

CORSO DI STORIA E DIDATTICA DELLA CHIMICA
DOCENTE: PROF. FRANCO CALASCIBETTA

"DATI SPERIMENTALI E PRINCIPI TEORICI NELLA NUOVA SCIENZA CHIMICA DI A. L. LAVOISIER (1743-1794). LA DEFINIZIONE OPERATIVA DI ELEMENTO CHIMICO"

Nell'incontro verrà sommariamente ricostruito il percorso conoscitivo teorico e sperimentale attraverso il quale Lavoisier attuò la sua rivoluzione chimica, con particolare riferimento alla sua concezione di elemento.



In queste pagine analizzeremo le procedure sperimentali e conoscitive di quello che è unanimemente considerato il fondatore della Scienza Chimica moderna, A. L. Lavoisier (1743-1794). Affronteremo inizialmente un esempio abbastanza preciso e circoscritto e se vogliamo un po' curioso ed insolito per i non addetti ai lavori, che appare tuttavia emblematico della maniera di fare scienza del chimico francese: due memorie, pubblicate agli inizi della sua carriera scientifica (1770-1773) sulla possibilità o meno della trasmutazione dell'acqua in terra.

Prima di entrare nell'argomento vero e proprio credo che però sia necessaria una breve precisazione del contesto scientifico in cui l'opera di Lavoisier si colloca.

Come è noto la Chimica, rispetto ad altre discipline scientifiche, è nata con un certo ritardo, si è sviluppata a partire da molteplici radici distinte alchemiche, mediche, farmacologiche, mineralogiche in un processo faticoso e a volte contraddittorio che si è completato nel settecento inoltrato. Fino al settecento si può dire che non esisteva una figura di chimico: esistevano filosofi naturali, medici ecc. che si interessavano per motivi diversi a quella parte della scienza naturale che andava lentamente assumendo la denominazione di chimica. I secoli che vanno dal cinquecento al settecento vedono senza dubbio un accrescersi di conoscenze e di scoperte in campo chimico, ma soffrono senza dubbio dell'assenza di un quadro teorico generale in cui questo accresciuto patrimonio di conoscenze possa essere inquadrato ed organizzato. Se andiamo ad esaminare testi e trattati di questi secoli, troviamo spesso una notevole quantità di fatti e di "ricette", ma il quadro teorico risulta quanto mai limitato e contraddittorio: la chimica, come è stato notato, ancora all'inizio del settecento non ha la struttura di una scienza organizzata, non possiede una coerente teoria dei mutamenti e delle reazioni.

Significativa, e per noi necessaria, appare ad esempio una riflessione sull'idea di elemento, di principio costitutivo la materia. Nei testi del settecento fino al Trattato di Lavoisier del 1789 si fa riferimento sia ai 4 principi aristotelici, sia ai 3 principi introdotti da Paracelso (sale, zolfo e mercurio), variamente mescolati insieme a seconda degli autori.

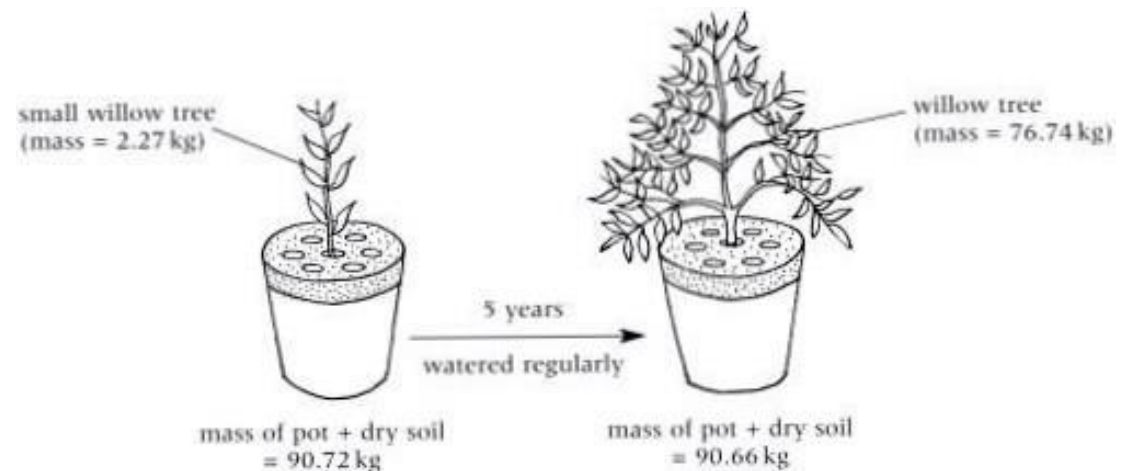
Questi erano nella tradizione filosofica ed alchemica da intendere non come vere sostanze, concreti prodotti dell'analisi, ma piuttosto forze immateriali, archetipi nascosti negli oggetti naturali, che conferivano caratteristiche e qualità. Utilizzarli in un testo di chimica del settecento, spogliati del loro significato recondito e ridotti al rango di veri e propri costituenti materiali, peraltro poi non riscontrabili nelle analisi concrete, provocava una confusione e una irrimediabile contraddizione tra vaga e a questo punto inconcludente disquisizione filosofica e dati concreti di analisi.

Nelle due memorie che andiamo ad analizzare, vediamo appunto Lavoisier, cercare una più coerente correlazione tra fatti e teorie, cercando soprattutto di fissare principi teorici generali cui ancorare le possibili spiegazioni dei fenomeni.

Estratti dai due Mémoires “*Sulla natura dell’acqua e sulle esperienze attraverso le quali si è preteso di provare la possibilità della sua trasmutazione in terra*” presentati all'Accademia nel 1770 e pubblicati nei rendiconti del 1773.

Lavoisier esordisce affermando che, poiché la questione della trasmutabilità degli elementi gli uni negli altri e particolarmente quella dell'acqua in terra è stata dibattuta così lungamente da tanti celebri autori, che non è possibile non partire da un sommario delle varie ricerche già compiute in questo campo.

"Non parlerò per nulla di ciò che hanno scritto sugli elementi i filosofi dell'antichità. L'esposizione che dovrei fare delle loro opinioni mi obbligherebbe ad entrare in troppi dettagli; d'altronde questi spanderebbero scarsa luce sul problema da trattare. Io passo a ciò che interessa più particolarmente i fisici; io voglio parlare dei fatti".



Lavoisier comincia dalla descrizione delle esperienze sulla crescita delle piante "con l'aiuto della sola acqua", partendo dalla celebre esperienza di J. B. van Helmont (1579-1644).

Costui aveva messo 200 libbre di terra seccata in un vaso, l'aveva poi bagnata con acqua piovana e vi aveva piantato un piccolo salice di 5 libbre. Aveva ricoperto quindi la terra con una lastra di stagno bucherellata e aveva innaffiato la pianta per 5 anni, con acqua piovana o distillata.

Alla fine dei 5 anni la terra seccata pesava praticamente come prima (2 onces di meno) ma la pianta pesava 169 libbre e tre onces.

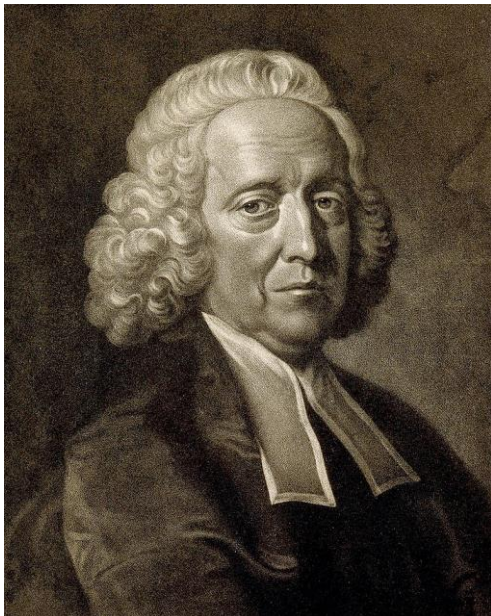
Questo avrebbe dimostrato secondo van Helmont che le parti solide della pianta che si erano formate traevano la loro origine dall'acqua. Esperienze analoghe erano state portate avanti anche da altri.

Secondo Lavoisier da queste esperienze si potrebbe a ragione concludere che la terra che circonda le piante è accidentale per la loro crescita che essa non concorre con la propria sostanza all'accrescimento delle piante; non si può invece concludere che l'acqua si trasformi effettivamente in terra

"... cosa che ripugna all'idea che di solito si ha dell'acqua e in genere di tutti gli elementi. Che due particelle di materia si riuniscano insieme e che ne risulti un nuovo corpo differente da quello che erano entrambe separatamente; non c'è in ciò nulla che la fisica non accetti e non concordi con le esperienze conosciute. Quando infatti si combinano acido vetriolico (solforico) concentrato con olio di tartaro (soluzione concentrata di carbonato di potassio) ne risulta una massa solida di tartaro vitriolato (precipitato di solfato di potassio) per quanto le due sostanze che sono entrate in combinazione siano fluide prima del mescolamento. Ma che una massa d'acqua possa, senza aggiunta o perdita di materiale, mutarsi in una massa di terra è cosa che ripugna ad ogni idea accettata e tale da non poter essere ammessa se non attraverso esperienze più che convincenti".

Vediamo qui come Lavoisier esponga in nuce una caratteristica fondamentale, un principio teorico essenziale della sua Chimica, intesa come una combinatoria di principi. Una trasformazione chimica ed un conseguente mutamento di proprietà appare a Lavoisier possibile solo se c'è qualche cosa che entra e qualche cosa che esce da una combinazione. L'idea della trasmutazione di un elemento in un altro sembra a lui insostenibile.

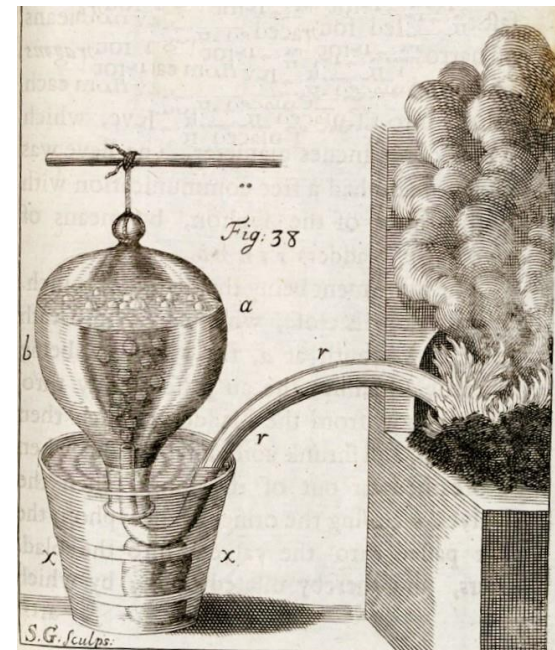
Da un lato Lavoisier obietta che, poiché una pianta non è fatta solo di terra e di acqua, ma anche di oli, di resine, di parti odorose ecc. occorrerebbe ammettere che l'acqua si trasmuti in tutte queste sostanze particolari. Dall'altro ricorda i dati relativi alla possibilità di fissazione dell'aria nelle piante, sviluppatasi a partire dalle esperienze dell'inglese S. Hales (1677-1761).



Come noto, una particolare branca della Chimica del settecento, essenziale per la nascita della chimica lavoisieriana, fu la cosiddetta Chimica pneumatica. Si svilupparono infatti intorno alla metà del secolo degli studi specifici sui gas, soprattutto in ambiente inglese, che portarono dalla precedente idea di aria, intesa non come sostanza chimica ma solo mezzo di dispersione delle sostanze terrestri, alla scoperta dell'esistenza di varie e diverse arie, ciascuna con le sue proprietà caratteristiche. Questa vera e propria rivoluzione può essere originata a partire dalla pubblicazione dell'opera di Hales «Vegetable Staticks».

In questa opera costui aveva misurato, mediante molteplici esperienze, l'«aria» che si liberava da processi quali la fermentazione, la distillazione, e l'azione di reagenti su sostanze organiche ed inorganiche. Questo era reso possibile da un apparato detto «bagno pneumatico» (vedi figura).

La traduzione francese dell'opera di Hales nel 1735 aveva avuto un grande successo e aveva provocato, come si disse un «ritorno ad Aristotele», in quanto sembrava mostrare che uno dei quattro elementi aristotelici era concretamente in grado di costituire le sostanze materiali.



Lavoisier ricorda come le esperienze di Hales soprattutto abbiano messo in luce come esista un'altra fonte da cui le piante traggono i principi che si evidenziano con l'analisi; si sa da tali ricerche che non solo ha luogo nelle piante una traspirazione considerevole, ma che, attraverso la superficie delle foglie, esse esercitano una vera e propria suzione, per mezzo della quale esse assorbono i vapori sparsi nell'atmosfera. L'aria può fungere sia da solvente e trasportatore di principi vari (corpi volatili, sale marino ecc.) ma anche entrare essa stessa nella composizione dei vegetali.

C'è da dire che all'epoca di questo mémoire Lavoisier mostra effettivamente di conoscere solo l'opera di Hales e non le successive ricerche dei chimici pneumatici inglesi. Comunque questa idea della capacità dell'aria di fissarsi e liberarsi nei processi chimici (che svolgerà un ruolo primario nella sua interpretazione dei processi di combustione e di riduzione), appare a Lavoisier immediatamente di importanza notevole.

L'aria esiste in realtà in due stati in natura: libera essa è un fluido elastico, dilatabile, rarefatto; combinata nei corpi fa l'ufficio di un solido e ritorna allo stato di fluidità, solo alla distruzione dei corpi nella cui composizione essa entra.

In questa affermazione troviamo un primo accenno ad un principio teorico essenziale della chimica lavoisieriana, vale a dire la possibilità dell'aria di perdere o di acquistare la sua «elasticità». Nel suo sistema chimico più tardi sarà la materia del fuoco e del calore, il calorico, il fluido che combinato ai vari gas ne determina lo stato gassoso e ne esce quando essi entrano nelle combinazioni chimiche, perdendo la loro «elasticità».

Lavoisier passa quindi alle esperienze chimiche vere e proprie sul cambiamento dell'acqua in terra e cita i dati di O. Borrichius (1626-1690), R. Boyle (1627-1691), H. Boerhaave (1668-1738) e altri, sulle distillazioni ripetute di una stessa massa d'acqua, che sembravano dare sempre un notevole residuo bianco, leggero, insipido e indissolubile in acqua, che veniva considerato da alcuni un segno della trasformazione dell'acqua in terra per distillazione.

Sull'argomento, afferma Lavoisier, dubbi e interpretazioni diverse permangono. Alcuni hanno ritenuto che questo residuo sia dovuto ad un deposito di pulviscolo atmosferico, ma più recentemente (1756) uno studioso tedesco A. Marggraaf (1709-1782) ha ottenuto lo stesso risultato in recipienti ermeticamente chiusi

Dopo aver descritto la situazione degli studi sull'argomento, Lavoisier passa a descrivere le sue esperienze in merito.

Egli parte dal raccogliere dell'acqua piovana in recipienti di vetro e maiolica smaltata (circa dodici libbre).

Da qui in poi nel descrivere le esperienze di Lavoisier utilizzeremo il sistema di unità di massa costituito da Livre, Onces, Gros, Grains. 1 livre (libbra) conteneva 16 onces, 128 gros, 9216 grains. Per dare una stima delle masse in gioco possiamo approssimativamente dire che 1 livre corrisponde a poco meno di 500 grammi e che un grano è all'incirca 50 milligrammi (pari alla massa media di un chicco di grano), con tutte le differenze che si potevano avere da regione a regione nei vari secoli. Vedi anche figura successiva.

Ne determina il peso specifico e stabilisce che è "un peu plus pesante" dell'acqua della Senna distillata una volta. Per distillazione raccoglie del solido (0.4 grani per libbra di acqua) che in base all'esame organolettico risulta formato da una terra insipida e molto leggera e da sale marino.

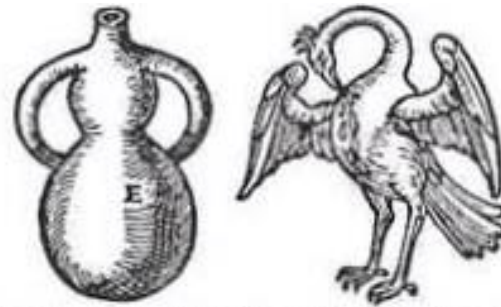
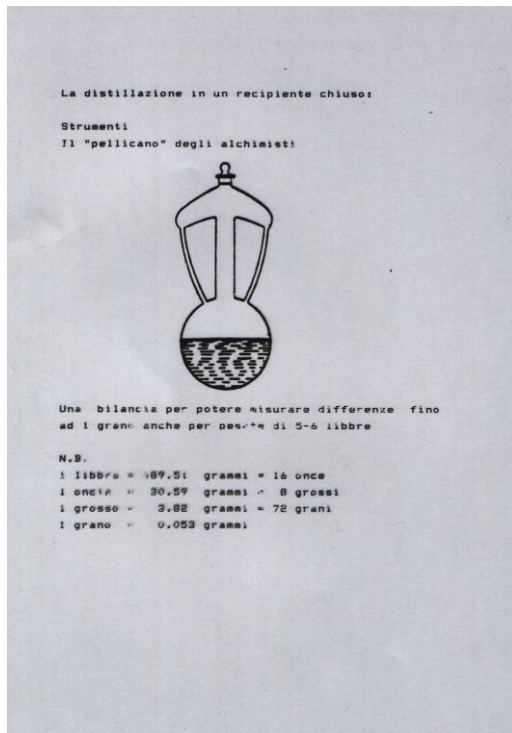
Se l'acqua così trattata viene di nuovo distillata, si nota come il suo peso specifico non vari e ad ogni distillazione si ritrovi una quantità non trascurabile di terra.

«Ho creduto di concludere da questa esperienza una di queste due cose:

- la terra separata per distillazione era tale da poter essere tenuta in dissoluzione nell'acqua senza variarne il peso specifico, o, comunque, senza aumentarlo come le altre sostanze;***
- oppure questa terra non era presente nell'acqua quando ne avevo determinato il peso specifico e si era formata durante la distillazione ed era infine un prodotto dell'operazione.***

Per determinare con certezza quale delle due opinioni dovessi far mia, il mezzo che mi è parso più sicuro è stato quello di ripetere esattamente le stesse esperienze in un recipiente chiuso ermeticamente misurando con esattezza il peso del recipiente e quello dell'acqua impiegata; se infatti la materia del fuoco passerà attraverso il vetro e si combinerà con l'acqua, si troverà necessariamente dopo ripetute distillazioni un aumento di peso nel totale di acqua, terra recipiente... Non accadrà lo stesso se invece la terra si forma a spese dell'acqua o del recipiente; ma in tal caso si dovrà necessariamente trovare una diminuzione di peso in una delle due sostanze e tale diminuzione dovrà essere precisamente uguale alla quantità di terra separata».

In queste affermazioni vediamo operativamente all'opera, il principio di conservazione lavoisieriano, da lui codificato esplicitamente solo venti anni più tardi nel suo *Traité*. Anche i chimici precedenti avevano pesato, anche van Helmont nella sua esperienza, ma Lavoisier fa della bilancia l'arma fondamentale della sua ricerca, il mezzo incontestabile per dirimere disquisizioni secolari. Essenziale per il suo uso è l'idea di ricorrere ad un sistema chiuso, di confinare con precisione l'oggetto della sua osservazione, senza il quale il principio di conservazione sarebbe inapplicabile.



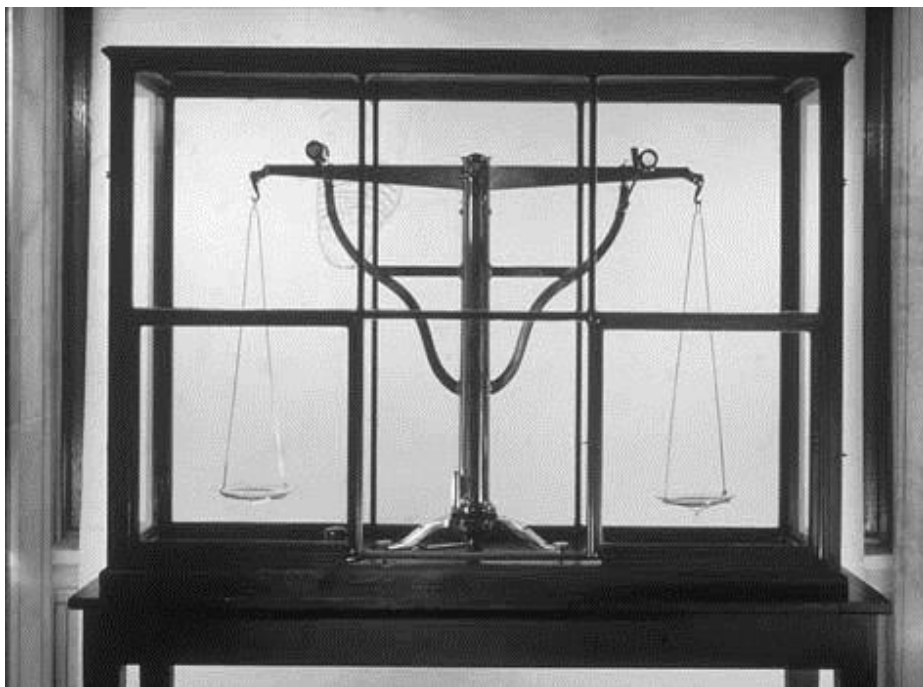
77. The Pelican, alchemical vessel in which takes place the *circulatio* (circular distillation), comparable to the circumambulation of a problem from different points of view and at different stages of life—the essence of the individuation process.



Source: Marie-Louise von Franz, *Alchemy: An Introduction to the Symbolism and the Psychology*, Inner City Books, Toronto, 1980.

Un altro punto degno di osservazione è la maniera logica, quasi sillogistica con cui affronta i problemi, che gli fa prevedere con chiarezza le conseguenze, direi quasi «inevitabili» degli esperimenti programmati.

A questo punto è necessario innanzitutto un recipiente chiuso in cui fare avvenire la distillazione. Adatto allo scopo sembra a Lavoisier il "pellicano" degli alchimisti, un alambicco in cui i due tubi si ricurvano nella pancia del recipiente e vi riportano il liquido man mano che esso è condensato nel capitello.



Una coobazione continuata a lungo per mezzo di questo strumento equivale a delle distillazioni ripetute. Lavoisier si fa costruire appositamente un pellicano, con una apertura superiore chiudibile con un tappo di cristallo. Lava il recipiente e poi lo fa seccare.

Si fa costruire una bilancia assai sensibile, tale da poter misurare differenze minori di un grano, anche per pesate di cinque o sei libbre

- 1) Pesa il pellicano secco e vuoto con il tappo --> 1 libbra 10 once 7 grossi 21.50 grani (823.29 grammi)**
- 2) Versa nel pellicano l'acqua piovana già distillata otto volte. Scalda il recipiente aperto in un bagno di sabbia, aprendo ogni tanto il tappo per far uscire una parte di aria, per evitare che la sua dilatazione rompa il recipiente. Tappa quindi il recipiente e lo toglie dal bagno di sabbia.**
- 3) Pesa il recipiente pieno e tappato → 5 libbre 9 once 4 grossi e 41.50 grani (2740.34 grammi), da cui ricava per differenza il peso dell'acqua nel recipiente --> 3 libbre 14 once 5 grossi e 20.00 grani (1917.05 grammi)**
- 4) Chiude ermeticamente il tappo con argilla e olio di lino, e con una vescica legata strettamente con parecchi giri di spago. Mette il recipiente nel bagno di sabbia e lo ricopre fino a due dita sotto il livello dell'acqua. Accende sotto il bagno una lampada a**

olio. Lascia il tutto per 101 giorni consecutivi ad una temperatura intorno ai 60-70 gradi Réaumur (70-80 °C) a partire dal 24 ottobre 1768

5) Per i primi 25 giorni non si osserva nulla. Il 20 novembre Lavoisier nota dei piccoli corpi fluttuanti, che si muovono con velocità, numerosi e quasi impercettibili. Con una lente vede che si tratta di lamine di terra grigiastra, di figura irregolare, che si muovono dalla parte del bagno a maggior calore verso quella a calore minore. Queste pagliuzze crescono nei giorni successivi in grandezza e diventano via via più grigie. Man mano che ingrandiscono cominciano a depositarsi sul fondo e sulle pareti interne del recipiente.

**6) Il giorno 1 febbraio, vedendo ormai una quantità considerevole di terra e temendo che possa alla fine rompersi il recipiente, mette fine all'esperienza. Spegne la lampada e, quando il recipiente è raffreddato, toglie con cura tutto ciò con cui aveva sigillato il tappo e ripesa il pellicano tappato pieno d'acqua e di terra. Il peso complessivo è di 5 libbre, 9 once 4 grossi e 41.75 grani. La piccola differenza in più rispetto a prima (1/4 di grano) è ritenuta nulla in quanto la precisione stessa della bilancia non è così grande
*«Si può dunque già considerare provato, da questa esperienza, che la digestione continuata per 100 giorni non procura al sistema né un aumento né una diminuzione di peso».***

7) Prende ora il pellicano tappato e lo stappa con fatica, a causa della pressione dell'aria esterna sul tappo. Infatti prima di tapparlo aveva provveduto a dilatare l'aria interna. Una volta sollevato il tappo, si ode un sibilo che evidenzia che l'aria esterna sta rientrando nel recipiente, il che conferma che l'aria non era fino a quel momento rientrata nel recipiente e evidenzia la chiusura ermetica del recipiente stesso.

«Dal momento che non si è trovato alcun aumento nel peso totale del sistema è già naturale concludere che non è la materia del fuoco o alcun altro corpo esterno, che sia penetrato nella sostanza del vetro, a combinarsi con l'acqua per formare la terra; resta da determinare se la terra ha origine dalla distruzione di una porzione dell'acqua o di quella del vetro: ora niente era più facile da decidere dopo le precauzioni da me prese; non si trattava infatti che di determinare se era il peso del recipiente oppure dell'acqua ad essere diminuito».

8) Lavoisier vuota il pellicano e mette da parte con cura l'acqua e la terra contenuta; secca il recipiente e lo pesa. Il peso del pellicano senza acqua risulta ora 1 libbra 10 once 7 grossi e 4 grani, cioè 17 grani e 1/2 meno di prima (0.93 grammi).

«E' ben dimostrato da tutto ciò che è stata la sostanza stessa del recipiente a fornire la terra che si è separata dall'acqua durante la digestione; si è avuta una semplice dissoluzione del vetro; mi resta ancora, per raggiungere completamente il mio scopo, di comparare il peso della terra formata con la diminuzione del peso del pellicano. Queste due quantità debbono naturalmente ritrovarsi uguali e se invece si trovasse una eccedenza considerevole nella terra sarebbe necessario concludere che essa non è stata fornita tutta dal vetro».

9) Lavoisier pesa la terra depositata nel fondo nei 101 giorni di digestione e trova che pesa 4 grani e 9/10, decisamente meno dei 17 grani e 1/2 perduti dal recipiente. Sospetta a questo punto che parte della terra si trovi disciolta nell'acqua. Ne valuta il peso specifico e trova che è sensibilmente più pesante dell'acqua della Senna distillata una volta. Per determinare la natura e la quantità del soluto ricorre all'evaporazione, prima in un alambicco di vetro scaldato a bagno maria e poi, per l'acqua residua, in una

capsula di vetro. Porta a secchezza il residuo e lo pesa, trovando un valore di 15 grani e 1/2.

Sommando le due quantità di residuo (quella rimasta indisciolta e quella disciolta in acqua e recuperata per evaporazione) si trova ora un peso di terra pari a circa 20 grani e 1/2, maggiore dei 17 grani e 1/2 persi dal pellicano (differenza 3 grani). Lavoisier conclude che tale lieve eccesso è dovuto al fatto che l'acqua, dopo i 101 giorni di digestione, è stata versata in un recipiente anch'esso di vetro e poi evaporata in un alambicco. L'eccesso è dovuto quindi ad una dissoluzione di una piccola porzione di questi due recipienti.

Le conclusioni che Lavoisier trae da queste esperienze sono:

- La gran parte della terra che si separa dall'acqua piovana per evaporazione è dovuta alla dissoluzione dei recipienti in cui è stata raccolta ed evaporata**
- L'acqua non varia la sua natura e non acquisisce alcuna proprietà nuova per distillazioni ripetute**
- La sostanza del vetro è suscettibile di soluzione nell'acqua ed esiste, come per tutti i sali, un punto di saturazione al di là del quale la soluzione non può avere luogo**

- La terra che sperimentatori precedenti hanno ottenuto dall'acqua non è altro che vetro *«di modo che le esperienze su cui si sono poggiati i fisici, lungi dal provare la possibilità della trasmutazione di acqua in terra, condurrebbero piuttosto a pensare che essa è inalterabile».***

C'è da dire in conclusione però che, se la modernità ed il carattere significativo dei due mémoires ci potrebbero far ritenere a questo punto “dimostrata” la non trasmutabilità dell’acqua in terra, per alcuni contemporanei anche importanti ,come il naturalista Buffon, non fu così. Attraverso argomentazioni varie come la non immediata identificabilità in vetro della terra ottenuta o la non esattezza assoluta delle pesate con le bilance, o la utilizzazione da parte di Lavoisier di un calore troppo moderato, alcuni scienziati ribadirono ancora negli anni successivi la loro fede nella possibilità concreta della trasmutazione. Si scontravano di fatto visioni completamente divergenti della trasformazione chimica, intesa come scissione/combinazione oppure come diretta conversione di una sostanza in un'altra. Neppure esperienze “cruciali” possono essere immediatamente in grado di liquidare concezioni che costituiscono punti centrali in una visione della natura e della materia.

Negli anni immediatamente successivi Lavoisier continuò ad occuparsi degli elementi in particolare dell'aria, della sua fissazione nei corpi e della sua liberazione. Questo interesse per i processi in cui si libera o si fissa aria si tradusse nella realizzazione di una serie di esperienze che in pochi anni lo portarono a gettare le fondamenta della sua nuova Chimica, sulla base di un programma di ricerca esplicitamente presente fin dall'inizio nella sua mente.

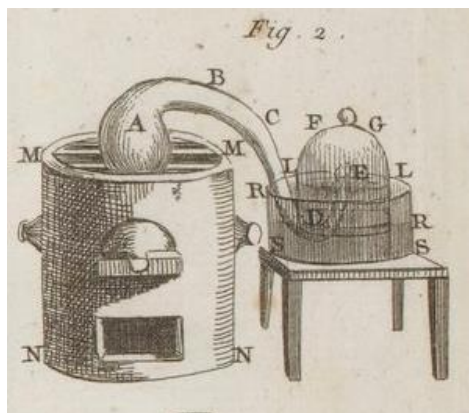
Il primo novembre 1772 egli depositò alla Académie des Sciences di Parigi un *pli cacheté* nel quale annunciava scoperte di eccezionale rilievo.

«Sono circa 8 giorni che ho scoperto che lo zolfo bruciando, lungi dal perdere peso, ne acquista; cioè da una libbra di zolfo si poteva ottenere più di una libbra di acido vetriolico (cioè acido solforico: in realtà anidride solforosa); la stessa cosa avviene con il fosforo. Questo aumento di peso proviene da una quantità prodigiosa di aria che si fissa durante la combustione e che si combina con i vapori.

Questa scoperta, che ho constatato con esperienze che considero decisive, mi ha indotto a ritenere che ciò che si osservava nella combustione dello zolfo e del fosforo, poteva verificarsi in tutti i corpi che acquistano peso ad opera della combustione e della calcinazione e mi sono persuaso che l'aumento in peso delle calci metalliche proveniva dalla stessa causa».

Questa scoperta parve a Lavoisier sin dall'inizio fondamentale ed egli pianificò una lunga serie di esperienze «sul fluido elastico che si libera dai corpi sia per fermentazione sia per distillazione sia infine mediante le combinazioni di ogni tipo nonché sull'aria assorbita durante la combustione di un gran numero di sostanze» come espresse in un memorandum presentato alla Académie il 20 febbraio 1773. In tale memorandum egli accenna alle diverse opinioni dei vari scienziati su tale fluido elastico., per alcuni come Hales, identico all'aria stessa più o meno carica di materie nocive o benevole, per altri distinguibile in proprietà dall'aria comune e definibile come aria fissa, per altri ancora distinguibile in una infinità di specie a seconda delle sostanze da cui il fluido elastico era stato ottenuto. Individuato il problema egli prefigura un vero e proprio programma di ricerca volto a ripetere globalmente le esperienze già fatte dagli altri con nuove precauzioni «al fine di legare ciò che conosciamo sull'aria che si fissa o che si libera dai corpi con le altre conoscenze acquisite e formare così una teoria».

Una prima serie di esperienze venne realizzata tra il 1774 e il 1775 e resa pubblica in una memoria intitolata «Sulla natura del principio che si combina con i metalli durante la loro calcinazione e che ne aumenta il peso». In essa Lavoisier descriveva innanzi tutto la reazione tra 48 grani di carbone e una oncia di una calce metallica (l'ossido di mercurio). Il tutto veniva posto in una storta il cui collo pescava in una campana di vetro piena d'acqua.



La storta era quindi scaldata in un forno e da essa si liberava una quantità pari a 64 pollici cubici di un'aria la quale aveva le stesse proprietà di quella comunemente conosciuta come *aria fissa* (rendeva acidula l'acqua; reagiva con gli alcali; uccideva in pochi secondi gli animali posti in essa; spegneva le candela e qualsiasi combustione). N.B. Come dovrebbe essere chiaro in questo esperimento la reazione che avviene è $2\text{HgO} + \text{C} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{CO}_2$

In un secondo esperimento Lavoisier poneva stavolta nella storta solo l'ossido di mercurio. Scaldando la storta (stavolta fino a farla diventare rossa) si otteneva ugualmente mercurio ma nella campana di vetro si otteneva un'aria che al contrario della precedente non reagiva con le basi, non uccideva gli animali che continuavano a vivere in essa non spegneva le combustioni anzi le ravvivava, che aveva insomma le proprietà dell'aria comune anzi appariva un *aria eminentemente respirabile*. Egli concludeva:

“Sembra provato dopo tutto questo, che il principio che si combina con i metalli durante la loro calcinazione e che ne aumenta il peso non è che la parte più pura dell'aria che ci circonda. Se otteniamo dell'aria fissa nelle riduzioni delle calci in cui si impiega carbone questo effetto è dovuto alla combinazione del carbone con l'aria pura. E' molto probabile che tutte le calci metalliche forniscono come quella del mercurio dell'aria eminentemente respirabile se vengono ridotte senza addizione di carbone”. In questo caso la reazione è $2\text{HgO} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2$

In esperienze successive Lavoisier realizzò la reazione inversa vale a dire la calcinazione del mercurio all'aria. L'apparato non era diverso dal precedente ma stavolta nella storta si poneva all'inizio mercurio puro e la campana non era piena d'acqua bensì conteneva aria atmosferica. Modmodernamente potremo dire che l'ossigeno contenuto nell'aria reagiva col mercurio secondo la reazione $2\text{Hg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HgO}$ e nella campana il volume di aria diminuiva a seguito della scomparsa dell'ossigeno. Al termine della reazione nella campana restava una porzione di aria da lui definita *mofetta*, incapace di mantenere la combustione o di consentire la respirazione di esseri viventi ma tuttavia diversa dall'aria fissa (non reagiva con l'acqua di calce o le altre basi).

Concludeva da queste esperienze che l'aria atmosferica contiene due parti: l'aria eminentemente respirabile e la mofetta in un rapporto da lui stimato 1:6 (più tardi le due parti diverranno nella sua terminologia ossigeno e azoto).

La porzione eminentemente respirabile dell'aria fu oggetto di successive ricerche. Lavoisier stabilì che essa si combinava con tutti i metalli a formare le calci. Inoltre essa si combinava con lo zolfo, il fosforo, il carbone, a formare l'acido vetriolico (solforico), fosforico, cretoso (carbonico) (in termini moderni le corrispondenti anidridi). Generalizzò questa scoperta indicando che tale sostanza era il principio acidificante o per utilizzare una radice greca (ὄξύς in greco significa acido) il *principio ossigino* (da cui poi il nome di ossigeno al gas).

Da quanto detto si riescono comunque ad intravedere i principi normativi entro cui si muove la scienza lavoisieriana. La sua è una chimica combinatoria in cui una sostanza può scindersi in componenti più semplici o al contrario formarsi dall'unione di due o più reagenti. E' questa la strada che porta alla definizione lavoisieriana di elemento. Se una calce metallica, può con l'ausilio del calore decomorsi in un metallo e nell'ossigeno e se la massa della calce messa a reagire si ritrova al termine divisa nei due prodotti così ottenuti, la calce non può essere un elemento in quanto è sperimentalmente scomponibile in ossigeno+metallo. Se una calce reagendo con carbone fornisce metallo e aria fissa (anidride carbonica) vuol dire che il carbone ha portato via dalla calce l'ossigeno e che quindi l'anidride carbonica è formata da carbone + ossigeno e quindi non è un elemento. Se gli acidi (almeno alcuni di essi) sono ottenibili per addizione di ossigeno ad un non metallo come lo zolfo o il fosforo, gli acidi non sono elementi. Lavoisier può stabilire sperimentalmente quale sostanza non è un elemento (ciò che è scomponibile in parti il cui peso sommato dà quello della sostanza messa a reagire). Tutto ciò che appare sperimentalmente non scomponibile è un elemento "sino a prova contraria". Questo è alla base delle definizioni di elemento che ritroviamo codificate nel suo "*Trattato elementare di Chimica*" del 1789 (*Discours Préliminaire*, pp. XVI-XVIII):

«Qualcuno sarà sorpreso di non trovare in un trattato di base sulla chimica un capitolo sulle parti costitutive e elementari dei corpi; ma io desidero sottolineare qui che questa tendenza che abbiamo nel volere che tutti i corpi della natura siano composti di soli tre o quattro elementi è dovuta in realtà a un pregiudizio che ci viene in origine dai filosofi greci. L'ammissione di quattro elementi, che, per la varietà delle loro proporzioni, compongono tutti i corpi che conosciamo, è una pura ipotesi, immaginata molto prima che avessimo le prime nozioni di fisica e chimica sperimentali.

Non c'erano ancora fatti e si formarono sistemi; e ora che abbiamo raccolto dei fatti, sembra ancora che desideriamo respingerli quando non si adattano ai nostri pregiudizi; evidentemente il peso dell'autorità di questi padri della filosofia umana è ancora sentito, e sicuramente peserà ancora sulle generazioni future.

Una cosa davvero notevole è che, mentre insegna la dottrina dei quattro elementi, non esiste un chimico che, per la forza dei fatti, non sia stato portato ad ammettere un numero maggiore. Alcuni in passato hanno considerato lo zolfo e il sale come sostanze elementari che entrano nella combinazione di un gran numero di corpi, riconoscendo perciò l'esistenza di sei elementi invece di quattro. Becher ammise tre terre, e ritenne che dalla loro combinazione e dalla differenza di proporzioni risultasse la differenza che esisteva tra le sostanze metalliche. Stahl modificò questo sistema: tutti i chimici che gli succedettero si permisero di apportare altri cambiamenti, ma tutti si lasciarono condurre allo spirito del loro secolo, che si accontentò di asserzioni senza prove.

Tutto ciò che si può dire del numero e della natura degli elementi è limitato, a mio parere, a discussioni puramente metafisiche: sono problemi indeterminati che sono suscettibili di un'infinità di soluzioni. ma di cui è molto probabile che nessuno in particolare sia d'accordo con la natura.

Mi accontenterò quindi di dire che se, per nome di elementi, intendiamo le molecole semplici e indivisibili che compongono i corpi, è probabile che non li conosciamo: Invece se colleghiamo al nome di elementi o principi l'idea del termine ultimo a cui perviene l'analisi, tutte le sostanze che non abbiamo potuto ancora scomporre sono per noi elementi.

Non perché possiamo assicurare che questi corpi che consideriamo semplici non siano essi stessi composti di due o persino di un più gran numero di principi, ma perché questi principi non si separano mai o piuttosto perché non abbiamo alcun mezzo per separarli. Essi agiscono nei nostri confronti alla maniera dei corpi semplici e non dobbiamo supporli composti altro che al momento in cui l'esperienza e l'osservazione ci avranno fornito la prova che sono composti».

E' stato da alcuni osservato come definizioni in apparenza simili fossero apparse anche in autori precedenti, quali alcuni scienziati francesi del XVII e XVIII secolo (Lémery, Venel, Baumé). In realtà tali frasi restavano inserite per questi autori in un quadro teorico ancora di tipo aristotelico o alchemico. I principi "veri" della materia erano sempre l'Acqua, la Terra ecc.; le sostanze concrete a cui si arrivava con procedure analitiche erano solo dei gradini intermedi a cui si fermava almeno per il momento la capacità scompositiva della Chimica. In ogni caso le apparentemente analoghe definizioni di alcuni predecessori restarono sempre fini a sé stesse mentre quella lavoisieriana si tradusse coerentemente nella presentazione di una vera e propria tavola delle Sostanze Semplici, prima tabella degli Elementi mai apparsa su un trattato di Chimica.

	Noms nouveaux.	Noms anciens correspondans.
<i>Substances simples qui appartiennent aux trois règnes & qu'on peut regarder comme les élémens des corps.</i>	Lumière.....	Lumière. Chaleur. Principe de la chaleur.
	Calorique.....	Fluide igné. Feu. Matière du feu & de la chaleur.
	Oxygène.....	Air déphlogistiqué. Air empiréal. Air vital. Base de l'air vital.
	Azote.....	Gaz phlogistiqué. Mofete. Base de la mofete.
	Hydrogène.....	Gaz inflammable. Base du gaz inflammable.
	Soufre.....	Soufre.
	Phosphore.....	Phosphore.
	Carbone.....	Charbon pur.
	Radical muriatique.	Inconnu.
	Radical fluorique.	Inconnu.
Radical boracique..	Inconnu.	
<i>Substances simples non métalliques oxidables & acidifiables.</i>	Antimoine.....	Antimoine.
	Argent.....	Argent.
	Arsenic.....	Arsenic.
	Bismuth.....	Bismuth.
	Cobolt.....	Cobolt.
	Cuivre.....	Cuivre.
	Etain.....	Etain.
	Fer.....	Fer.
	Manganèse.....	Manganèse.
	Mercure.....	Mercure.
	Molybdène.....	Molybdène.
	Nickel.....	Nickel.
	Or.....	Or.
	Platine.....	Platine.
	Plomb.....	Plomb.
Tungstène.....	Tungstène.	
Zinc.....	Zinc.	
<i>Substances simples métalliques oxidables & acidifiables.</i>	Chaux.....	Terre calcaire, chaux.
	Magnésie.....	Magnésie, base du sel d'Epsom.
	Baryte.....	Barotè, terre pesante.
	Alumine.....	Argile, terre de l'alun, base de l'alun.
	Silice.....	Terre siliceuse, terre vitrifiable.
<i>Substances simples salifiables terreuses.</i>		

La Tavola delle sostanze semplici, pubblicata nel *Traité* del 1789 all'inizio della seconda parte, era corredata da alcune osservazioni dello stesso autore. Lavoisier esordiva ricordando i progressi della Chimica che è riuscita ad analizzare corpi precedentemente ritenuti indecomponibili.

Ad esempio gli acidi erano stati infine scissi (dallo stesso Lavoisier) in un principio acido unificante, l'ossigeno, ed un radicale particolare per ciascun acido. Questo poi, per gli acidi oleosi (organici) era a sua volta composto da carbonio ed idrogeno.

Dopo queste osservazioni, Lavoisier così proseguiva:

«La Chimica marcia dunque verso il suo scopo e verso la sua perfezione, dividendo, suddividendo e risuddividendo ancora e noi ignoriamo quale sarà la fine dei suoi successi. Non possiamo assicurare che ciò che noi consideriamo semplice oggi lo sia effettivamente: tutto ciò che possiamo dire è che quella sostanza è il termine attuale a cui arriva l'analisi chimica e che non possiamo decomporla oltre, allo stato attuale delle nostre conoscenze.

Si può presumere che le terre cesseranno ben presto di essere enumerate tra le sostanze semplici: esse sono le sole in questa classe che non presentano tendenza ad unirsi con l'ossigeno ed io sono portato a credere che questa indifferenza per l'ossigeno, se mi è permesso di servirmi di questa espressione, è dovuta al fatto che esse sono già sature. Le terre in questa maniera di vedere non sarebbero delle vere sostanze semplici ma degli ossidi metallici, ossigenati in un certo grado. Questo però non è che una congettura. Spero che il lettore vorrà non confondere ciò che fornisco come verità di fatto con ciò che è ancora allo stato di ipotesi».

Questa posizione di Lavoisier rispetto alle “cinque terre” (in termini moderni ossido di calcio, di magnesio, di bario, di alluminio, di silicio), coerente con la sua definizione operativa, non venne invece mantenuta nei confronti dei due alcali fissi (soda e potassa caustica). Egli considerò “evidentemente composte” queste due sostanze, malgrado che anche per loro una scomposizione non fosse stata all'epoca ancora effettuata. Qui probabilmente giocò un ruolo l'analogia tra i due alcali fissi e l'alcali volatile (l'ammoniaca) di cui la composizione in azoto e idrogeno era stata già evidenziata sperimentalmente. Ricordiamo che per ottenere allo stato elementare sodio, potassio, magnesio, calcio, alluminio, bario sarà necessario effettuare delle elettrolisi dei sali fusi, realizzate nei primi anni dell'800 grazie alla utilizzazione della pila di Volta.

Un'altra concessione all'impianto teorico da lui costruito Lavoisier la fece inserendo nella Tavola i radicali muriatico, fluorico, borico.

Sperimentalmente si conoscevano i corrispondenti acidi, da nessuno ancora decomposti. Poiché Lavoisier riteneva che tutti gli acidi fossero formati da ossigeno e da un radicale non metallico, nel caso dei tre acidi in questione egli inserì nella Tabella, i tre ipotetici ed ancora sconosciuti radicali. Ovviamente nel caso degli acidi muriatico e fluorico (vale a dire cloridrico e fluoridrico) la previsione che essi contenessero ossigeno si rivelò in seguito erronea. L'errore nasceva dal fatto che nella teoria lavoisieriana non erano previsti idracidi.

Concessione al passato può invece considerarsi il mantenimento degli imponderabili luce e calore (in pratica il vecchio fuoco aristotelico) all'interno di una lista concreta di elementi. Come è stato affermato (F. Dagognet ,“Tavole e linguaggi della Chimica”, Theoria, 1987, pag. 22): “Lavoisier il rivoluzionario non poté condurre fino in fondo il suo progetto di Tantalò”. Ma che si tratti solo delle ultime scorie del passato è dimostrato dal fatto che da allora in poi, tutti i manuali di Chimica non poterono non inserire una tavola delle sostanze semplici. In esse il disegno lavoisieriano fu portato coerentemente alle sue logiche conclusioni provocando in pochi anni la scomparsa della luce o di altri imponderabili dagli elenchi degli elementi chimici conosciuti.

Concludiamo questa lezione sulla chimica lavoisieriana citando il passo del *Traité* che viene solitamente considerato come l'enunciazione del principio di conservazione della massa

A.L. Lavoisier, *Traité élémentaire de Chimie*, 1789, pp. 100-101.

[Si parla della fermentazione alcolica] Questa operazione è una delle più straordinarie e straordinarie di tutto ciò che la chimica ci presenta e dobbiamo esaminare da dove proviene il gas acido carbonico, da dove proviene lo spirito infiammabile che si forma, e come un corpo dolce, un ossido vegetale, può così essere trasformato in due sostanze tanto diverse, una delle quali è combustibile, l'altra eminentemente incombustibile. Vediamo che, per arrivare alla soluzione di queste due domande, bisognava dapprima conoscere bene l'analisi e la natura dei corpi suscettibili di fermentazione e dei prodotti di fermentazione; poiché nulla è creato né nelle operazioni dell'arte né in quella della natura, e si può ipotizzare in linea di principio che in ogni operazione ci sia una quantità uguale di materia prima e dopo l'operazione. ; che la qualità e la quantità dei principi è la stessa, e che ci sono solo cambiamenti, modifiche. È su questo principio che si fonda tutta l'arte della sperimentazione in chimica: si è obbligati a supporre in tutti una vera uguaglianza in cui l'equazione tra i principi del corpo che si esaminano e quelli che si ritirano da l'analisi. Quindi, poiché il mosto d'uva dà gas acido carbonico e alcol, posso dire che
mosto d'uva = acido carbonico + alcool.