una grossa scoperta. Egli pone apertamente la ricerca che sta presentando nell'ambito della fisica fenomenologica che negli ultimi anni aveva aperto così nuovi e importanti orizzonti: "proprio nella storia più recente della nostra scienza non mancano esempi dove analoghe e al momento semplici osservazioni sono diventate il fondamento (*Grundlage*) di conseguenze di vasta portata e di importanti scoperte". Anche uno scienziato del livello di Poynting aveva sottolineato su *Nature* che simili ricerche potevano portare un contributo all' "ancora irrisolto enigma (*Rätsel*) della gravità".

Date le premesse, non certo sottotono, dal lavoro ci si può attendere molto e in effetti la preparazione delle esperienze, la ricerca degli errori, e i risultati delle misure sono esposti nei minimi dettagli. La tabella che raccoglie i dati numerici deve aver riempito di soddisfazione Heydweiller. Le ventitré misure presentate segnalano tutte una diminuzione di peso in seguito al processo chimico-fisico preso in esame, con due sole eccezioni. Per cinque diversi sistemi l'autore definisce *sicure* le variazioni di peso (la sottolineatura è nel testo), ma Heydweiller si spinge ben oltre la semplice affermazione di un esito positivo della sua ricerca. La sua attenzione è attratta dal fatto che la reazione fra solfato rameico neutro e ferro non porta a variazioni apprezzabili, mentre queste sono certe se si utilizza una soluzione basica di solfato rameico. La diminuzione di peso deve portare ad una diminuzione dell'energia libera del sistema, in quanto implica una diminuzione dell'energia gravitazionale. Moltiplicando il peso 'perduto' in un sistema reale per l'accelerazione di gravità il nostro fisico calcola la perdita di energia potenziale gravitazionale subita dal sistema (2,7 g-Cal, corrispondenti alla sparizione di 0,18 mg di materia[374] su 15 g iniziali di ferro). Si tratta di variazioni verificabili sperimentalmente con misure calorimetriche accurate, in quanto la reazione in soluzione neutra deve avere un calore di reazione più piccolo di quello della reazione in ambiente basico di circa tre parti su diecimila. Tuttavia anche esiti così interessanti hanno un loro limite, e Heydweiller lo trova nel fatto che non riesce a correlare le variazioni di peso con nessuna di quelle variazioni di altre grandezze fisiche che pure avvengono nei sistemi reagenti, dalla dissociazione elettrolitica, alla densità e alla permeabilità magnetica. Queste mancanze di indicazioni precise per una continuazione sistematica della ricerca preoccupa parecchio l'autore, anche per l'enorme impegno necessario per un'osservazione corretta. La conclusione è che rimane molto da fare prima che si possa trovare "una soluzione all'enigma (*Rätsel*) qui proposto".[375] Con questa frase si conclude l'articolo, così sembra proprio che il percorso retorico di Heydweiller sia dal *Rätsel* della prima pagina al *Rätsel* dell'ultima.

Una simile memoria non poteva passare inosservata. Nel numero del 20 giugno 1901 di *Nature* la rubrica delle lettere al direttore venne aperta da una noticina di Rayleigh piuttosto dubbiosa.[376] Anche se le variazioni di peso accerate dal ricercatore tedesco erano ben al di sopra dell'errore di una buona bilancia, tuttavia, date le conseguenze, i risultati dovevano essere sottoposti ad un attento esame. Il punto centrale dell'argomentazione di Rayleigh è classico: "La prima domanda che si pone è - cambia la *massa* insieme al *peso*?". Una risposta affermativa sarebbe accettata con una certa riluttanza, mentre l'alternativa negativa si scontra con le misure sperimentali di Bessel, che per altro potrebbero essere facilmente migliorate.[377] Così lo scienziato inglese consiglia a Heydweiller di controllare le condizioni di equilibrio delle reazioni studiate. Questi consigli 'chimici' di Rayleigh sono singolari, data l'avversione per la chimica sperimentale che aveva maturata durante le ricerche per la determinazione del peso atomico dell'azoto. Più radicalmente si potrebbe dire che la lettera contiene proprio in apertura almeno una pesante incomprensione della realtà dei processi chimici; infatti Lord Rayleigh ritiene che la reazione fra ferro (metallico) e solfato di rame in soluzione sia descrivibile come "la sostituzione del ferro al rame in quel sale" e che quindi sia una reazione *very mild*.

Il pulpito da cui parlava Rayleigh rimaneva comunque autorevole e Heydweiller gli doveva pur una risposta. Questa venne, finalmente, solo dopo un'ulteriore sollecitazione di Rayleigh del maggio 1902, sotto forma di una breve nota pubblicata in apertura del numero del primo luglio della *Physikalische Zeitschrift*. La breve nota aveva l'onore della prima pagina della *Zeitschrift*, tuttavia conteneva ben poco di nuovo, e questo veniva dall'eco di ulteriori ricerche di Landolt, che confermavano una certa generalità nella diminuzione di peso in seguito alle reazioni o ai cambiamenti di stato. Da parte sua Heydweiller si giustificava per il ritardo nella risposta a Rayleigh, dovuto ai suoi numerosi cambiamenti di Istituto avvenuti nel frattempo. Sulla natura dei fenomeni studiati si pronunciava, ora, in modo alquanto riservato. Almeno in modo diretto non si pongono più interrogativi fondamentali. Ciò che è all'opera nella diminuzione di peso non sembra essere la trasformazione chimico-fisica vera e propria ma "processi secondari" di tipo ancora ignoto. Senza nominare il termine 'catalisi' Heydweiller si riferisce all'effetto notevole dell'aggiunta di piccole quantità di sostanze estranee alla reazione studiata, "acidi per esempio".[378] Così, in tono minore, sembra esaurirsi l'interesse del fisico tedesco, mentre dopo poco più di un anno nella lontana Sicilia un giovane fisico italiano inizierà la sua carriera sperimentale cimentandosi proprio sul tema che aveva appassionato Heydweiller.

La tesi di laurea di Antonino Lo Surdo, 1904

A partire dal settembre 1903 nei locali dell'Istituto di fisica dell'Università di Messina una bilancia Sartorius "fu oggetto di un minuzioso studio preliminare, che si prolungò per parecchi mesi, in gran parte fatto di notte, per decidere sul locale più adatto, sul grado di sensibilità più conveniente, e per investigare le cause d'errore scegliendo le condizioni atte a renderne minima l'influenza".[379] Si trattava del lavoro preparatorio della tesi di laurea di Antonino Lo Surdo, a cui era stata assegnata da Enrico Salvioni, un fisico che già da anni lavorava sulla misura di pesi fino al limite di 10^{-8} g. La tesi tenne occupato Lo Surdo fino alla primavera successiva, quando poté consegnare alle stampe un articolo che fin dal titolo annunciava la conclusione negativa della ricerca: le variazioni di peso trovate in seguito alle reazioni chimiche erano semplicemente "pretese". I riferimenti di Lo Surdo sono quelli essenziali, in primo luogo Landolt e la sua "ben nota serie di esperienze" del 1893, che "esprime il dubbio che le stesse non derivassero totalmente da errori di osservazione", ed in secondo luogo Heydweiller, "che conclude col ritenere come accertata una variazione di peso in alcune delle reazioni studiate".[380] Tra il dubbio di Landolt e la certezza di Heydweiller lo studente italiano si mosse con estrema cautela sperimentale. Fra le principali cause d'errore vengono citate le variazioni ineguali della temperatura dei bracci della bilancia durante una pesata, le scosse subite dalla bilancia, la variazione di volume dei recipienti, l'umidità condensata sul vetro dei recipienti stessi. Quest'ultimo fattore costrinse Lo Surdo a

veri esercizi di pazienza: "Procurai che l'elevamento di temperatura, prodotto nella reazione, non fosse che di qualche grado; perciò bastava eseguire la reazione a poco a poco, impiegandovi dieci ore almeno".[381] La reazione scelta era - non a caso - quella ritenuta più certa da Heydweiller, ed era eseguita mediante un apposito meccanismo che permetteva di versare poco per volta la soluzione di solfato di rame sulla limatura di ferro. Tutto questo avveniva senza dover aprire la custodia in cui era protetta la bilancia, e lo stesso meccanismo faceva sì che si potessero eseguire anche le pesate mantenendo chiusa la protezione termica.

Se si conteggiano i tempi, o meglio i giorni, elencati da Lo Surdo nella descrizione della procedura sperimentale si giunge a circa tre settimane per una singola esperienza, in quanto le pesate erano numerose, sia prima sia dopo la reazione, ed erano distanziate di un giorno. Questa ricerca esasperata dell'equilibrio - fisico - del sistema fu premiata da una nuova certezza, avversa a quella di Heydweiller. Nelle conclusioni del lavoro Lo Surdo si esprime con grande sicurezza: "*le variazioni da me osservate rientrano completamente nei limiti dell'approssimazione*", per cui le ultime parole dell'articolo sono chiarissime ed ancora enfatizzate dal corsivo: "È perciò ragionevole ritenere che: *nelle reazioni chimiche non abbiano luogo variazioni di peso sensibili*".

Landolt, fra normalità ed errore, 1906 e 1908

Malgrado la *cura*[382] messa da Lo Surdo nello sviluppare la sua tesi, il lavoro pubblicato sul *Nuovo Cimento* non distolse Landolt dal portare ancora avanti la sua ricerca. Nella sua seconda comunicazione importante su questo tema il chimico-fisico svizzero annota diligentemente le caratteristiche tecniche della ricerca condotta a Messina, ne elenca i risultati e riporta il giudizio finale negativo. L'indagine di Lo Surdo è anche definita "accurata" (*sorgfältige*), però il fatto che l'indagine sia stata limitata ad una sola reazione ne limita anche il valore conoscitivo. Ed anzi, un po' tendenziosamente, Landolt, mentre traduce correttamente il giudizio finale del fisico italiano, aggiunge: "Tuttavia è da notare che questa osservazione si riferisce solo alla trasformazione fra ferro e solfato rameico".[383] Questa analisi dell'articolo di Lo Surdo è seconda per estensione solo a quella del contributo di Heydweiller, a cui sono dedicate ben due pagine e mezza, ma nel 1906 non si è soltanto arricchita la base sperimentale su cui ragionare, e infatti sono richiamati molti degli eventi *fin de siècle* cui abbiamo accennato in una delle sezioni precedenti. Ad esempio variazioni nei coefficienti di dissociazione elettrolitica in seguito alle reazioni potrebbero portare alla comparsa o alla scomparsa di elettroni (*dem Auftreten oder Verschwinden von Elektronen*), e dalle ricerche sui raggi catodici si è saputo che ad essi si deve attribuire una massa definita.[384] Più significativo, perché trasformato in ipotesi di lavoro, è il riferimento alla radioattività.

Al di là della questione se le variazioni riscontrate sperimentalmente siano o meno dovute ad errori, c'è il fatto che sono del tutto dominanti le diminuzioni di peso. Ancora una volta sono ancora richiamate le esperienze di Eötvös, i cui risultati impediscono di pensare che le diminuzioni siano dovute al cambiamento dell'attrazione di gravità sulle sostanze chimiche, variate in seguito alle reazioni. D'altra parte sull'"assioma della conservazione della materia" si basa l'assunto che ci si trovi di fronte ad una diminuzione della massa dei reagenti contenuti nei recipienti. Nel 1893, scrive Landolt, avevo richiamato l'etere ponderabile di Lothar Meyer e di Nägeli, ora, dopo che lo studio della radioattività ha dimostrato che vi sono variazioni spontanee negli atomi di parecchi elementi, si può supporre che "in seguito agli urti violenti che gli atomi subiscono durante le reazioni chimiche, anche in altri elementi, oltre a quelli radioattivi, possa avvenire la separazione di una piccola parte della loro massa. Si deve ritenere che sia possibile che le particelle rilasciate, per la loro piccolezza, passino attraverso le pareti del recipiente, così che si potrebbero avere diminuzioni di peso durante le trasformazioni chimiche, e però nessun aumento".[385] Dopo un'ampia parte sperimentale, l'argomentazione di Landolt riprende proprio da questa asimmetria, riletta ora nei dati sperimentali, propri e di Heydweiller. Su un totale di 75 esperienze complessive, 61 di esse, pari all'81%, hanno dato una diminuzione di peso; per di più gli aumenti sono sempre stati al di sotto dell'errore sperimentale: "La diminuzione di peso rappresenta quindi il fenomeno normale (n o r m a l e e r s c h e i n u n g)".[386]

A questa affermazione, in totale contrasto con quella di Lo Surdo, segue una lunga discussione che assume la radioattività come modello esplicativo della nuova, accertata, normalità. Come Rutherford e Soddy hanno ben dimostrato, l'origine della trasformazione degli elementi radioattivi "risiede in una graduale disintegrazione (*stufenweisen Zerfall*) degli atomi, che però si estende solo ad una piccola porzione della massa totale e si produce spontaneamente." Ripetendo il ragionamento già fatto nell'introduzione all'articolo Landolt afferma che da questo nuovo punto di vista non sembra improbabile che in seguito ai forti urti che subiscono gli atomi durante le reazioni una piccola parte della loro massa si possa separare. Rimane impregiudicato se si tratti di una disgregazione profonda di pochi atomi, o se tutti gli atomi coinvolti subiscano una piccola perdita.[387] La memoria del chimico-fisico tedesco si conclude con un esame della possibilità che i frammenti atomici possano passare attraverso le pareti dei recipienti. E' un esame reso molto incerto dal fatto che nulla si sa di questi frammenti, che, per altro, devono avere dimensioni largamente al di sotto di quelle delle normali molecole. In ogni caso è stato dimostrato da Ramsay e Soddy che già a temperatura ambiente l'elio è in grado di passare attraverso il vetro. Vengono così in primo piano le proprietà delle pareti dei recipienti impiegati nelle ricerche, e l'ipotesi che la differente qualità dei vetri impiegati potrebbe spiegare i risultati divergenti ottenuti in casi come quello della controversa reazione fra ferro e solfato rameico. Viene perciò adombrato un futuro programma di ricerca che Landolt spera di poter realizzare nella sede più pertinente a misure di precisione, il Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Siamo così giunti all'ultima memoria di Landolt sul tema che qui ci interessa.[388] La certezza del lavoro precedente è scomparsa per acquisire, ormai definitivamente, quella di Lo Surdo. L'argomentazione di Landolt non può non partire dai dubbi che erano sempre stati compagni di viaggio durante questo itinerario di ricerca, e che si riferivano alla possibilità che gran parte dei 'fatti' chimici così interessanti dipendesse in realtà da 'artefatti' fisici, connessi alle procedure di misura. Per altro, già nel precedente lavoro egli si era diffuso su una difficoltà essenziale per un chimico: che non vi era mai stata proporzionalità stechiometrica fra le quantità di sostanza impiegate nelle reazioni e la conseguente diminuzione di peso.[389] L'attenzione alle procedure di misura si era rivolta prima al film d'acqua (*Wasserhaut*) aderente ai recipienti, film che si poteva in parte dissipare per l'aumento di temperatura in quelli in cui in cui avveniva la reazione, mentre quello sui recipienti che facevano da contrappeso rimaneva intatto.[390] Ma molto più significativa, e fuorviante, si era dimostrata l'isteresi termica (*thermische Nachwirkung*) dei recipienti di reazione. Il suo effetto era tale che la diminuzione di peso, dovuta alla spinta maggiore dell'aria sul recipiente dilatato era, ancora dopo due settimane dal riscaldamento, dell'ordine di grandezza di molte delle variazioni di

peso 'accerate' nelle precedenti esperienze. Per poter ricalcolare tutti i risultati già ottenuti Landolt compie un'elaborata indagine sulla dilatazione di recipienti soffiati con diversi tipi di vetro, ed arriva ad una tabella numerica sull'effetto del riscaldamento dei recipienti sulle pesate.[391] Il chimico-fisico studia ancora nuove reazioni, con nuovi metodi, ad esempio con diverse modalità di elettrolisi,[392] ma il tener conto dell'effetto dell'isteresi termica è, in definitiva, devastante. Con l'opportuna correzione i segni delle variazioni di peso si distribuiscono equamente fra decrementi e incrementi, e quindi il risultato complessivo dell'intero lavoro (*der ganzer Arbeit*) è che in tutte le 15 trasformazioni studiate non è stata fondatamente accertata una variazione di peso fra le sostanze iniziali e quelle finali.[393] Per propria consolazione, e a futura memoria degli adepti alle misure chimico-fisiche di alta precisione, Landolt conclude il lavoro con una citazione tratta da una conferenza tenuta a Berlino dal grande chimico americano Theodore W. Richards, uno specialista della determinazione dei pesi atomici. Nel suo discorso Richards aveva sottolineato che era di grande e permanente importanza "per la chimica scientifica in particolare, e per la filosofia della natura in generale" il quesito se le costanti della chimica-fisica erano veramente tali o se potevano variare in limiti ristretti. Percepiremo a pieno il significato della citazione di Landolt, e del quesito di Richards se ricorderemo che dopo non molti anni, nell'autunno del 1913, Richards e il giovane tedesco Max Lemberg verificheranno la previsione di Fajans che il piombo proveniente da serie radioattive diverse aveva peso atomico diverso. Le costanti fondamentali della chimica cominciano a dimostrarsi non così costanti come si era sperato fino ad allora.[394]

Qualche osservazione su procedure conoscitive, modelli e strumenti

*Die Rueprechtsche Wage ist ein Prachtinstrument,
das mir große Freunde macht.*
H.Landolt, Settembre 1901

Terminato il racconto è possibile fare qualche osservazione che cerchi di mettere in evidenza aspetti della vicenda che potremmo chiamare epistemologici, sociologici ed economici. Pur non avendo insistito sui dettagli delle procedure sperimentali dei quattro scienziati qui incontrati, è evidente che il loro agire in laboratorio non poteva non seguire un canovaccio molto simile: la fenomenologia chimico-fisica messa sotto osservazione era la medesima, così come intendevano eseguire misure della stessa grandezza fisica - il peso di certi oggetti - attraverso un identico processo di confronto fra quegli oggetti materiali, agganciati ai bracci di una bilancia. I quattro scienziati avevano anche le stesse preoccupazioni rispetto all'individuazione, il controllo e l'eliminazione degli errori sperimentali; è indubbio che nella quindicina d'anni presi in considerazione hanno imparato ad essere sempre più cauti, cumulando le proprie esperienze, osservandosi l'un l'altro e seguendo la letteratura specializzata. Fin qui nulla di particolare, perché si tratta della descrizione più ovvia del 'funzionamento' della scienza normale. Si coglie qualcosa di più quando si constata che le intenzioni conoscitive dei quattro scienziati erano affatto diverse. Fra i tre fisici Kreichgauer è interessato ad una conoscenza più intima dell'effetto della gravità sulle diverse sostanze chimiche; anche Heydweiller si (pro)pone nella stessa direzione, ma dal testo del suo articolo si evidenzia un atteggiamento di apertura fenomenologica, di attesa senza riserve dell'occasione formidabile, della scoperta di un continente ignoto. Lo Surdo è il più freddo dei tre, sembra interessato solo a sapere se in realtà si va misurando qualcosa di sensato. Forse se le sue misure fossero state positive anch'egli si sarebbe maggiormente eccitato - epistemologicamente parlando. Diversi, e variabili, gli orizzonti di Landolt: nel 1893 è mosso essenzialmente da un tentativo di salvataggio dell'ipotesi di Prout; nel 1906 di questa intenzione non rimane traccia e l'indagine è rivolta all'identificazione di un tipo inedito di disintegrazione atomica, similmente a quanto si vedeva accadere nei fenomeni radioattivi; nel 1908 è ricondotto dalle circostanze sperimentali alla condizione neutra di Lo Surdo, di controllo della sensatezza di una certa pratica di laboratorio.

Una seconda osservazione riguarda i modelli di atomi e di etere utilizzati dai vari ricercatori. Il più interessato in questa direzione è senza dubbio il chimico-fisico Landolt, con una certa motivazione modellistica appare ancora Kreichgauer, mentre Heydweiller e Lo Surdo non vi fanno cenno. Apparentemente si può fare la stessa fisica con e senza modelli.

Ed è a proposito dei modelli stessi che propongo come terza osservazione un piccolo esercizio di sociologia della conoscenza. In questa nota ho discusso le trattazioni modellistiche di due scienziati, J.J.Thomson e Carl von Nägeli. Pur così estremamente diversi per cultura e pratica scientifica possono essere accumulati - rispetto ai modelli - da due tratti significativi. I loro modelli sono più o meno esplicitamente 'incompleti', nel senso che gli atomi messi in campo giocano solo in certi ambiti teorici o fenomenologici. Thomson non parla affatto dei fenomeni elettromagnetici dove pure i vortici microscopici avevano una salda tradizione; Nägeli fa un discorso generalissimo, che spazia anche sui fenomeni dell'elettricità e del magnetismo,[395] ma trascura un ambito teorico fondamentale sulla natura degli elementi chimici quale era già nel 1884 il sistema periodico. Qui il discorso si sposta su un secondo punto che accomuna i nostri 'modellisti', e cioè la loro olimpica indifferenza rispetto ai risultati più consolidati della chimica, scienza di cui pure stanno parlando. Thomson non sa o fa finta di non sapere che mentre sta scrivendo i chimici organici sono in grado di sintetizzare sostanze naturali complesse come l'indaco basandosi su mappe molecolari che, a loro volta, sono costruite sull'assunzione di un carbonio tetraivalente e di un azoto trivalente.[396] In questa prospettiva il suo dire a proposito del carbonio bivalente e dell'azoto monovalente è un dire insensato e spocchioso. Nägeli non fa nulla di diverso, sia quando afferma recisamente l'"irrelevanza dei pesi atomici" (*Bedeutungslosigkeit des Atomgewichts*), sia quando ridicolizza Clausius descrivendo un mondo entrato in quel "periodo dell'entropia negativa" (*die Periode der negativen Entropie*) che deve succedere all'attuale, dominato dall'entropia positiva.[397] In simili condizioni un discorso scientifico di ampia portata, come quello realizzato da Thomson o da Nägeli, non raggiunge molti dei suoi scopi comunicativi, in quanto pecca di ciò che Austin definì *infelicità*. "Un'infelicità, secondo Austin, può determinarsi perché la convenzione a cui si dà l'impressione di riferirsi quando si dice qualcosa, in realtà non esiste o non è accettata".[398] La convenzione a cui si riferiva Thomson era che la fisica matematica poteva/doveva essere veridittiva su qualunque argomento, indipendentemente da ciò che su quell'argomento era già stato detto - con altre forme di discorso. La convenzione supposta da Nägeli era per certi aspetti più 'morbida' e più articolata, e non era altro che la rivendicazione di poter fare dei sondaggi congetturali e speculativi sulla Natura senza porsi alcun limite preconstituito; al termine di una conferenza tenuta nel 1877, in esplicita contrapposizione all'*Ignoramus und Ignorabimus* di Du Bois Reymond, aveva espresso il suo motto: *Wir wissen und wir werden wissen* - sappiamo e sapremo.[399] Va da sé che non esistendo convenzioni universali le scelte di Thomson e Nägeli, coscientemente, 'ritagliavano' una parte specifica del pubblico scientifico.

L'ultima osservazione che mi sembra necessaria riguarda un aspetto del contesto economico in cui si svolsero le ricerche qui

descritte. Per altre 'ragioni', tecnologiche e scientifiche, piuttosto estranee ai quesiti posti dalla reattività chimica, questo contesto ebbe un effetto particolarissimo in quanto mise a disposizione degli scienziati procedure di pesata assai elaborate e bilance 'commerciali' estremamente sensibili. Mi riferisco ovviamente alle vicende che portarono allo stabilimento della Commission Internationale du Mètre (1869), alla firma della Convention du Mètre con la conseguente fondazione del Comité International des Poids et Mesures (CIPM) e del Bureau che portava lo stesso nome (1875), ed infine alla convocazione della Première Conférence Générale des Poids et Mesures.[400] La conferenza si tenne a Parigi nel settembre 1889, mentre era in corso l'immensa esposizione universale che celebrava il primo centenario della Rivoluzione.[401] L'evento fu ad un tempo solenne e di grande risonanza presso l'opinione pubblica, e il presidente del CIPM assicurò che i venti Paesi firmatari della convenzione avrebbero avuto i loro prototipi di chilogrammo, ciascuno con un peso stabilito con un'accuratezza migliore di un centesimo di milligrammo.

Nei lavori che ho presentato in questa nota i riferimenti a ciò che era legato al Bureau di Parigi sono notevoli, e si pongono ai due livelli già accennati delle procedure e degli strumenti. Kreichgauer sinteticamente[402] afferma di aver seguito la procedura di pesata applicata da B.Thiesen per il confronto dei prototipi internazionali del chilogrammo, e di aver utilizzato una "buona bilancia" Oertling.[403] Più diffuso e preciso è anche in questo caso Landolt. Nel suo lavoro del 1893 il chimico-fisico svizzero cita una mezza dozzina di contributi sulle tecniche di pesata pubblicati da Thiesen e da J.W.Marek sui *Travaux et mémoires du Bureau internationale des poids et mesures*; tra l'altro questo *exploit* bibliografico ha fatto sì che gli autori successivi si potessero riferire alle "Untersuchungen" del 1893 anche da questo punto di vista. Landolt utilizzò due bilance, una costruita da P.Stückrath[404] a Berlino ed un'altra prodotta dall'impresa viennese di A.Rueprecht;[405] è da notare che entrambe le ditte furono coinvolte nella messa a punto di bilance adatte al lavoro metrologico connesso con la realizzazione dei campioni nazionali di chilogrammo.[406] Il secondo ciclo di misure iniziato da Landolt nel 1901 fu preceduto da una ricerca laboriosa, quasi maniacale, della perfezione. Dapprima Landolt contattò i migliori meccanici tedeschi, poi si recò in Inghilterra e in Francia, ed infine iniziò a Vienna una fruttuosa collaborazione con Albert Rueprecht, imperniata sulla costruzione 'su misura' di un nuovo modello di bilancia.[407] La taratura finale della bilancia fu eseguita con infinite cautele a partire dall'autunno del 1901, e costò a Landolt non meno di 27 700 letture con il cannocchiale, in gran parte notturne, dato che l'Istituto era situato nel centro di Berlino e le vibrazioni del traffico disturbavano le pesate: l'errore massimo fu trovato essere di +/-0,03 mg.[408] L'anno successivo l'anziano chimico-fisico ebbe la soddisfazione di vedere la 'sua' bilancia presentata nel catalogo della Rueprecht.[409] È evidente che anche bilance specialissime come quella perfezionata da Landolt potevano andare sul mercato degli strumenti, innescando così ulteriori ricerche nei campi più diversi. Sia Haydweiller sia Lo Surdo utilizzarono degli strumenti prodotti dalla Sartorius di Göttingen; in ogni caso sembra che il loro rapporto con le bilance fosse più indifferente di quello a cui partecipava, anche emotivamente, l'anziano chimico-fisico. Nell'epigrafe di questa sezione ho riportato una frase di Landolt a proposito della 'creatura' comune, sua e del tecnico viennese: "La bilancia di Rueprecht è uno strumento magnifico, che mi dà grande felicità."[410]

[328] Ch.Schönbeck, "Atommodelle um 1900", in: Ch.Schönbeck (hrsg.), *Atomvorstellung im 19. Jahrhundert*, Paderborn: Schöningh, 1982, pp. 67-96; rif. a p. 74.

[329] Lascio al lettore volenteroso l'opportunità di completare la metafora, chiedendosi se la camicia di forza sia destinata allo storico di adesso o allo scienziato di allora; cfr. L.Cerruti, "Mondi corpuscolari e non. Fisica e chimica a confronto, 1840-1880", *Quaderni P.R.I.ST.EM*, n.5, 1-41 (1994).

[330] H. Kragh, "The Aether in Late Nineteenth Century Chemistry", *Ambix*, 36, 49-65 (1989).

[331] M.Norton Wise, "German concepts of force, energy, and the electromagnetic ether: 1845-1880", in: G.N.Cantor, M.J.S.Hodge (eds.), *Conceptions of ether*, Cambridge: Cambridge UP, 1981, pp. 269-307; id., "Atomism And Wilhelm Weber's Concept Of Force", in: Ch.Schönbeck (hrsg.), *Atomvorstellung*, cit., pp. 57-66.

[332] D.Kreichgauer, "Einige Versuche über die Schwere", *Verh. physik. Gesellsch. zu Berlin*, **10**, 13-16 (1891).

[333] Cfr. G.Zosi, "Le misurazioni di precisione e le costanti fondamentali", in: S.Sartori (a cura di), *Le misure nella scienza, nella tecnica, nella società*, Torino: Paravia, 1979, pp. 93-158, 266-268.

[334] J.J.Thomson, *A Treatise on the Motion of Vortex Rings*, London: Macmillan, 1883. La copia qui utilizzata è la ristampa: London: Dawsons, 1968.

[335] Op. cit., p. 1. Il periodo va letto tutto d'un fiato in quanto il testo originale non ha punteggiatura.

[336] Una sezione del toro che costituisce il vortice è in fig. 2, p. 29.

[337] Nella prolusione del corso di fisica sperimentale tenuto a Cambridge nel 1872 Maxwell aveva affermato: "le molecole individuali non possono né crescere né decadere"; cfr. L.Cerruti, "Mondi corpuscolari e non", cit., p. 34.

[338] J.J.Thomson, *A Treatise on the Motion of Vortex Rings*, cit., pp. 119 e sgg.

[339] L.Meyer, *Die Modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die Chemische Mechanik*, Breslau: Maruschke, 1883, p. 196.

[340] Op. cit., pp. 200-202. In queste pagine Meyer analizza i molti termini impiegati in letteratura per indicare il concetto di valenza, fra cui quelli proposti da A.W.Hofmann nel 1865 ed utilizzati anche da Thomson.

[341] J.J. Thomson, *A Treatise on the Motion of Vortex Rings*, cit., p. 124. Si tratta dell'ultima pagina del testo.

[342] C.von Nägeli, *Mechanisch-physiologische Theorie der Abstammungslehre*, Munchen: Oldenbourg, 1884. Il volume ha 822

pagine in 8vo grande, fittamente stampate.

[343] C.von Nägeli, "Kräfte und Gestaltungen im molecularen Gebiet. Ein theoretischen Versuch", in *Mechanisch-physiologische Theorie der Abstammungslehre*, cit., pp. 681-822.

[344] Op. cit., p. 683.

[345] L'opera di Nägeli sulla teoria micellare è analizzata in: J.S.Wilkie, "Nägeli's work on the fine structure of living matter", *Ann. Sci.*, **16**, 11-41 (1960); "II. The immediate reception of Nägeli's work", *ib.*, **17**, 171-207 (1961); la ricerca di Wilkie è di valore piuttosto ineguale, così, proprio in riferimento al valore conoscitivo della *Mechanisch-physiologische Theorie* esprime su quella di A.Weismann un giudizio - negativo - che mi pare del tutto inaccettabile (cfr. nel secondo articolo di Wilkie le pp. 172-173).

[346] H.Kragh, "The Aether in Late 19th Century Chemistry", cit., p. 52.

[347] Cfr. la nota di A.Frey in: C.Nägeli, *Die Micellartheorie*, Leipzig: Akademische V., 1928, p. 114. Frey era stato allievo di Nägeli.

[348] Alfa privativo più *méros*, quindi 'senza parti'; cfr. Nägeli, "Kräfte und Gestaltungen", cit. p. 687.

[349] *Ib.*, p. 707.

[350] *Ib.*, p. 687.

[351] *Ib.*, p. 708.

[352] *Ib.* p. 779.

[353] Loc. cit.

[354] *Ib.*, p. 822.

[355] *Ib.*, p. 716 e sgg.

[356] *Ib.*, pp. 755-757.

[357] H.H.Landolt (1831-1910) era nato a Zurigo, e discendeva da un'antica e ben nota famiglia svizzera.

[358] H.Landolt, "Untersuchungen über etwaige Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper", *Zeit. physik. Chemie*, **12**, 1-34 (1893).

[359] Sul ruolo relevantissimo di questa congettura nella chimica dell'ottocento si veda: W.H.Brock, *From Protyle to Proton*, Bristol: Hilger, 1985.

[360] L.Meyer, *Die Modernen Theorien der Chemie*, cit., p. 133; Landolt cita il testo dalla seconda ed. (1872) e dalla quinta (1884), evidentemente per sottolineare la solidità della convinzione di Meyer. Il modello qui utilizzato da Meyer può essere fatto risalire a Fechner; v.: L.Cerruti, "Lothar Meyer e la chimica teorica. Un'epistemologia tollerante", *Filosofia e scienza della natura nell'ottocento tedesco. Materiali/preprints*, Pisa: Scuola Normale Superiore, 1991 (12 pp.).

[361] H.Landolt, "Untersuchungen über etwaige Änderungen", cit., p. 4.

[362] Si noti comunque che i dati di Stas erano stati ottenuti in reazioni complesse e con intenzioni e procedure conoscitive affatto diverse.

[363] H.Landolt, "Untersuchungen über etwaige Änderungen", cit., p. 34.

[364] *Ib.*, p. 32.

[365] *Ib.*, p. 6.

[366] W.Ramsay, *The Gases of the Atmosphere*, London: Macmillan, 1896, p. 232.

[367] È facile dimostrare che questo problema fu un vero tormento per Mendeleev. Il chimico russo non accettò mai questo 'capovolgimento' e per decenni impose al tellurio un peso atomico sempre più chiaramente errato. Cfr.: L.Cerruti, "L'orizzonte conoscitivo di D.Mendeleev. II. Uno sguardo sul sistema degli elementi", *Chim. Ind.*, **67**, 500-507 (1985).

[368] W.Ramsay, *The Gases of the Atmosphere*, cit., p. 237.

[369] *Ib.*, p. 239.

[370] A.Heydweiller, "Ueber Gewichtänderungen bei chemischer und physikalischer Umsetzung", *Ann. Phys.*, (4) **5**, 394-420 (1901).

[371] Il contenuto di questa 'comunicazione provvisoria' è ripreso nella seconda sezione dell'articolo che stiamo esaminando,

op. cit., pp. 395-397.

[372] Più tardi, con il lessico accademico tedesco, Landolt restituirà il complimento definendo *eine ausführliche Arbeit* (un lavoro completo e dettagliato) la memoria pubblicata da Heydweiller sugli *Annalen*.

[373] A.Heydweiller (1856-1924) diventerà professore di fisica a Rostok nel 1908.

[374] Va da sé che questo calcolo fa una certa tenerezza. Appena quattro anni dopo Heydweiller non sarebbe stato così tranquillo rispetto ad una simile perdita di massa.

[375] A.Heydweiller, "Ueber Gewichtänderungen", cit., p. 420.

[376] Lord Rayleigh, "Does Chemical transformation Influence Weight?", *Nature*, **64**, 181 (1901).

[377] Rayleigh sembra ignorare le misure di Eötvös.

[378] A.Heydweiller, "Bemerkungen zu Gewichtänderungen bei chemischer und physikalischer Umsetzung", *Physik. Zeitschr.*, **3**, 425-426 (1902).

[379] A.Lo Surdo, "Sulle pretese variazioni di peso in alcune reazioni chimiche", *Nuovo Cimento*, (5) **8**, 45-67 (1904), cit. a p. 49.

[380] Op. cit., p. 45.

[381] *Ib.*, p. 51.

[382] Anche molti dei sensi latini di *cura* sono appropriati, qui come in molte delle attività sperimentali degli scienziati.

[383] H.Landolt, "Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper. Zweite Mitteilung", *Zeit. physik. Chemie*, **55**, 589-621 (1906); cit. a p. 595.

[384] Op. cit., p. 591. Questa opinione era stata espressa da R.v.Lieben sulla *Physikalische Zeitschrift* nel 1900.

[385] *Ib.*, p. 595-597.

[386] *Ib.*, pp. 617-619. La frase citata è evidenziata nel testo tedesco mediante la spaziatura fra le lettere.

[387] Loc. cit.

[388] H.Landolt, "Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper. Dritte Mitteilung", *Zeit. physik. Chemie*, **64**, 581-614 (1908).

[389] Cfr. H.Landolt, "Zweite Mitteilung", cit. p. 591.

[390] H.Landolt, "Dritte Mitteilung", cit. pp. 586-588.

[391] *Ib.*, pp.588-594.

[392] *Ib.*, pp. 599-605; cfr. "Zweite Mitteilung", cit. pp. 614-615.

[393] *Ib.*, p. 613.

[394] Su questo si potrebbe vedere: L.Cerruti, *Temi di ricerca della chimica classica (1820-1970)*, Milano: Eurobase, 1990. pp.34-36. L'eccitazione e lo sconcerto di Richards e Lambert furono tali da indurli ad un vero balbettio semantico a proposito delle "differenti sostanze" di cui avevano determinato il peso atomico. Ma sempre di piombo si trattava!

[395] C.von Nägeli, "Kräfte und Gestaltungen pp. 738 e sgg., 750 e sgg.

[396] Sulla complessità dell'epistemologia e della pratica sperimentale dei chimici organici dell'epoca di Thomson si veda: L.Cerruti, "Chimica e cultura chimica ai tempi di A.Sobrero. Un caso esemplare: sintesi e struttura dell'indaco", in: *Atti del Convegno in celebrazione del centenario della morte di Ascanio Sobrero*, Torino: Accademia delle Scienze, 1989, pp. 39-71.

[397] C.von Nägeli, "Kräfte und Gestaltungen", cit., pp. 758 e 822.

[398] Ho citato dall'introduzione di A.Pieretti a: J.L.Austin, *Quando dire è fare*, Torino: Marietti, p. 30; gli *enunciati infelici* sono discussi da Austin alle pp. 57 e sgg.

[399] C.von Nägeli, "Die Schranken der naturwissenschaftlichen Erkenntnis", in: *Mechanisch-physiologische Theorie der Abstammungslehre*, cit. Il passo citato è alle pp. 601-602; la conferenza fu tenuta al 50deg. Incontro dei Naturalisti e Medici Tedeschi tenuto a Monaco nel 1877.

[400] Le notizie relative ai prototipi del chilogrammo sono tratte da: M.Plassa, "The International Prototype Kilogram, a Successful Standard. The History of Its Choice and Realisation", *preprint* dattiloscritto, 6 pp.

[401] Oertling aveva fatto la sua fortuna con l'accoglienza entusiasta che avevano avuto le sue bilance alla Exhibition londinese del 1851. Si era detto che, dopo il suo trasferimento da Berlino a Londra, era stato in grado di mediare ad un livello di eccellenza la semplicità delle bilance continentali con le esigenze della tecnica britannica; cfr. J.A.Bennett, *Science at the Great Exhibition*, s.l.: Whipple Museum, 1983, pp.8-9.

[402] La sua nota è priva di indicazioni bibliografiche.

[403] D.Kreichgauer, "Einige Versuche über die Schwere", cit., p. 14. L.Oertling fu il primo a costruire una bilancia in cui era possibile scambiare i pesi sui due bracci continuando ad operare sotto vuoto; cfr. H.R.Jenemann, *Eine kurze Entwicklungsgeschichte der wissenschaftlichen Waage*, Jungingen: Bosch, 1977, p. 51. Kreichgauer comunque non si riferisce a questa importante opportunità.

[404] Questa bilancia di Stückrath era in grado di operare sotto vuoto, ma Landolt afferma che le pesate erano troppo lunghe per cui non si riusciva a mantenere il vuoto costante; cfr. H.Landolt, "Untersuchungen über etwaige Änderungen", cit., p. 9.

[405] In effetti Landolt usò in una singola serie di misure anche una bilancia dell'officina di G.Westphal.

[406] H.R.Jenemann, *Die Waage des Chemikers*, Frankfurt a.M.: Dechema, 1979, p. 54.

[407] La collaborazione si trasformò in amicizia, e il biografo di Landolt, Richard Pribram, poté consultare un carteggio di 42 lettere dello scienziato al meccanico austriaco. Pribram risiedeva a Vienna e le lettere gli furono messe a disposizione dalla famiglia Rueprecht; cfr. R.Pribram, "Hans Heinrich Landolt", *Ber. Deutch. Chem. Gesellsch.*, **44**, 3337-3391 (1911). Purtroppo dalla biografia non si comprende quale Albert Rueprecht fosse il referente di Landolt, se il padre (1833-1913) o il figlio (1862-1929).

[408] R.Pribram, "Hans Heinrich Landolt", cit., p. 3377.

[409] H.Landolt, "Zweite Mitteilung", cit., p. 600.

[410] R.Pribram, "Hans Heinrich Landolt", cit., p. 3379.

Istituto di Fisica Generale Applicata
Università degli Studi di Milano
via Brera 28 - 20121 Milano, tel. +39 02 50314680 fax +39 02 50314686