

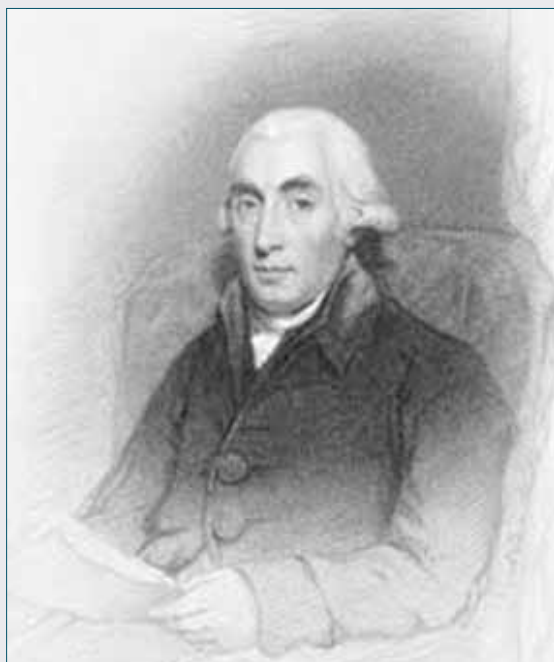


Fig. 1 - Joseph Black

Paolo Cardillo
pcardillo@alice.it

DANIEL RUTHERFORD E LA SCOPERTA DELL'AZOTO

Sebbene l'importante scoperta dell'azoto venga attribuita da molti storici della chimica a Daniel Rutherford, questo scienziato scozzese è rimasto quasi sconosciuto alla maggior parte dei chimici.

Una grande figura della chimica pneumatica e, in seguito, della termochimica [1] è stato Joseph Black (1728-1799) (Fig. 1), professore all'Università di Glasgow e poi all'Università di Edimburgo.

Fu un grande maestro, fondatore di una scuola che ebbe la sua influenza su Watt, Joule, Kelvin, Gibbs.

Il suo più noto contributo scientifico è raccolto nella sua tesi di laurea in medicina intitolata *Dissertatio medica inauguralis de humore acido a cibis orto et magnesia alba*, nella quale analizzava l'efficacia terapeutica della magnesia alba (carbonato di magnesio) nella cura dell'acidità dello stomaco e dei calcoli urinari.

Black aveva osservato diverse differenze chimiche tra la magnesia alba e la magnesia usta (la sostanza che si otteneva per calci-

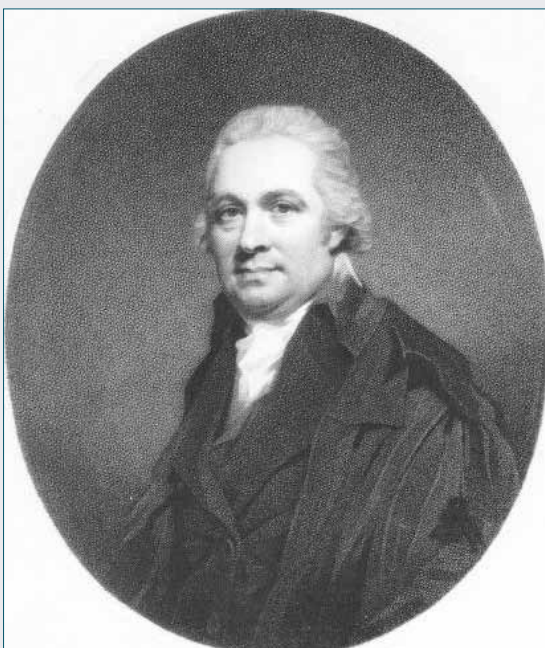


Fig. 2 - Daniel Rutherford

nazione della magnesia alba, in pratica ossido di magnesio) che lo indussero a proseguire le sue ricerche sulla natura degli alcali raccolte poi nella famosissima pubblicazione *Experiments upon magnesia alba, quicklime, and other alkaline substances* [2].

In questo lavoro, Black annunciava la scoperta di un'aria specifica (anidride carbonica) responsabile della causticità degli alcali. Black dimostrò che la magnesia alba, quando era riscaldata, sviluppava un gas e, conseguentemente, si trasformava in magnesia usta; il passaggio dalla magnesia alba a quella usta era quindi da attribuire solo alla perdita di un componente aeriforme che Black denominò *fixed air* (aria fissa).

Pur non avendo individuato la natura di questa aria fissa, Black riconobbe chia-



Fig. 3 - Walter Scott e il manifesto del film Ivanhoe, tratto dal suo celebre romanzo

ramente che si trattava di un'aria specifica, chimicamente distinta dall'aria atmosferica. I risultati delle esperienze di Black furono importanti per diverse ragioni. In primo luogo dimostravano la possibilità di ottenere anidride carbonica riscaldando un minerale, oltre che facendo bruciare della legna. In secondo luogo dimostrò che le sostanze gassose non venivano semplicemente emesse dai solidi e dai liquidi, ma potevano anche combinarsi con questi, determinando cambiamenti chimici. Inoltre, Black dimostrò che quando si lascia esposto all'aria l'ossido di calcio, esso si trasforma lentamente in carbonato di calcio, dalla qual cosa dedusse che l'aria contiene anidride carbonica che può combinarsi con altre sostanze in quantità determinabili mediante pesate; ottenne così, per la prima volta, una misura quantitativa di una combinazione chimica.

La scoperta di Black alterava completamente il pensiero dei chimici: un gas poteva combinarsi chimicamente con un solido (poteva essere "fissato" ad esso), per produrre un nuovo composto con proprietà diverse, invece di essere trattenuto da qualche forza fisica indefinita. Nello studiare le proprietà dell'aria fissa, Black scoprì che una candela accesa, immersa in questo gas, non bruciava più. Una candela accesa in un recipiente chiuso pieno di semplice aria ad un certo momento si spegneva, e l'aria rimasta non era più capace di alimentare una fiamma. Questo comportamento sembrava assolutamente ragionevole, dato che la candela, bruciando, aveva generato anidride carbonica. Ma quando si assorbiva, per mezzo di opportune soluzioni alcaline, l'anidride carbonica contenuta nell'aria racchiusa nel recipiente, una certa quantità d'aria restava inalterata. Quest'aria residua non poteva essere anidride carbonica, eppure non alimentava una fiamma.

Black affidò lo studio di questo problema a Daniel Rutherford (Fig. 2), uno dei suoi studenti. I risultati della ricerca costituiscono la sua tesi per la laurea in medicina.

Rutherford nacque a Edimburgo nel 1749, figlio di John, noto medico della città e fondatore della locale Medical School. Suo padre si sposò due volte: del primo matrimonio sopravvisse una figlia, Anne che sposò il padre di Walter Scott. Dal secondo matrimonio nacque Daniel che quindi era lo zio del famoso romanziere e poeta (Fig. 3)

Daniel studiò medicina, laureandosi nel 1772. Durante gli anni di studio frequentò i corsi di chimica di W. Cullen e di J. Black.

Dopo aver completato i suoi studi medici, viaggiò per tre anni in Inghilterra, Francia e Italia. Tornato a Edimburgo iniziò a svolgere la sua professione di medico, senza più interessarsi di problemi chimici.

Nel 1786 diventò professore di botanica all'Università di Edimburgo.

Durante gran parte della sua vita soffrì di gotta; morì nel 1819 a settant'anni [3-5].

Il titolo della sua tesi di laurea fu *Dissertatio Inauguralis de aere fixo dicto, aut mephitico* e fu pubblicata 17 anni dopo quella memorabile sull'aria fissa di Black (Fig. 4).

Nella sua tesi dottorale, tradotta in inglese da Crum Brown [6], Rutherford ha chiaramente distinto l'azoto dall'anidride carbonica.

La tesi iniziava con una rassegna delle ricerche di Black e Cavendish sull'aria fissa, quindi Rutherford descriveva i suoi esperimenti: mantenne un topolino in un volume limitato di aria finché la cavia morì.

Nell'aria rimasta fece poi bruciare una candela, finché questa si spense. Nel residuo fece poi ardere del fosforo, finché anche il fosforo cessò di bruciare.

Quindi l'aria venne fatta passare attraverso una soluzione alcalina (veniva assorbita l'anidride carbonica).

L'aria che rimaneva non alimentava la combustione, i topolini non potevano respirarla e le candele immerse in essa si spegnevano: "[...] dalla respirazione degli animali, l'aria buona e sana non solo diventa in parte mephitica ma subisce anche un'altra singolare variazione. Dopo che tutta l'aria mephitica è stata separata e rimossa da essa per mezzo della soda caustica, quella che rimane non diventa, in ogni caso, più

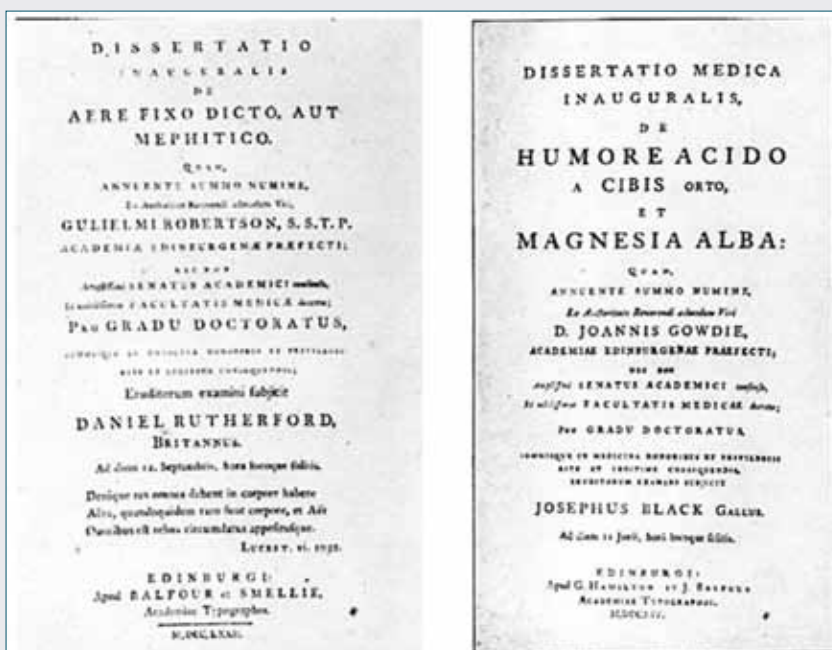


Fig. 4 - Frontespizio della tesi di Black e di Rutherford

FLASHBACK

PAGINE DI STORIA

sana; anche se non produce un precipitato in acqua alcalina, essa estingue sia la fiamma sia la vita. [...] Poiché gli effetti sono quasi gli stessi, quello che ho detto per la respirazione può essere ripetuto per la combustione.”

Dato che Rutherford, come il suo maestro Black e come Priestley, era sostenitore della teoria del flogisto, cercò di spiegare i risultati ottenuti in base a questa teoria.

La respirazione delle cavie e la combustione delle candele generavano flogisto che si mescolava all'aria, insieme all'anidride carbonica che si formava. In seguito, quando l'anidride carbonica veniva assorbita, l'aria che rimaneva conteneva ancora molto flogisto da renderla saturata e da non poterne assorbire dell'altro. Per questa ragione, gli oggetti immersi in essa non bruciavano più.

La tesi di Rutherford è il più antico resoconto pubblicato sull'esistenza dell'azoto che, sebbene incapace di sostenere la vita e la combustione, non doveva essere confuso con l'aria fissa di Black.

Non c'è quindi alcun dubbio sulla priorità di Rutherford nella data di pubblicazione della scoperta anche se, probabilmente, H. Cavendish aveva fatto questa distinzione un po' prima ma non aveva pubblicato i risultati. Tra le sue carte è stato ritrovato un lavoro (non datato) che lo stesso Cavendish affermava di aver “comunicato” al Dr. Priestley [7] e in cui aveva scritto: “Non sono certo di quello che il Dr. Priestley intende per aria mefitica, anche se da alcune circostanze ritengo che egli parli di quella che il Dr. Black ha chiamato aria fissa. Il significato naturale di aria mefitica è ogni aria che soffoca gli animali, ma in tutta probabilità ci sono molti tipi di arie che possiedono questa proprietà. Sono certo che ce ne sono almeno due, l'aria fissa e l'aria comune in cui sono state fatte bruciare delle candele o che è passata attraverso un fuoco. L'aria che è passata attraverso un fuoco di carbonella (charcoal) contiene una grande quantità di aria fissa, che è generata dalla carbonella, ma consiste principalmente di aria comune che ha subito un cambiamento nella sua natura a causa del fuoco. Dato che ho condotto un esperimento su questo soggetto che sembra contenere alcune nuove circostanze, qui lo descrivo. [...]”

Con la sua caratteristica precisione Cavendish descrive il gas che rimane come residuo dopo che tutta l'aria comune (ossigeno) è stata

consumata e dopo aver eliminato l'aria fissa (anidride carbonica) formata a seguito della combustione: “La gravità specifica di questa aria differisce molto poco da quella dell'aria comune, essendo un po' più leggera. Essa estingue la fiamma e rende l'aria comune inadatta alla combustione dei corpi, nello stesso modo dell'aria fissa, ma in grado minore...”

Anche i nomi di Priestley e Scheele sono spesso associati con la scoperta dell'azoto.

In un lavoro letto davanti alla Royal Society nel marzo 1772 (sei mesi prima della pubblicazione della tesi di Rutherford) ma pubblicato nel 1773, Priestley ha menzionato alcuni esperimenti del tipo di quelli di Rutherford senza tuttavia fornirne un'interpretazione [8]. Sebbene Rutherford abbia fatto riferimento, nella sua tesi, agli esperimenti di Priestley sugli effetti della vegetazione sull'atmosfera, evidentemente non conosceva le sperimentazioni sull'azoto. Le osservazioni di Scheele che l'aria consisteva di due gas (fire air, ossigeno e vitiated air, azoto) non sono state pubblicate fino al 1777.

Black, sulla scoperta dell'azoto, ha scritto quanto segue [9]: “Appena inferiore in importanza all'aria vitale è la «vitiated air» di Scheele che io ho menzionato in alcune occasioni, come quella porzione «mefitica» dell'aria atmosferica che rimane quando l'aria vitale è stata assorbita da una soluzione alcalina.

Io devo qui osservare, che questa porzione della nostra atmosfera è stata prima osservata nel 1772 dal mio collega Dr. Rutherford e da lui pubblicata nella sua dissertazione inaugurale. Egli ha allora scoperto che noi sbagliavamo nel supporre che tutta l'aria «mefitica» fosse l'aria fissa che io avevo scoperto.

Egli dice che dopo che questa è stata rimossa dalla soluzione alcalina, rimane una proporzione di aria molto grande che estingue la vita e la fiamma in un istante.

Subito dopo il Dr. Priestley ha incontrato questa aria nociva che ha prodotto con una varietà di esperimenti [...] In tutti questi casi, egli aveva ragione di ritenere che il flogisto avesse lasciato la sostanza sotto considerazione, si fosse combinato con l'aria, rendendola così «viziata». Così saturata con il flogisto, l'aria non ne può assorbire di più e quindi estingue la fiamma.”

Bibliografia

- [1] P. Cardillo, Affinità e Calore - Origini e sviluppo della termochimica, Stazione sperimentale per i Combustibili, San Donato Milanese, 2000.
- [2] J. Black, Experiments upon magnesia alba, quicklime, and other alkaline substances, Alembic Club Reprints N. 1, William F. Clay, Edinburgo, 1893.
- [3] A. Duncan, The Annual Biography and Obituary for the Year 1821, Vol. V, Longman, Londra, 1821, p. 138.
- [4] W. Ramsay, The Gases of the Atmosphere, 3^a Ed., MacMillan and Co., Londra, 1905.
- [5] M.E. Weeks, Discovery of Elements, 6^a Ed., J. Chem. Educ., 1956.
- [6] L. Dobbin, Daniel Rutherford's inaugural dissertation. Crum Brown's translation, J. Chem. Educ., 1935, **12**, 370.
- [7] V. Harcourt, Presidential address, Brit. Assoc. Reports, 1839, **9**, 3.
- [8] J. Priestley, Observations on different kinds of air, Phil. Trans., 1772, **62**, 147.
- [9] J. Black, Lectures on the Elements of Chemistry, Vol. I e II, Mundel & Son, Edimburgo, 1803.