

Eleonora Aquilini, Antonio Testoni e Roberto Zingales

Divisione Didattica della SCI

✉ ele.aquilini6@gmail.com; antonio.testoni55@gmail.com; robertozingales@outlook.it

La scoperta dell'ossigeno

La scoperta dell'ossigeno costituì una frattura netta nell'evoluzione della Chimica, perché modificò il paradigma che definiva la natura dell'atmosfera e degli aeriformi, e i meccanismi attraverso i quali avvengono differenti classi di reazioni. Chi fu il primo a *scoprirlo* non può essere stabilito su basi meramente temporali, ma richiede un esame accurato del modo con il quale ciascun ricercatore interpretò i risultati dei propri esperimenti, e dello *status* che attribuì a questa sostanza aeriforme.

In ogni caso, la scoperta si colloca nell'ambito della *chimica pneumatica*, cioè di quella serie di indagini sistematiche sulle proprietà chimiche degli aeriformi, che furono condotte lungo tutto il XVIII secolo e che hanno portato al loro riconoscimento come sostanze individuali ben caratterizzate. La maggior parte di queste indagini e delle interpretazioni dei risultati va inquadrato nello schema concettuale definito dalla cosiddetta *teoria del flogisto*, formulata da Johann Joachim Becher (1635 - 1682) nel 1667, e poi ripresa e consolidata, nei primi anni del secolo successivo, da Georg Ernst Stahl (1660 - 1734).

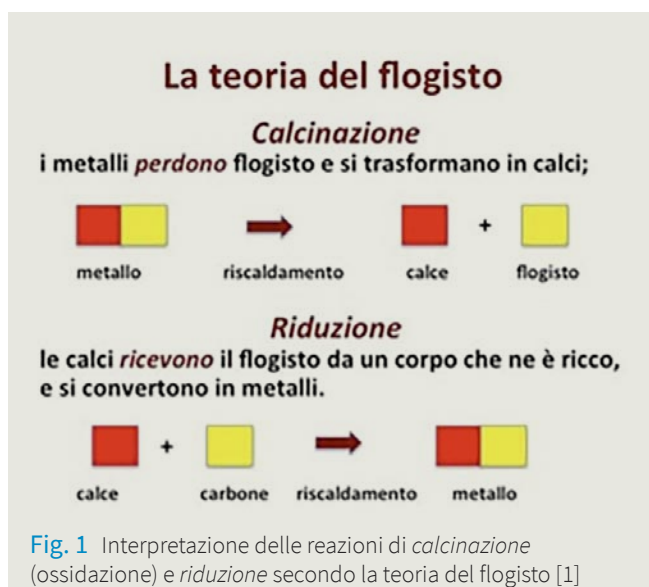
Per meglio comprendere l'ambito nel quale questa concezione strutturale della materia nacque e si sviluppò, occorre ricordare che, sulla scia della tradizione alchemica, l'indagine chimica era ancora, essenzialmente, qualitativa, e le reazioni erano viste come trasformazioni, nel corso delle quali variava l'aspetto esteriore delle sostanze (colore, lucentezza, consistenza). Fino alla metà del 1700, i chimici prestarono poca attenzione al loro aspetto quantitativo, disinteressandosi alle variazioni di parametri come la massa o il volume, ritenuti pertinenza della Fisica. Inoltre, la Filosofia Naturale settecentesca piuttosto che le modalità secondo le quali si verificavano i fenomeni, preferiva identificarne le cause, e stabilire la presenza o l'assenza dei *principi generali* che le determinavano, giustificando il comportamento delle sostanze nelle quali erano presenti.

In questo scenario, la teoria del flogisto costituì il primo tentativo di elaborare una spiegazione unitaria di molti fenomeni, chimici e non, al di là delle loro apparenti differenze: tra i principali, la combustione,

l'ossidazione dei metalli, la respirazione animale e la fermentazione vegetale, la cui intrinseca somiglianza era stata intuita da Jan Rey (1583 - 1645), Robert Hooke (1635 - 1703), John Mayow (1641 - 1679), già nel secolo precedente.

Gli alchimisti avevano sempre ritenuto che, riscaldate a un fuoco il violento, le sostanze si decomponessero nei loro *elementi* costituenti, spesso con perdita di qualche componente volatile, come sembrava dimostrare il moto verso l'alto di fiamme e fumo. Stahl identificò questo componente volatile con un principio elementare, il *flogisto*, che, come tale, non poteva essere isolato – e, infatti, non lo fu mai – ma solo rivelato dagli effetti che produceva. L'effetto principale era quello di rendere combustibili o ossidabili i corpi che lo contenevano, non combustibili, né ossidabili, quelli che non lo contenevano. Durante la combustione, la calcinazione o la respirazione, era ceduto dai corpi che, restandone privi, non erano più in grado di bruciare o calcinarsi.

I metalli erano ritenuti corpi composti, costituiti da due componenti elementari: uno comune a tutti, il flogisto, l'altro diverso per ogni metallo, pulverulento, privo di lucentezza, chiamato *calce*. Un energico riscaldamento causava la loro *calcinazione*, cioè una decomposizione a calci, nel corso della quale il flogisto si separava dai metalli, disperdendosi nell'atmosfera, che funzionava da recipiente inerte. Al contrario, riscaldate con corpi ricchi di flogisto (come carbone o grassi), le calci si combinavano con esso, riconvertendosi (*riducendosi*) a metalli. I processi di calcinazione e riduzione a metallo erano visti come un trasferimento di flogisto in direzioni opposte, a seguito del quale i corpi semplicemente si scomponevano o ricomponevano, come mostrato in figura 1 [1]. Per la prima volta, si cercava di spiegare tutte le reazioni chimiche con il trasferimento di una semplice sostanza elementare (il flogisto) da una sostanza che ne era ricca, capace di cederlo, a un'altra, che ne era più povera, capace di riceverlo [2]. Questo trasferimento non era in contrasto con le concezioni particellari sulla composizione della materia, sempre più diffuse, ma, a differenza delle



precedenti filosofie, aveva una solida base sperimentale, costituita dai risultati di numerose indagini, finalmente condotte con metodo scientifico. Nella sua semplicità, il sistema concepito da Stahl consentiva di guardare da un unico punto di vista una vasta classe di reazioni, apparentemente molto diverse tra di loro, coordinando e mostrando anche le somiglianze fondamentali tra i fenomeni chimici e quelli fisiologici.

Questa ipotesi sulla struttura dei metalli realizzava la sintesi tra l'esigenza di unità concettuale (un unico componente caratterizzante, comune a un'intera classe di sostanze) e l'evidenza delle diversità osservabili (una calce diversa che identificava ciascun metallo). Gli ambienti intellettuali, scientifici e non, accolsero con grande interesse, e persino con entusiasmo, la teoria del flogisto: nella prefazione alla seconda edizione della *Critica della Ragion Pura*, Kant affermò che una gran luce aveva illuminato i naturalisti, non solo grazie a Galilei e Torricelli, ma anche quando *Stahl trasformò dei metalli in calce, e questa di nuovo in metalli, con l'aggiunta o la sottrazione di qualcosa* [3].

Grazie alla sua semplicità, la teoria fu accettata dai chimici progressisti in tutta Europa: tra questi Priestley, Cavendish, Scheele, Richter, Marggraf, Black, Berthollet e, inizialmente, anche Lavoisier [4]. Sebbene il flogisto non fosse mai stato isolato, né la sua presenza rivelata, anche fugacemente, in qualche esperimento, la teoria semplicemente spiegava troppe cose per essere abbandonata, e regnò incontrastata, costituendo un vero e proprio *paradigma*, all'interno del quale furono inquadrati tutti gli esperimenti e interpretati i risultati sperimentali, e nel quale tutta la chimica pneumatica trovò piena accoglienza.

Sulla scia di Robert Boyle (1627 - 1691), l'aria era considerata un ricettacolo inerte nel quale potevano essere riversate differenti sostanze volatili, che la contaminavano in maniera diversa, variandone le proprietà, non la natura. Sintomatico, da questo punto di vista, è il titolo che Joseph Priestley (1733 - 1804) diede all'opera in sei volumi nella quale descrisse gli esperimenti da lui condotti, tra il 1770 e il 1776, sugli aeriformi: *Experiments and Observations on different kinds of Airs*. Il titolo rifletteva il paradigma all'interno del quale egli si muoveva, preferendo parlare di differenti *tipi* di aria, piuttosto che usare il nuovo termine specifico, *gas*, coniato da Jean Baptiste van Helmont (1577 - 1644) un secolo prima.

Questo ruolo consentiva a Priestley e agli altri flogististi di spiegare perché, in un recipiente chiuso, la combustione di una candela o la respirazione di una cavia si interrompevano in un tempo più o meno breve: il flogisto liberato in questi processi si riversava nell'aria, fino a saturarla, trasformandola in *aria flogisticata*. Essendone satura, essa non poteva accoglierne dell'altro, e questo impediva che proseguissero quei processi, come la combustione, la calcinazione, la respirazione, che ne avrebbero prodotto ancora. Al contrario, quando Priestley decompose l'ossido di mercurio in un bagno pneumatico e ne ottenne un'aria particolarmente buona da respirare, ritenne che la calce avesse assorbito tutto il flogisto, riducendosi a metallo, e lasciando nel recipiente dell'aria completamente *deflogisticata*, più respirabile dell'aria comune. Quest'ultima ipotesi era supportata anche da prove quantitative: Priestley aveva scoperto che l'ossido di azoto reagiva con la porzione respirabile dell'aria, causando una contrazione di volume, per cui poté dimostrare che l'ossido di azoto causava con l'aria deflogisticata (ossigeno) una contrazione di volume maggiore di quella causata con l'aria comune.

Sebbene Lavoisier ritenesse che la teoria del flogisto avesse rallentato il progresso della Chimica, è certo che essa stimolò lo studio dei gas e fornì, in definitiva, uno schema unificante, che contribuì a indirizzare la sperimentazione verso il conseguimento di importanti scoperte. Tra i ricercatori che ottennero i risultati più significativi, due contesero a Priestley il primato della *scoperta* dell'ossigeno: un farmacista svedese, Karl Wilhelm Scheele (1742 - 1786), e un appaltatore delle tasse parigino, Antoine Laurent Lavoisier (1743 - 1794).

Avendo osservato che, nel corso delle combustioni in un bagno idropneumatico, il volume dell'aria si contraeva, Scheele formulò l'ipotesi che l'aria comune fosse costituita da due componenti: uno era l'aria

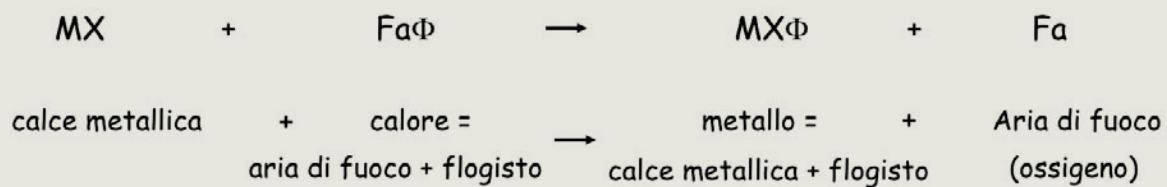


Fig. 2 Rappresentazione della decomposizione per riscaldamento degli ossidi metallici, secondo l'ipotesi di Scheele [5]

di fuoco, *fuerluft* (Fa), in grado di estrarre il flogisto dalle sostanze che lo contenevano, combinandosi con esso per dar luogo a un vero e proprio composto chimico, il calore senza peso. Eliminata l'aria di fuoco, nel recipiente rimaneva soltanto l'altra componente, l'aria viziata, che non interagiva con il flogisto, e nella quale le caviglie morivano.

Allo stesso modo, per riscaldamento, una calce metallica (MX), che era ritenuta una sostanza semplice, si combinava con il calore ($Fa\Phi$), estraendone il flogisto (Φ), formando con esso il metallo ($MX\Phi$) e liberando l'aria di fuoco, secondo lo schema di figura 2 [5].

Riscaldando diversi ossidi metallici (di mercurio, di piombo, di manganese), il carbonato di argento e il nitrato di potassio, ottenne l'aria di fuoco pura (ossigeno) e mostrò che essa favoriva la respirazione. Registrò sul suo quaderno di laboratorio i risultati di questi esperimenti tra il 1771 e il 1772, ma li pubblicò soltanto nel 1777, per cui perse la priorità della scoperta. Sebbene questa interpretazione della combustione si sviluppasse ancora in chiave flogistica, l'aver legato il flogisto in un composto con l'aria di fuoco costituì un notevole passo in avanti rispetto alla precedente concezione. Essa aveva una sua consistenza interna, ma è verosimile che Scheele non abbia colto appieno il significato della propria scoperta, anche perché interessato a elaborare una nuova teoria centrata sul ruolo del fuoco, piuttosto che allo studio dei gas [6], e alla determinazione dei loro rapporti ponderali.

L'indagine scientifica di Lavoisier fu invece caratterizzata da una scrupolosa e meticolosa attenzione al controllo delle condizioni sperimentali, lavorando su sistemi chiusi e misurando costantemente le variazioni di peso e di volume che le sostanze subivano nel corso delle reazioni. Piuttosto che i combustibili tradizionali a base di carbonio, bruciò del fosforo, entro un bagno pneumatico: si accorse che il sistema complessivo non variava di peso, ma che, nel corso della combustione, diminuiva il volume delle sostanze gassose, mentre aumentava il peso del fosforo. Quest'aumento dimostrava che il fosforo si era combinato con una sostanza che si trovava in fase gassosa, riducendone il volume.

Ritenne di poter estendere questo risultato e la sua interpretazione a tutte le combustioni e a tutte le calcinazioni. Se nel processo di formazione delle calce l'aria si combinava con i metalli era evidente che, durante la riduzione a metallo, essa poteva essere liberata. Per confermare questa intuizione, riscaldò il *litargirio* (ossido di piombo) sotto una campana di vetro immersa in un bagno d'acqua; osservò che la calce si convertiva in metallo, e, contemporaneamente, si liberava una *prodigiosa* quantità d'aria, che occupava un volume mille volte maggiore di quello del litargirio impiegato [7]. In definitiva, aveva identificato alcune reazioni alle quali partecipava una sostanza gassosa, sia liberandosi, che combinandosi con le sostanze solide. Tutto ciò era in evidente contrasto con il paradigma che attribuiva all'aria soltanto il ruolo di contenitore inerte e passivo.

La pratica sistematica di privilegiare la determinazione delle variazioni quantitative (di massa, di volume, di contenuto termico), rispetto a quelle qualitative, fornì a Lavoisier gli strumenti per colpire la teoria del flogisto nel suo punto debole, cioè nel non riuscire a spiegare in maniera convincente le variazioni di peso registrate durante le trasformazioni chimiche, e realizzare così una vera e propria rivoluzione, rovesciando di 180° l'approccio allo studio dei fenomeni chimici. Il cambio netto di paradigma è evidente: quella che per Priestley era aria alla quale era stato aggiunto qualcosa, *aria flogisticata*, per Lavoisier era aria che era stata *privata* della sua componente respirabile, e che, non essendo adatta alla vita, chiamò *azoto*. Ancora, quella che per Priestley era aria assolutamente priva di flogisto (*deflogisticata*), per Lavoisier era un componente dell'atmosfera che consentiva la respirazione, la combustione, l'ossidazione dei metalli. Poiché si combinava con carbonio, zolfo, fosforo dando i corrispondenti acidi carbonico, solforico, fosforico, propose di chiamarla *ossigeno*, cioè generatore di acidi.

Tuttavia, anziché limitarsi a rovesciare la prospettiva dalla quale guardare ai fenomeni di combustione, calcinazione, respirazione, Lavoisier si rese conto, e dimostrò, che l'*aria eminentemente respirabile* (ossigeno) possedeva tutti i requisiti che caratterizzavano

zavano un *corpo semplice* (elemento); si combinava con differenti sostanze, per dare composti chimici diversi: l'acqua con l'idrogeno, gli acidi con carbonio, zolfo, fosforo, azoto, le calci con tutti i metalli, mantenendo invariata, in tutte queste combinazioni, la propria identità, e, soprattutto, il proprio peso. A differenza degli altri, Lavoisier non cercò soltanto di identificare, isolare e caratterizzare questa sostanza aeriforme, ma la incorporò nel nuovo sistema che stava elaborando, per dare alla Chimica un nuovo assetto, che la elevasse al rango di Scienza.

In conclusione, l'attribuzione della priorità della scoperta dell'ossigeno richiede un attento esame del ruolo che ciascun ricercatore gli attribuì nelle differenti reazioni cui prende parte, dando maggiore peso alla correttezza dello schema interpretativo nel quale i diversi esperimenti sono stati inseriti. In altre parole, per una piena comprensione della natura elementare dell'ossigeno si dovette prima chiarire la natura dell'aria comune e dei gas che la costituiscono: molti di quelli che si contesero il primato della scoperta mantennero, riguardo alla natura delle sostanze aeriformi, una concezione, che poi si rivelò errata, perché si muovevano entro differenti paradigmi.

Allora, chi scoprì l'ossigeno? Scheele che l'isolò per primo, Priestley, che ne definì le proprietà, o Lavoisier che lo identificò come elemento e componente chimicamente attivo dell'aria [8]? In realtà, nessuno di loro attribuì all'ossigeno le proprietà che gli attribuiamo oggi e le loro deduzioni sulla sua natura differivano radicalmente, perché facevano riferimento a schemi teorici in netta contrapposizione tra di loro. Priestley cercò di interpretare tutti i fenomeni chimici nel quadro della teoria flogistica, Scheele aveva invece cercato di formulare una nuova teoria della combustione, nella quale il fuoco aveva un ruolo centrale, mentre Lavoisier aveva intuito che la Chimica poteva essere radicalmente riformata, se si fosse compresa correttamente la natura dei gas e il ruolo da essi svolto durante le reazioni chimiche [6].

La Chimica pneumatica, iniziata negando che l'aria fosse un elemento, terminò con la demolizione di un altro elemento concepito dalla filosofia greca, l'acqua. Non si può sopravvalutare il contributo che i chimici delle arie diedero allo sviluppo di questa scienza; la Chimica pneumatica giungerà a piena maturazione nel XIX secolo con le leggi di Gay-Lussac e il principio di Avogadro, che formeranno le basi della teoria atomica e della comprensione dei concetti di atomo e molecola. ■

Riferimenti

- [1] A. M. Maggio, R. Zingales, *Appunti di Storia della Chimica*, Aracne editrice, Roma, 2019, p. 132.
- [2] Y. Solov'ev, *L'evoluzione del pensiero chimico dal '600 ai giorni nostri*, E.S.T. Mondadori, Milano, 1976, p. 55.
- [3] F. Abbri, *L'atomo fino al XVIII secolo*, in *Molecole*, Tessere, CUEN, Napoli, 2001.
- [4] C. W. Beck, *J. Chem. Educ.*, 1960, **37**, 506 - 509.
- [5] J. R. Partington, *A Short History of Chemistry*, Dover Publications Inc., New York, 1989, p. 108.
- [6] M. Beretta, *Lavoisier, la rivoluzione chimica*, I grandi della Scienza n. 3, Le Scienze, Milano, 1998.
- [7] A. L. Lavoisier, *Nota sigillata del 1° Novembre 1772*, in *Memorie Scientifiche*, Ferdinando Abbri editore, Edizioni Theoria, Roma, 1986.
- [8] B. Bensaude-Vincent, I. Stengers, *A History of Chemistry*, Harvard University Press, Cambridge, 1996.