

Alcune pubblicazioni che descrivono il contributo di Stanislao Cannizzaro per la determinazione dei pesi atomici degli elementi

Avogadro, Cannizzaro e la «legge degli atomi»

Dalla legge degli atomi di Cannizzaro alle leggi della chimica classica

Avogadro non ha mai scritto H_2O né altre formule chimiche !

Il lavoro di Cannizzaro ad Alessandria (1851-1855): la chimica prima della legge degli atomi

La scoperta della reazione di dismutazione da aldeide benzoica ad alcol benzilico e benzoato di potassio

Densità dell'ozono e dello zolfo allo stato di vapore nel Sunto di Cannizzaro

GIULIANO MORETTI *

Avogadro, Cannizzaro e la «legge degli atomi»

Avogadro, Cannizzaro and the «law of atoms»

Summary – In this contribution Avogadro's hypothesis and the law of atoms proposed by Cannizzaro are presented as a new teaching approach to help our students to gain a better understanding of the laws of classical chemistry. We avoid the very common error to attribute to Avogadro the writing of the correct formula of water, and also suggest a possible explanation of Cannizzaro's hypothesis regarding the diatomic formula of molecular hydrogen.

Key words: Avogadro's hypothesis, Cannizzaro's method, law of atoms, molecular formula, molecular and atomic masses

Introduzione

È fortemente consigliato nell'insegnamento di alcune parti del programma di Chimica generale ed inorganica un approccio storico-epistemologico. Come più volte ricordato tale approccio facilita gli allievi verso una comprensione della logica della disciplina: gli ostacoli epistemologici nei quali si sono imbattuti gli scienziati possono risultare analoghi agli ostacoli cognitivi incontrati dagli studenti. Inoltre modelli ormai superati possono essere molto utili dal punto di vista didattico poiché essi aiutano ad evidenziare limiti che troveranno risposte nei modelli successivi.

Tali approfondimenti storici devono seguire comunque una prima spiegazione introduttiva dell'argomento. Infatti il discorso storico risulta utile e comprensibile solo se rivolto a chi già possiede una ragionevole padronanza dell'argomento scientifico di cui si vuole tracciare il percorso storico.

Per facilitare l'apprendimento della struttura atomico-molecolare della materia

* Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma, Piazzale A. Moro 5, 00185 Roma.
E-mail: giuliano.moretti@uniroma1.it

e delle leggi che governano gli aspetti quantitativi delle reazioni chimiche, è logico introdurre in sequenza: i) l'esistenza degli atomi (immagini della densità elettronica di atomi in molecole o solidi ottenute con un microscopio a effetto tunneling a scansione o mediante diffrazione di elettroni o di raggi X); ii) il concetto di mole: definizione delle grandezze fondamentali del sistema internazionale di unità di misura (SI); iii) la risoluzione di calcoli chimici relativi a reazioni chimiche, preferibilmente quelle realmente utilizzate nell'analisi chimica quantitativa, per proiettare sin dall'inizio nella mente degli studenti un'immagine positiva della chimica quale scienza fondamentale per il miglioramento della salute dell'uomo e delle sue condizioni di vita.

Questo è in effetti l'approccio seguito nell'ottimo manuale universitario *Principi di Chimica* di R.E. Dickerson, H.B. Gray e G.P. Haight (edizione originale 1979, edizione italiana a cura di C. Pedone e E. Benedetti, 1988, Grasso-Zanichelli, Bologna). Dopo un'introduzione sperimentale al concetto di atomo, alle principali reazioni chimiche ed ai calcoli di base della chimica (concetto di mole) si introduce al Cap. 6 («Esistono realmente gli atomi? Da Democrito a Dulong e Petit», pp. 186-210) un interessante resoconto storico dello sviluppo delle principali idee della chimica. Purtroppo alcuni argomenti, tra cui l'importante ipotesi di Avogadro, sono riportati secondo un metodo storico-epistemologico di scarsa validità didattica. (Vogliamo segnalare anche il Cap. 7, «La tabella periodica», pp. 211-228, interamente dedicato all'evoluzione storica della tabella periodica degli elementi). Tali ricostruzioni generano molta confusione e sono pericolose in quanto possono essere riprese da divulgatori scientifici molto affermati nel mondo letterario. Ad esempio, Oliver Sacks nella sua autobiografia chimica *Zio Tungsteno. Ricordi di un'infanzia chimica* (2001, Adelphi, Milano) afferma che Avogadro, come riportato in *Principi di Chimica*, utilizzando la legge dei volumi di Gay-Lussac determinò la corretta formula della molecola dell'acqua scrivendola H_2O e non HO come suggeriva Dalton sulla base della sua regola di semplicità [3].

In altri manuali argomenti di storia della chimica sono assenti, oppure sono presentati in modo superficiale e non corretto. Il concetto di atomo precede quello di molecola e viene introdotto soltanto attraverso i postulati della meccanica quantistica. Come esempio limite citiamo il diffuso manuale universitario italiano *Fondamenti di Chimica* di P. Silvestroni (X edizione 1996, 1999 CEA-Zanichelli, Bologna), per altri aspetti sicuramente un manuale di ottimo livello, in cui però il nome di Cannizzaro non compare neppure ...

In generale possiamo affermare che nei libri di testo si tende ad esporre la teoria e la sua storia secondo una trama logica svincolata dalla realtà dei fatti storici, quale si può cogliere una volta completata la sua costruzione. Come conseguenza accade allora che un giovane laureato in chimica non conosca la legge degli atomi di Cannizzaro o affermi che Avogadro determinò la formula della molecola dell'acqua scrivendola correttamente H_2O ... [A titolo di esempio recente si veda il Rif. 7]. La motivazione del presente contributo è chiara: vogliamo ricordare ai

nostri studenti di chimica che non conosciamo approfonditamente la nostra scienza se non ne conosciamo anche la storia. Cercheremo di riportare correttamente le idee di Avogadro e di Cannizzaro. In un seguente contributo dimostreremo la centralità di queste idee da cui si possono derivare tutte le leggi fondamentali della Chimica classica [9].

L'ipotesi di Avogadro

Molti studi recenti hanno messo in una luce corretta i diversi livelli particellari utilizzati da Avogadro per interpretare la legge dei volumi di Gay-Lussac [5].

Avogadro riconosce valida la legge dei volumi di Gay-Lussac e spiega il rapporto tra i volumi dei gas idrogeno ed ossigeno reagenti ed il volume d'acqua formato facendo l'ipotesi che volumi uguali di gas diversi misurati nelle stesse condizioni di pressione e temperatura contengono lo stesso numero di molecole.

Avogadro (1811) definisce, in un modo poco chiaro e diretto, i concetti di *molecole integranti*, *molecole costituenti* (delle molecole integranti) e *molecole elementari* [6]. Se facciamo riferimento alla sintesi dell'acqua da idrogeno ed ossigeno possiamo definire le molecole coinvolte con le seguenti formule le quali, crediamo, rispecchiano gli intendimenti di Avogadro:

a) *molecole integranti*: idrogeno (H_n), ossigeno (O_m) e acqua ($H_nO_{m/2}$);

b) *molecole costituenti*: idrogeno (H_n), ossigeno (O_m), essendo queste le molecole costituenti della molecola integrante acqua ($H_nO_{m/2}$);

c) *molecole elementari*: idrogeno (H_n), ossigeno ($O_{m/2}$).

Possiamo scrivere la reazione di sintesi dell'acqua (due volumi di idrogeno reagiscono con un volume di ossigeno per dare due volumi di vapor acqueo), in accordo con i risultati di Gay-Lussac e con le definizioni di Avogadro nel seguente modo:



Dopo l'aggregazione di idrogeno ed ossigeno la reazione porta alla formazione della molecola integrante dell'acqua. Poiché non erano noti i valori dei coefficienti m ed n , Avogadro non ha mai scritto la formula H_2O per rappresentare l'acqua. Secondo l'ipotesi di Avogadro la densità relativa dell'ossigeno rispetto all'idrogeno rappresenta anche il rapporto tra le masse delle due molecole integranti:

$$\text{densità } O_m / \text{densità } H_n = \text{massa } O_m / \text{massa } H_n \approx 15 \quad (2')$$

Per Avogadro la massa della molecola d'acqua, avendo scelto come unità di massa la massa dell'idrogeno (H_n), ha il seguente valore:

$$\text{massa } H_nO_{m/2} = [2 \cdot \text{massa } H_n + \text{massa } O_m] / 2 = 17/2 = 8.5 \quad (2'')$$

La composizione percentuale dell'acqua sarà quindi:

$$H\% = 1 \cdot 100 / 8,5 \approx 11,8$$

$$O\% = (15/2) \cdot 100/8,5 \approx 88,2 \quad (2'')$$

Valori molto prossimi a quelli oggi stabiliti con notevole precisione.

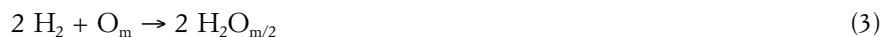
La «legge degli atomi» di Cannizzaro

La formula dell'acqua viene scritta HO oppure H₂O per altri 58 anni, generando così molta confusione, come risulta dalle contraddittorie tabelle delle masse atomiche pubblicate. Cannizzaro, nel *Sunto di un corso di filosofia chimica, fatto nella R. Università di Genova* pubblicato nel 1858 [4], ed ancora nel suo intervento al congresso internazionale di Karlsruhe (3-5 settembre 1860) introduce una chiara distinzione tra il concetto di molecola e quello di atomo. Secondo le stesse parole di Cannizzaro [1], il congresso di Karlsruhe era stato convocato con il preciso scopo di discutere i seguenti argomenti:

«Definizione delle nozioni chimiche importanti – come quelle che sono espresse dalle parole atomo, molecola, equivalente, atomico-basico. Esame della questione degli equivalenti e delle formule chimiche. Stabilimento d'una notazione o nomenclatura uniforme».

Come il primo congresso internazionale che si tenne a Parigi nel 1798 per discutere gli standard dei pesi e misure da adottare nei vari paesi europei, il convegno internazionale di Karlsruhe del 1860 intendeva stabilire un insieme di standard terminologici e scientifici relativi alla definizione dell'atomo e della molecola. Comunque, a differenza del congresso di Parigi, il congresso di Karlsruhe divenne per la natura dei temi trattati la vera sede della ricerca scientifica [2]. La disciplina chimica subì una svolta significativa, sollevando un dibattito sulla struttura della materia che si estese rapidamente in tutti i paesi europei.

Cannizzaro considera valida l'ipotesi di Avogadro, distingue chiaramente i concetti di molecola e atomo ed assume per l'idrogeno la formula diatomica H₂, cioè fissa il valore n = 2 nelle formule riportate nell'Eq. (2):



La densità dell'acqua e dell'ossigeno relative all'idrogeno, circa uguali rispettivamente a 9 e 16, danno come massa molecolare dell'acqua e dell'ossigeno (nella scala massa H = 1 unità di massa atomica) il valore massa H₂O_{m/2} = 18 (cioè 2 · 9) e massa O_m = 32 (cioè 2 · 16). Da ciò si deduce che m = 2, da cui le formule corrette H₂O ed O₂.

Appare quindi evidente come per tutte le sostanze di cui è misurabile la den-

sità gassosa si possa facilmente calcolare il valore della massa molecolare nella scala massa H = 1 uma. Da questi valori, e dalla composizione delle sostanze ottenuta dall'analisi chimica, Cannizzaro arrivò a stabilire attraverso la «legge degli atomi» valori corretti sia per le masse atomiche degli atomi costituenti le molecole sia per le formule molecolari.

Prima di tradurre in un linguaggio moderno il metodo di Cannizzaro per determinare le masse atomiche e le formule chimiche delle sostanze, riportiamo il brano del *Sunto* dove viene enunciata «la legge degli atomi» [Nuovo Cimento, Vol. 7, 1858, pp. 328-331 riportato anche nel Rif. 4]:

«... le varie quantità dello stesso elemento contenute in diverse molecole son tutte multiple intere di una medesima quantità, la quale, entrando sempre intera, deve a ragione chiamarsi atomo.

... La legge sopra enunciata, da me detta legge degli atomi, contiene in sé quella delle proporzioni multiple e quella dei rapporti semplici tra i volumi; il che dimostro ampiamente nella mia lezione».

Per illustrare la legge degli atomi prendiamo in esame diverse sostanze gassose o liquide facilmente vaporizzabili. Ci proponiamo di ottenere le masse atomiche degli atomi presenti nelle molecole e la formula molecolare. I dati sperimentali di partenza, riportati in Tab. 1, sono le densità delle sostanze relative all'idrogeno e la composizione qualitativa e quantitativa ottenute dall'analisi chimica.

Secondo la nostra esperienza, l'argomento non è affatto semplice da spiegare e lo studente del 1° anno potrà capirlo pienamente solo se si applicherà con grande impegno. Si noti anche che la quasi totalità dei manuali di Chimica generale ignorano la legge degli atomi di Cannizzaro e quindi la correlazione di tale legge con le altre leggi della Chimica classica. In effetti, uno degli obiettivi della presente comunicazione è quello di dimostrare che la legge degli atomi di Cannizzaro è la legge fondamentale della Chimica classica [vedi anche Rif. 9]. Proprio in virtù di questo, secondo noi, la legge degli atomi deve essere insegnata nel corso di Chimica generale del 1° anno dei corsi universitari, in special modo in quello rivolto ai chimici.

Al congresso di Karlsruhe Cannizzaro, oltre ad esporre le sue idee, rese disponibili ai congressisti l'estratto del *Sunto di un corso di filosofia chimica*, l'unica pubblicazione che in quel momento aveva una connessione diretta con i dibattiti che si erano aperti durante il convegno. Questa strategia risultò molto efficace poiché l'opuscolo – che in condizioni normali, sia per la lingua sia per la rivista dove era stato pubblicato, non avrebbe probabilmente attirato grande attenzione – suscitò un enorme interesse. Kekulé e Meyer affermarono di essere stati fortemente impressionati dalla ricchezza teorica dell'opera di Cannizzaro, trovando nell'opuscolo la dimostrazione delle tesi esposte al congresso [2].

Ora passiamo dal mondo macroscopico della sostanza (dati in Tab. 1) al mondo microscopico delle molecole e degli atomi. Applichiamo la legge degli atomi, e come primo passo determiniamo le masse molecolari delle sostanze ($M_j =$ g/molecola) rispetto alla massa atomica dell'idrogeno presa come riferimento ($m_H =$

Sostanza <i>j</i>	d_j/d_{H_2}	C %	H %	O %	Cl %	N %	S %	M_j
<i>idrogeno</i>	1.00	–	100	–	–	–	–	2.00
<i>metano</i>	8.02	74.87	25.13	–	–	–	–	16.0
<i>alcol metilico</i>	15.9	37.48	12.58	49.93	–	–	–	31.8
<i>alcol etilico</i>	22.9	52.11	13.13	34.73	–	–	–	45.8
<i>glicole etilenico</i>	30.8	38.70	9.74	51.55	–	–	–	61.6
<i>etere etilico</i>	36.8	64.82	13.60	21.59	–	–	–	73.6
<i>ossigeno</i>	15.9	–	–	100	–	–	–	31.8
<i>acqua</i>	9.01	–	11.19	88.81	–	–	–	18.0
<i>acqua ossigenata</i>	16.9	–	5.93	94.07	–	–	–	33.7
<i>cloro</i>	35.5	–	–	–	100	–	–	71.0
<i>cloruro di idrogeno</i>	18.2	–	2.76	–	97.24	–	–	36.4
<i>diclorometano</i>	42.5	14.14	2.37	–	83.49	–	–	85.0
<i>cloroformio</i>	59.7	10.06	0.84	–	89.09	–	–	119.4
<i>tetracloruro di carbonio</i>	76.9	7.81	–	–	92.19	–	–	153.8
<i>solfuro di idrogeno</i>	17.0	–	5.91	–	–	–	94.09	34.0
<i>ammoniacca</i>	8.51	–	17.76	–	–	82.24	–	17.0

Tab. 1. Sostanza analizzata (indice *j*-esimo), sua densità relativa rispetto all'idrogeno (d_j/d_{H_2}) e composizione atomica percentuale (per gli elementi indice *i*-esimo: $i = C, H, O, Cl, N, S$; $i \% \equiv p_{i_j} \% \equiv p_{i_j} \cdot 100$). La massa molecolare della sostanza (in uma o g/mol), riportata nell'ultima colonna, è stata calcolata utilizzando l'equazione $d_j/d_{H_2} = M_j/2$.

g /atomo di idrogeno). Secondo l'ipotesi di Avogadro, assumendo diatomica la molecola d'idrogeno (ipotesi di Cannizzaro), possiamo scrivere la densità relativa della sostanza *j*-esima rispetto all'idrogeno

$$d_j/d_{H_2} = M_j/2 \quad m_H = \frac{M_j}{2} \quad (4)$$

Riportiamo nell'ultima colonna della Tab. 1 le masse molecolari delle sostanze calcolate utilizzando l'Eq. (4) ponendo $M_j/m_H \equiv M_j$ (uma). Indicando con $m_i/m_H \equiv m_i$ le masse atomiche (uma) degli elementi *i*-esimi presenti nella molecola *j*-esima, le masse molecolari M_j si calcolano con la formula $M_j = \sum_i m_i v_{i_j}$, dove i coefficienti v_{i_j} rappresentano il numero di atomi *i*-esimi per molecola *j*-esima.

La composizione percentuale dell'elemento nella sostanza ($p_{i_j} \% = p_{i_j} \cdot 100$), ottenuta con l'analisi chimica operando su quantità macroscopiche di materia, è uguale a quella della singola molecola; possiamo quindi scrivere la seguente equa-

zione generale, che suggeriamo di definire come «l'equazione della legge degli atomi» di Cannizzaro

$$M_j \cdot p_{i/j} = m_i \cdot v_{i/j} \quad (5)$$

Utilizzando l'Eq. (4) possiamo scrivere

$$2 (dj/d_{H_2}) \cdot p_{i/j} = m_i \cdot v_{i/j} \quad (5')$$

Riportiamo in Tab. 2 i valori del prodotto $m_i \cdot v_{i/j}$ per gli elementi $i = C, H, O, Cl, N$ e S , presenti nelle sostanze j -esime ottenuti con i dati della Tab. 1. In accordo con la legge degli atomi, l'esame della Tab. 2 permette di definire le masse atomiche di C, O e Cl , e quindi di ottenere la formula molecolare delle sostanze esaminate, tranne ammoniacca e solfuro di idrogeno. **Le masse atomiche si ottengono dai**

<i>Sostanza</i> <i>j</i>	$m_C \cdot v_{C/j}$	$v_{H/j}$	$m_O \cdot v_{O/j}$	$m_{Cl} \cdot v_{Cl/j}$	$m_N \cdot v_{N/j}$	$m_S \cdot v_{S/j}$
<i>idrogeno: H₂</i>	—	2	—	—	—	—
<i>metano: CH₄</i>	12.0	4	—	—	—	—
<i>alcol metilico: CH₃OH</i>	12.0	4	16.0	—	—	—
<i>alcol etilico: C₂H₅OH</i>	24.0	6	16.0	—	—	—
<i>glicole etilenico: (CH₂)₂(OH)₂</i>	24.0	6	32.0	—	—	—
<i>etere etilico: (C₂H₅)₂O</i>	48.0	10	16.0	—	—	—
<i>ossigeno: O₂</i>	—	—	32.0	—	—	—
<i>acqua: H₂O</i>	—	2	16.0	—	—	—
<i>acqua ossigenata: H₂O₂</i>	—	2	32.0	—	—	—
<i>cloro: Cl₂</i>	—	—	—	71.0	—	—
<i>cloruro di idrogeno: HCl</i>	—	1	—	35.5	—	—
<i>diclorometano: CH₂Cl₂</i>	12.0	2	—	71.0	—	—
<i>cloroformio: CHCl₃</i>	12.0	1	—	107	—	—
<i>tetracloruro di carbonio: CCl₄</i>	12.0	—	—	142	—	—
<i>solfuro di idrogeno: H₂S</i>	—	2	—	—	—	32.1
<i>ammoniaca: NH₃</i>	—	3	—	—	14.0	—

Tab. 2. Sostanza analizzata e massa degli atomi presenti per molecola ottenuta con l'equazione della legge degli atomi: $M_j \cdot p_{i/j} = m_i \cdot v_{i/j}$. Dai valori minimi ($v_{i/j} = 1$) si ottengono le masse atomiche (in grassetto corsivo, in uma o g/mol), il numero di atomi per molecola, e le formule molecolari. (Per l'idrogeno abbiamo $m_H \equiv 1$ uma o $m_H \equiv 1$ g/mol.)

valori minimi della quantità $m_i \cdot v_{ij}$ assumendo per questi casi $v_{ij} = 1$. Esse risultano: $m_C = 12.0$ uma, $m_O = 16.0$ uma e $m_{Cl} = 35.5$ uma. Per l'idrogeno abbiamo fissato $m_H = 1$ uma ed il valore $m_H \cdot v_{Hj}$ fornisce direttamente il numero di atomi di idrogeno per molecola (v_{Hj}).

L'alcol etilico (C_2H_6O) ed il glicole etilenico ($C_2H_6O_2$) contengono 2 atomi di carbonio per molecola mentre l'etere etilico ($C_4H_{10}O$) ne contiene 4.

La molecola di ossigeno è diatomica, 2 atomi di ossigeno sono anche presenti nella molecola di acqua ossigenata (H_2O_2) e nel glicole etilenico.

La molecola del cloro è diatomica, 2 atomi di cloro sono anche presenti nel diclorometano (CH_2Cl_2), ce ne sono 3 nel cloroformio ($CHCl_3$) e 4 nel tetracloruro di carbonio (CCl_4).

Dall'esame della Tab. 2 risulta anche evidente che per determinare le masse atomiche di zolfo e azoto e stabilire le formule delle molecole contenenti tali elementi, abbiamo bisogno di un numero maggiore di dati sperimentali. Ovviamente risulterà che $m_N = 14.0$ uma con un atomo di azoto per molecola di ammoniaca, e $m_S = 32.1$ uma con un atomo di zolfo per molecola di solfuro di idrogeno.

La molecola di idrogeno diatomica (la mezza molecola di idrogeno come unità di massa atomica)

Un aspetto centrale della legge degli atomi che merita di essere approfondito riguarda l'assunzione di Cannizzaro relativa alla natura diatomica della molecola di idrogeno. Alcuni ritengono tale assunzione un colpo di genio [10], altri la conclusione logica delle esperienze condotte da Gay-Lussac sulla combinazione tra sostanze gassose [8].

Scrivere la formula H_2 per l'idrogeno molecolare è un punto focale della legge degli atomi di Cannizzaro. Abbiamo dimostrato che questo non è una conseguenza diretta dell'applicazione della legge dei volumi di Gay-Lussac e dell'ipotesi di Avogadro a reazioni chimiche quali la formazione di acqua da idrogeno e ossigeno o la formazione di cloruro di idrogeno da idrogeno e cloro.

Possiamo supporre che Cannizzaro abbia applicato la legge degli atomi e la regola di semplicità ai suoi dati riguardanti le sostanze contenenti idrogeno. Nel caso relativo all'analisi dell'idrogeno nella sostanza j -esima le Eq. (4) e (5) diventano rispettivamente le Eq. (6) e (7), dove con H_n abbiamo indicato la molecola di idrogeno, essendo n il numero di atomi di idrogeno per molecola ($v_{H/H_n} \equiv n$):

$$dj/d_{H_n} = \mathbf{M}_j / (v_{H/H_n} \cdot \mathbf{m}_H) = \frac{M_j}{v_{H/H_n}} \quad (6)$$

$$M_j \cdot p_{H/j} = v_{H/j} \quad (7)$$

Combinando le Eq. (6) e (7) possiamo scrivere

$$(dj/d_{H_n}) \cdot p_{H/j} = (v_{H/j} / v_{H/H_n}) \equiv v_{H_n/j} \quad (8)$$

Il rapporto $(v_{H/j} / v_{H/H_n}) \equiv v_{H_n/j}$ rappresenta il numero di volte che un'intera molecola di idrogeno è contenuta nella molecola j-esima.

Per Cannizzaro il numero più piccolo della quantità ottenuta sperimentalmente $(dj/d_{H_n}) \cdot p_{H/j} = v_{H/j}/v_{H/H_n} = 0.5$, relativo alle sostanze $j =$ cloruro di idrogeno e $j =$ cloroformio, corrisponde alla molecola contenente un atomo di idrogeno, cioè $v_{H/j} = 1$. Da questo deriva direttamente che $v_{H/H_n} = n = 2$.

Ora risulta evidente che si ottiene lo stesso rapporto $v_{H/HCl} / v_{H/H_n} = v_{H/CHCl_3} / v_{H/H_n} = 0.5$ anche se moltiplichiamo numeratore e denominatore per 2, per 3, per 4, ecc., cioè consideriamo molecole di idrogeno contenenti 4, 6, 8, ecc. atomi di idrogeno, e molecole di cloruro di idrogeno e cloroformio contenenti 2, 3, 4, ecc. atomi di idrogeno.

In effetti, la legge dei volumi di Gay-Lussac applicata alla sintesi di cloruro di idrogeno da idrogeno e cloro molecolari (1 volume di idrogeno + 1 volume di cloro = 2 volumi di cloruro di idrogeno)



elimina la possibilità di avere un numero dispari di atomi di cloro per molecola. È quindi ragionevole assumere che Cannizzaro si sia convinto della natura diatomica della molecola di idrogeno applicando alle sostanze contenenti idrogeno la legge degli atomi e la regola di semplicità. Quindi $v_{H/H_n} = 2$, invece di $v_{H/H_n} = 4, 8, 12$, ecc., ugualmente accettabili dal punto di vista matematico. (Se per assurdo fosse $v_{H/H_n} = 4$ le masse atomiche risulterebbero la metà del valore riportato poiché, seguendo Cannizzaro, come unità di massa atomica avremmo assunto $2 m_H$).

Notiamo, infine, che nel caso di sostanze solide e di liquidi alto bollenti, non facilmente vaporizzabili, Cannizzaro utilizza la «legge dei calorici specifici dei corpi semplici e dei composti» per confermare le masse atomiche di elementi pesanti ottenuti utilizzando la legge degli atomi, o stimare nuovi valori [Nuovo Cimento, Vol. 7, 1858, pp. 338-349 riportato anche nel Rif. 4]. La «capacità calorifica per atomo» allo stato solido (circa $6 \text{ cal} \cdot \text{g} \cdot \text{atomo}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ nella scala $m_H = 1$ uma) non cambia in prima approssimazione passando dall'elemento ai suoi composti. Indicando con c_j il «calorico specifico» dell'unità di massa della sostanza, possiamo scrivere la legge di Dulong e Petit con la seguente equazione:

$$c_j \cdot M_j / (\sum_i v_{i/j}) \approx 6 \quad (10)$$

con $M_j = \sum_i m_i v_{i/j} =$ massa molecolare della sostanza. Combinando la legge di Dulong e Petit con misure chimiche di massa equivalente (massa dell'elemento che

si combina con 1 g di idrogeno o con 8 g di ossigeno) è possibile ottenere masse atomiche abbastanza precise, essendo queste uguali o multiple della massa equivalente.

Vale la pena ricordare che nel *Sunto* la legge di Dulong e Petit pubblicata nel 1819 non viene espressamente menzionata. Come commentato da Cerruti [4] si tratta di un'assenza singolare se si tiene conto sia del ruolo che lo studio dei calori specifici dei solidi svolge nell'argomentazione di Cannizzaro sia dell'uso magistrale che egli fa dell'approccio storico-critico.

Conclusioni

Nel presente contributo abbiamo mostrato che, contrariamente a quanto riportato nei manuali di Chimica generale, le molecole idrogeno e acqua si dovrebbero scrivere H_n e $H_nO_{m/2}$ secondo Avogadro e H_2 e H_2O secondo Cannizzaro.

Le leggi della Chimica classica (delle proporzioni definite di Proust, delle proporzioni multiple di Dalton, delle proporzioni equivalenti di Richter ed altre importanti relazioni stechiometriche) derivano dalla fondamentale equazione della legge degli atomi di Cannizzaro, Eq. (5), come riportato in dettaglio in una seguente pubblicazione [9].

Per sperimentare l'efficacia di tali argomenti nel favorire una completa e profonda comprensione della Chimica classica il presente contributo sarà reso disponibile come materiale complementare al manuale utilizzato dagli studenti di Chimica generale ed inorganica del corso di laurea in Chimica della nostra università. Conoscere come si sono evoluti i concetti basilari della chimica ne rafforza l'immagine e contribuisce allo sviluppo di una più diffusa cultura scientifica nella nostra società.

Ringraziamenti

Si ringrazia Mauro Satta per una lettura critica del manoscritto.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Associazione italiana di chimica generale ed applicata, 1926 (A cura dell'). *S. Cannizzaro, Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita*. Tipografia Leonardo da Vinci, Roma. (<http://www.minerva.unito.it/Storia/Cannizzaro/CannizzaroIndice.htm>, ultimo accesso settembre 2009).
- [2] Beretta M., 2002. I Congressi. In: *Storia materiale della scienza*, Bruno Mondadori, Milano, 265-268.
- [3] Bernatowicz A.J., 1970. Dalton's Rule of Simplicity. *Journal of Chemical Education*, 47, 577-579.
- [4] Cerruti L., 1991. (A cura di). *S. Cannizzaro, Sunto di un corso di filosofia chimica (Nuovo Cimento Vol. 7, pp. 321-366, 1858)*, Commento e nota storica. Sallerio editore, Palermo.
- [5] Ciardi M., 1995. *L'atomo fantasma*. Leo S. Olschki, Firenze.
- [6] Ciardi M., 1995. *A. Avogadro, Saggi e memorie sulla teoria atomica (1811-1838)*. Giunti, Firenze.
- [7] Franceschin M., 2007. Da Democrito a Dalton: un percorso di 2000 anni per definire il concetto di atomo. *CnS-La Chimica nella Scuola*, Ottobre-Dicembre, 157-166.
- [8] Giannoccaro P., 2008. A proposito della lettera di Zingales riguardo al metodo di Cannizzaro. *CnS-La Chimica nella Scuola*, Gennaio-Marzo, 51-52.
- [9] Moretti G., 2010. *CnS-La Chimica nella Scuola*, sottoposto per la pubblicazione.
- [10] Zingales R., 2007. Riguardo al metodo di Cannizzaro, *CnS-La Chimica nella Scuola*, Ottobre-Dicembre, 173.

Dalla “legge degli atomi” di Cannizzaro alle leggi della chimica classica*

Giuliano Moretti

Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma, Piazzale A. Moro 5, 00185 Roma
(giuliano.moretti@uniroma1.it)

From Cannizzaro's law of atoms to the laws of classical chemistry . Summary

In this contribution Avogadro's hypothesis and the law of atoms proposed by Cannizzaro are presented as a new teaching approach to help our students to gain a better understanding of the laws of classical chemistry. We avoid the very common error to attribute to Avogadro the writing of the correct formula of water, and also suggest a possible explanation of Cannizzaro's hypothesis regarding the diatomic formula of molecular hydrogen. We show that Cannizzaro's method is at the heart of all the laws of classical chemistry and demonstrate this by means of an analytical expression of the law of atoms, to be quoted as the Cannizzaro's equation of the law of atoms. The laws of definite proportions (Proust), of multiple proportions (Dalton), of equivalent proportions (Richter), and other stoichiometric correlations, are all demonstrated by the Cannizzaro's law of atoms.

Riassunto

L'ipotesi di Avogadro e la legge degli atomi di Cannizzaro vengono presentate come un nuovo strumento didattico per insegnare le leggi della chimica classica. Viene messo in evidenza che Avogadro non riportò in nessuno scritto la formula corretta per la molecola d'acqua e si presenta un'ipotesi relativa all'assunzione da parte di Cannizzaro della natura diatomica per la molecola di idrogeno. L'espressione analitica della legge degli atomi di Cannizzaro, posta a fondamento della chimica classica, viene utilizzata per ricavare la legge delle proporzioni definite (Proust), la legge delle proporzioni multiple (Dalton), la legge delle proporzioni equivalenti (Richter) ed altre relazioni stechiometriche.

Introduzione

È fortemente consigliato nell'insegnamento di alcune parti del programma di Chimica generale ed inorganica un approccio storico-epistemologico. Come più volte ricordato tale approccio facilita gli allievi verso una comprensione della logica della disciplina: gli ostacoli epistemologici nei quali si sono imbattuti gli scienziati possono risultare analoghi agli ostacoli cognitivi incontrati dagli studenti. Inoltre modelli ormai superati possono essere molto utili dal punto di vista didattico poiché essi aiutano ad evidenziare limiti che troveranno risposte nei modelli successivi.

Tali approfondimenti storici devono seguire comunque una prima spiegazione introduttiva dell'argomento. Infatti il discorso storico risulta utile e comprensibile solo se rivolto a chi già possiede una ragionevole padronanza dell'argomento scientifico di cui si vuole tracciare il percorso storico.

Per facilitare l'apprendimento della struttura atomico-molecolare della materia e delle leggi che governano gli aspetti quantitativi delle reazioni chimiche, è logico introdurre in sequenza: i) l'esistenza degli atomi (immagini della densità elettronica di atomi in molecole o solidi ottenute con un microscopio a effetto tunneling a scansione o mediante diffrazione di elettroni o di raggi X); ii) il concetto di mole: definizione delle grandezze fondamentali del sistema internazionale di unità di misura (SI) ; iii) la risoluzione di calcoli chimici relativi a reazioni chimiche, preferibilmente quelle realmente utilizzate nell'analisi chimica quantitativa, per proiettare sin dall'inizio nella mente degli studenti un'immagine positiva della chimica quale scienza fondamentale per il miglioramento della salute dell'uomo e delle sue condizioni di vita.

Questo è in effetti l'approccio seguito nell'ottimo manuale universitario *Principi di Chimica* di R.E. Dickerson, H.B. Gray e G.P. Haight (edizione originale 1979, edizione italiana a cura di C. Pedone e E. Benedetti, 1988, Grasso-Zanichelli, Bologna). Dopo un'introduzione sperimentale al concetto di atomo, alle principali reazioni chimiche ed ai calcoli di base della chimica (concetto di mole) si introduce al Cap.6 (“Esistono realmente gli atomi? Da Democrito a Dulong e Petit”, pp.186-210) un interessante resoconto storico dello sviluppo delle principali idee della chimica. Purtroppo alcuni argomenti, tra cui l'importante ipotesi di Avogadro, sono riportati secondo un metodo storico-epistemologico di scarsa validità didattica. (Vogliamo segnalare anche il Cap.7, “La tabella periodica”, pp.211-228, interamente dedicato all'evoluzione storica della tabella periodica degli elementi.) Tali ricostruzioni generano molta confusione e sono pericolose in quanto possono essere riprese da divulgatori scientifici molto affermati nel mondo

* Una parte del presente contributo dal titolo *Avogadro, Cannizzaro e la “legge degli atomi”* è stata presentata al “XIII Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica” svoltosi a Roma dal 23 al 26 Settembre 2009 presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma “La Sapienza”.

Dalla “legge degli atomi” alle leggi della chimica classica

letterario. Ad esempio, Oliver Sacks nella sua autobiografia chimica *Zio Tungsteno. Ricordi di un'infanzia chimica* (2001, Adelphi, Milano) afferma che Avogadro, come riportato in *Principi di Chimica*, utilizzando la legge dei volumi di Gay-Lussac determinò la corretta formula della molecola dell'acqua scrivendola H_2O e non HO come suggeriva Dalton sulla base della sua regola di semplicità.

In altri manuali argomenti di storia della chimica sono assenti, oppure sono presentati in modo superficiale e non corretto. Il concetto di atomo precede quello di molecola e viene introdotto soltanto attraverso i postulati della meccanica quantistica. Come esempio limite citiamo il diffuso manuale universitario italiano *Fondamenti di Chimica* di P. Silvestroni (X edizione 1996, 1999 CEA-Zanichelli, Bologna), per altri aspetti sicuramente un manuale di ottimo livello, in cui però il nome di Cannizzaro non compare neppure ...

In generale possiamo affermare che nei libri di testo si tende ad esporre la teoria e la sua storia secondo una trama logica svincolata dalla realtà dei fatti storici, quale si può cogliere una volta completata la sua costruzione. Come conseguenza accade allora che un giovane laureato in chimica non conosca la legge degli atomi di Cannizzaro o affermi che Avogadro determinò la formula della molecola dell'acqua scrivendola correttamente H_2O ... [A titolo di esempio recente si veda il Rif.1]. La motivazione del presente contributo è chiara: vogliamo ricordare ai nostri studenti di chimica che non conosciamo approfonditamente la nostra scienza se non ne conosciamo anche la storia. Cercheremo di riportare correttamente le idee di Avogadro e di Cannizzaro, e di dimostrare la centralità di queste idee da cui si possono derivare tutte le leggi fondamentali della Chimica classica.

La regola di semplicità di Dalton

Dalton cerca di determinare le masse atomiche degli elementi partendo dai dati sperimentali relativi alla composizione delle sostanze. Questi dati forniscono i rapporti di combinazione, cioè i grammi di elemento che si combinano con “1 grammo di idrogeno e 6 grammi di ossigeno”. Dalton nel 1802 ritiene che l'unico composto contenente solo idrogeno e ossigeno, certamente conosciuto, è l'acqua e utilizza i seguenti dati analitici che ne descrivono la composizione:

$O\% = 85$ e $H\% = 15$. Egli assume per la molecola la formula binaria, la più semplice, e calcola la massa dell'atomo di ossigeno rispetto a quella dell'atomo d'idrogeno: $85/15 \approx 6$ (la massa dell'idrogeno rappresenta l'unità di massa atomica). È probabile che l'acqua sia stata la prima sostanza a cui Dalton abbia applicato la sua regola di semplicità [2]. La regola di semplicità è essenzialmente un insieme di regole per determinare la formula molecolare minima. Tale regola fu così enunciata da Dalton [2]:

<< Se ci sono due elementi, A e B, che possono formare uno o più composti, essi si combineranno secondo il seguente schema, iniziando con il più semplice:

in particolare,

1 atomo di A + 1 atomo di B = 1 atomo (= molecola) di C, binario

2 atomi di A + 1 atomo di B = 1 atomo di D, ternario

1 atomo di A + 2 atomi di B = 1 atomo di E, ternario

1 atomo di A + 3 atomi di B = 1 atomo F, quaternario

3 atomi di A + 1 atomo di B = 1 atomo G, quaternario

...

Le seguenti regole generali si possono adottare come guida in ricerche relative alla sintesi chimica.

1. Quando è nota solo una combinazione dei due elementi, si deve presumere che il composto sia binario, a meno di diverse evidenze per il contrario.
2. Se si osservano due combinazioni si deve presumere l'esistenza di un composto binario e di uno ternario.
3. Se si osservano tre combinazioni si deve presumere l'esistenza di un composto binario e di due ternari.
4. Se si osservano quattro combinazioni si deve presumere l'esistenza di un composto binario, due ternari e uno quaternario.
5. Un composto binario dovrebbe sempre avere una densità maggiore del semplice miscuglio dei suoi due elementi costitutivi.
6. Un composto ternario dovrebbe sempre avere una densità maggiore del semplice miscuglio di un composto binario ed un elemento da cui esso potrebbe essere costituito.
7. Le regole esposte sopra e le relative osservazioni si applicano egualmente se reagiscono due corpi composti, come C e D, D e E, ecc.>>

Dalton scrive quindi la formula dell'acqua HO (usando simboli moderni, non i suoi)



La massa molecolare dell'acqua rispetto a quella dell'idrogeno risulta uguale a 7 (6 + 1). È stato già riportato che effettivamente la regola di semplicità di Dalton è operativa solo nel caso si debba determinare la formula minima di composti binari, cioè quando due elementi formano un'unica sostanza [2]. Quando più combinazioni sono possibili non siamo in grado di decidere in maniera univoca la formula minima partendo dalla composizione chimica. Dopo aver introdotto la legge degli atomi di Cannizzaro dimostreremo che la legge delle proporzioni multiple che emerge dalla regola di semplicità non è applicabile operativamente.

L'ipotesi di Avogadro

Molti studi recenti hanno messo in una luce corretta i diversi livelli particellari utilizzati da Avogadro per interpretare la legge dei volumi di Gay-Lussac [3].

Avogadro riconosce valida la legge dei volumi di Gay-Lussac e spiega il rapporto tra i volumi dei gas idrogeno ed ossigeno reagenti ed il volume d'acqua formato (nelle stesse condizioni di pressione e temperatura) facendo l'ipotesi che volumi uguali di gas diversi misurati nelle stesse condizioni di pressione e temperatura contengono lo stesso numero di molecole.

Avogadro (1811) definisce, in un modo poco chiaro e diretto, i concetti di *molecole integranti*, *molecole costituenti* (delle molecole integranti) e *molecole elementari* [4]. Se facciamo riferimento alla sintesi dell'acqua da idrogeno ed ossigeno possiamo definire le molecole coinvolte con le seguenti formule le quali, crediamo, rispecchiano gli intendimenti di Avogadro :

- a) *molecole integranti* : idrogeno (H_n), ossigeno (O_m) e acqua ($H_n O_{m/2}$);
- b) *molecole costituenti* : idrogeno (H_n), ossigeno (O_m), essendo queste le molecole costituenti della molecola integrante acqua ($H_n O_{m/2}$);
- c) *molecole elementari* : idrogeno (H_n), ossigeno ($O_{m/2}$)

Possiamo scrivere la reazione di sintesi dell'acqua (due volumi di idrogeno reagiscono con un volume di ossigeno per dare due volumi di vapor acqueo), in accordo con i risultati di Gay-Lussac e con le definizioni di Avogadro nel seguente modo:



Dopo l'aggregazione di idrogeno ed ossigeno la reazione porta alla formazione della molecola integrante dell'acqua. Poiché non erano noti i valori dei coefficienti m ed n, Avogadro non ha mai scritto la formula H_2O per rappresentare l'acqua. Secondo l'ipotesi di Avogadro la densità relativa dell'ossigeno rispetto all'idrogeno rappresenta anche il rapporto tra le masse delle due molecole integranti:

$$\text{densità } O_m / \text{densità } H_n = \text{massa } O_m / \text{massa } H_n \approx 15 \quad (2')$$

Per Avogadro la massa della molecola d'acqua, avendo scelto come unità di massa la massa dell'idrogeno (H_n), ha il seguente valore:

$$\text{massa } H_n O_{m/2} = [2 \cdot \text{massa } H_n + \text{massa } O_m] / 2 = 17/2 = 8.5 \quad (2'')$$

La composizione percentuale dell'acqua sarà quindi:

$$\begin{aligned} H\% &= 1 \cdot 100 / 8.5 \approx 11.8 \\ O\% &= (15/2) \cdot 100 / 8.5 \approx 88.2 \end{aligned} \quad (2''')$$

Valori molto prossimi a quelli oggi stabiliti con notevole precisione.

(In **Appendice 1** si riportano altre note informative sull'ipotesi di Avogadro.)

La "legge degli atomi" di Cannizzaro

La formula dell'acqua viene scritta HO oppure H_2O per altri 58 anni, generando così molta confusione, come risulta dalle contraddittorie tabelle delle masse atomiche pubblicate. Cannizzaro, nel *Sunto di un corso di filosofia chimica, fatto nella R. Università di Genova* pubblicato nel 1858 [5], ed ancora nel suo intervento al congresso internazionale di Karlsruhe (3-5 settembre 1860) introduce una chiara distinzione tra il concetto di molecola e quello di atomo. Secondo le stesse parole di Cannizzaro [6], il congresso di Karlsruhe era stato convocato con il preciso scopo di discutere i seguenti argomenti:

"Definizione delle nozioni chimiche importanti - come quelle che sono espresse dalle parole atomo, molecola, equivalente, atomico-basico. Esame della questione degli equivalenti e delle formule chimiche. Stabilimento d'una notazione o nomenclatura uniforme."

Dalla “legge degli atomi” alle leggi della chimica classica

Come il primo congresso internazionale che si tenne a Parigi nel 1798 per discutere gli standard dei pesi e misure da adottare nei vari paesi europei, il convegno internazionale di Karlsruhe del 1860 intendeva stabilire un insieme di standard terminologici e scientifici relativi alla definizione dell'atomo e della molecola. Comunque, a differenza del congresso di Parigi, il congresso di Karlsruhe divenne per la natura dei temi trattati la vera sede della ricerca scientifica [7]. La disciplina chimica subì una svolta significativa, sollevando un dibattito sulla struttura della materia che si estese rapidamente in tutti i paesi europei.

Cannizzaro considera valida l'ipotesi di Avogadro, distingue chiaramente i concetti di molecola e atomo ed assume per l'idrogeno la formula diatomica H_2 , cioè fissa il valore $n=2$ nelle formule riportate nell'Eq.(2) :



La densità dell'acqua e dell'ossigeno relative all'idrogeno, circa uguali rispettivamente a 9 e 16, danno come massa molecolare dell'acqua e dell'ossigeno (nella scala massa $H = 1$ unità di massa atomica) il valore massa $H_2O_{m/2} = 18$ (cioè $2 \cdot 9$) e massa $O_m = 32$ (cioè $2 \cdot 16$). Da ciò si deduce che $m = 2$, da cui le formule corrette H_2O ed O_2 .

Appare quindi evidente come per tutte le sostanze di cui è misurabile la densità gassosa si possa facilmente calcolare il valore della massa molecolare nella scala massa $H = 1$ uma. Da questi valori, e dalla composizione delle sostanze ottenuta dall'analisi chimica, Cannizzaro arrivò a stabilire attraverso la “legge degli atomi” valori corretti sia per le masse atomiche degli atomi costituenti le molecole sia per le formule molecolari.

Prima di tradurre in un linguaggio moderno il metodo di Cannizzaro per determinare le masse atomiche e le formule chimiche delle sostanze, riportiamo il brano del *Sunto* dove viene enunciata “la legge degli atomi” [Nuovo Cimento, Vol.7, 1858, pp.328-331 riportato anche nel Rif.5]:

“... le varie quantità dello stesso elemento contenute in diverse molecole son tutte multiple intere di una medesima quantità, la quale, entrando sempre intera, deve a ragione chiamarsi atomo.

... La legge sopra enunciata, da me detta legge degli atomi, contiene in sé quella delle proporzioni multiple e quella dei rapporti semplici tra i volumi; il che dimostro ampiamente nella mia lezione.”

Per illustrare la legge degli atomi prendiamo in esame diverse sostanze gassose o liquide facilmente vaporizzabili. Ci proponiamo di ottenere le masse atomiche degli atomi presenti nella molecola e la formula molecolare. I dati sperimentali di partenza, riportati in Tab.1, sono le densità delle sostanze relative all'idrogeno e la composizione qualitativa e quantitativa ottenute dall'analisi chimica.

Tab. 1. Sostanza analizzata (indice *j*-esimo), sua densità relativa rispetto all'idrogeno (d_j/d_{H_2}) e composizione atomica percentuale (per gli elementi indice *i*-esimo : $i = C, H, O, Cl, N, S$; $i \% = p_{ij} \% = p_{ij} \cdot 100$).

Sostanza <i>j</i>	d_j/d_H	C %	H %	O %	Cl %	N %	S %
idrogeno	1.00	-	100	-	-	-	-
metano	8.02	74.87	25.13	-	-	-	-
alcol metilico	15.9	37.48	12.58	49.93	-	-	-
alcol etilico	22.9	52.11	13.13	34.73	-	-	-
glicole etilico	30.8	38.70	9.74	51.55	-	-	-
etere etilico	36.8	64.82	13.60	21.59	-	-	-
ossigeno	15.9	-	-	100	-	-	-
acqua	9.01	-	11.19	88.81	-	-	-
acqua ossigenata	16.9	-	5.93	94.07	-	-	-
cloro	35.5	-	-	-	100	-	-
cloruro di idrogeno	18.2	-	2.76	-	97.24	-	-
diclorometano	42.5	14.14	2.37	-	83.49	-	-
cloroformio	59.7	10.06	0.84	-	89.09	-	-
tetracloruro di carbonio	76.9	7.81	-	-	92.19	-	-
solfo di idrogeno	17.0	-	5.91	-	-	-	94.09
ammoniaca	8.51	-	17.76	-	-	82.24	-

Secondo la nostra esperienza, l'argomento non è affatto semplice da spiegare e lo studente del 1° anno potrà capirlo pienamente solo se si applicherà con impegno. Si noti anche che la quasi totalità dei manuali di Chimica generale ignorano la legge degli atomi di Cannizzaro e quindi la correlazione di tale legge con le altre leggi della Chimica classica. In effetti, uno degli obiettivi della presente comunicazione è quello di dimostrare che la legge degli atomi di Cannizzaro è la legge fondamentale della Chimica classica. Proprio in virtù di questo, secondo noi, la legge degli atomi deve essere insegnata nel corso di Chimica generale del 1° anno dei corsi universitari, in special modo in quello rivolto ai chimici.

Al congresso di Karlsruhe Cannizzaro, oltre ad esporre le sue idee, rese disponibili ai congressisti l'estratto del Sunto di un corso di filosofia chimica, l'unica pubblicazione che in quel momento aveva una connessione diretta con i dibattiti che si erano aperti durante il convegno. Questa strategia risultò molto efficace poiché l'opuscolo - che in condizioni normali, sia per la lingua sia per la rivista dove era stato pubblicato, non avrebbe probabilmente attirato grande attenzione - suscitò un enorme interesse. Kekulé e Meyer affermarono di essere stati fortemente impressionati dalla ricchezza teorica dell'opera di Cannizzaro, trovando nell'opuscolo la dimostrazione delle ipotesi esposte al congresso [7].

Ora passiamo dal mondo macroscopico della sostanza (dati in Tab.1) al mondo microscopico delle molecole e degli atomi. Applichiamo la legge degli atomi, e come primo passo determiniamo le masse molecolari delle sostanze ($M_j = g$ /molecola) rispetto alla massa atomica dell'idrogeno presa come riferimento ($m_H = g$ /atomo di idrogeno). Secondo l'ipotesi di Avogadro, assumendo diatomica la molecola d'idrogeno (ipotesi di Cannizzaro), possiamo scrivere la densità relativa della sostanza j-esima rispetto all'idrogeno

$$d_j/d_{H_2} = M_j / 2 m_H = M_j / 2 \quad (4)$$

Riportiamo in Tab.2 le masse molecolari delle sostanze calcolate utilizzando l'Eq.(4) ($M_j / m_H = M_j$ (uma)). Indicando con $m_i / m_H = m_i$ le masse atomiche (uma) degli elementi i-esimi presenti nella molecola j-esima, le masse molecolari M_j si calcolano con la formula $M_j = \sum_i m_i v_{ij}$, dove i coefficienti v_{ij} rappresentano il numero di atomi i-esimi per molecola j-esima.

Tab. 2. Sostanza analizzata, densità relativa rispetto all'idrogeno e massa molecolare (molare) in uma (g/mol) calcolata utilizzando l'equazione $d_j/d_{H_2} = M_j / 2$.

Sostanza <i>j</i>	d_j/d_H	M_j
<i>idrogeno</i>	1.00	2.00
<i>metano</i>	8.02	16.0
<i>alcol metilico</i>	15.9	31.8
<i>alcol etilico</i>	22.9	45.8
<i>glicole etilenico</i>	30.8	61.6
<i>etere etilico</i>	36.8	73.6
<i>ossigeno</i>	15.9	31.8
<i>acqua</i>	9.01	18.0
<i>acqua ossigenata</i>	16.9	33.7
<i>cloro</i>	35.5	71.0
<i>cloruro di idrogeno</i>	18.2	36.4
<i>diclorometano</i>	42.5	85.0
<i>clorofornio</i>	59.7	119.4
<i>tetracloruro di carbonio</i>	76.9	153.8
<i>solfuro di idrogeno</i>	17.0	34.0
<i>ammoniaca</i>	8.51	17.0

Dalla “legge degli atomi” alle leggi della chimica classica

La composizione percentuale dell'elemento nella sostanza ($p_{i/j} \% = p_{i/j} \cdot 100$), ottenuta con l'analisi chimica operando su quantità macroscopiche di materia, è uguale a quella della singola molecola; possiamo quindi scrivere la seguente equazione generale, che suggeriamo di definire come “l'equazione della legge degli atomi” di Cannizzaro

$$M_j \cdot p_{i/j} = m_i \cdot v_{i/j} \quad (5)$$

Utilizzando l'Eq.(4) possiamo scrivere

$$2 (dj/d_{H_2}) \cdot p_{i/j} = m_i \cdot v_{i/j} \quad (5')$$

Riportiamo in Tab. 3 per gli elementi $i = C, H, O, Cl, N$ e S , presenti nelle sostanze j -esime, i valori del prodotto $m_i \cdot v_{i/j}$ ottenuti con i dati della Tab.1.

Tab. 3. Sostanza analizzata e massa degli atomi presenti per molecola ottenuta con l'equazione della legge degli atomi: $M_j \cdot p_{i/j} = m_i \cdot v_{i/j}$. Dai valori minimi di $m_i \cdot v_{i/j}$ (corrispondenti a $v_{i/j} = 1$) si ottengono le masse atomiche in uma (o per mole di atomi in g/mol) (riportate in grassetto), il numero di atomi per molecola e le formule molecolari. Per l'idrogeno abbiamo $m_H \cdot v_{H/j} = v_{H/j}$ ($m_H = 1$ uma $\equiv 1$ g/mol.)

Sostanza <i>j</i>	$m_C \cdot v_{Cj}$	v_{Hj}	$m_O \cdot v_{Oj}$	$m_{Cl} \cdot v_{Clj}$	$m_N \cdot v_{Nj}$	$m_S \cdot v_{Sj}$
idrogeno: H_2	-	2	-	-	-	-
metano: CH_4	12.0	4	-	-	-	-
alcol metilico: CH_3OH	12.0	4	16.0	-	-	-
alcol etilico: C_2H_5OH	24.0	6	16.0	-	-	-
glicole etilenico: $(CH_2)_2(OH)_2$	24.0	6	32.0	-	-	-
etere etilico: $(C_2H_5)_2O$	48.0	10	16.0	-	-	-
ossigeno: O_2	-	-	32.0	-	-	-
acqua: H_2O	-	2	16.0	-	-	-
acqua ossigenata: H_2O_2	-	2	32.0	-	-	-
cloro: Cl_2	-	-	-	71.0	-	-
cloruro di idrogeno: HCl	-	1	-	35.5	-	-
diclorometano: CH_2Cl_2	12.0	2	-	71.0	-	-
cloroformio: $CHCl_3$	12.0	1	-	107	-	-
tetracloruro di carbonio: CCl_4	12.0	-	-	142	-	-
solfuro di idrogeno: H_2S	-	2	-	-	-	32.1
ammoniaca: NH_3	-	3	-	-	14.0	-

In accordo con la legge degli atomi, l'esame della Tab.3 permette di definire le masse atomiche di C, O e Cl, e quindi di ottenere la formula molecolare delle sostanze esaminate, tranne ammoniaca e solfuro di idrogeno. **Le masse atomiche si ottengono dai valori minimi della quantità $m_i \cdot v_{i/j}$ assumendo per questi casi $v_{i/j} = 1$.** Esse risultano: $m_C = 12.0$ uma, $m_O = 16.0$ uma e $m_{Cl} = 35.5$ uma. Per l'idrogeno abbiamo fissato $m_H = 1$ uma ed il valore $m_H \cdot v_{H/j}$ fornisce direttamente il numero di atomi di idrogeno per molecola (v_{Hj}).

L'alcol etilico (C_2H_6O) ed il glicole etilenico ($C_2H_6O_2$) contengono 2 atomi di carbonio per molecola mentre l'etere etilico ($C_4H_{10}O$) ne contiene 4.

La molecola di ossigeno è diatomica, 2 atomi di ossigeno sono anche presenti nella molecola di acqua ossigenata (H_2O_2) e nel glicole etilenico.

La molecola del cloro è diatomica, 2 atomi di cloro sono anche presenti nel diclorometano (CH_2Cl_2), ce ne sono 3 nel cloroformio ($CHCl_3$) e 4 nel tetracloruro di carbonio (CCl_4).

Dall'esame della Tab.3 risulta anche evidente che per determinare le masse atomiche di zolfo e azoto e stabilire le formule delle molecole contenenti tali elementi, abbiamo bisogno di un numero maggiore di dati sperimentali. Ovviamente risulterà che $m_N = 14.0$ uma con un atomo di azoto per molecola di ammoniaca, e $m_S = 32.1$ uma con un atomo di zolfo per molecola di solfuro di idrogeno.

[Si noti che le quantità M_j e m_i sono espresse rispettivamente in g/molecola e g/atomo. I rapporti M_j/m_H e m_i/m_H sono in unità di masse atomiche ma rappresentano anche, rispettivamente, le masse molari in $\text{g/mol}_{\text{molecole}}$ e le masse atomiche in $\text{g/mol}_{\text{atomi}}$. Infatti, $M_j/m_H = N_A \cdot M_j \equiv M_j$ (in $\text{g/mol}_{\text{molecole}}$), essendo $(1/m_H) = \text{atomi di idrogeno per grammo di idrogeno} = N_A = \text{costante di Avogadro in atomi(molecole)/mol}$, avendo definito la mole come la quantità di sostanza che contiene un numero di atomi o molecole pari al numero di atomi presenti in 1 g di idrogeno (nello stato atomico). (Vedi approfondimenti in **Appendice 1.**)

L'equazione della legge degli atomi di Cannizzaro è in diretta relazione con l'analisi elementare di una sostanza. Dalla composizione percentuale dell'elemento nella sostanza, $p_{i/j} \% \equiv p_{i/j} \cdot 100$, possiamo scrivere $\mathcal{M}_j \cdot p_{i/j} = m_i$, essendo \mathcal{M}_j la massa di sostanza j-esima, $p_{i/j}$ i grammi di elemento i-esimo per grammo di sostanza, ed m_i i grammi di elemento i-esimo contenuti nella massa \mathcal{M}_j di sostanza. Considerando che $\mathcal{M}_j = N_j \cdot M_j$ e $m_i = N_j \cdot v_{i/j} \cdot m_i$, con $N_j = \text{numero di molecole della sostanza j-esima}$, possiamo scrivere

$N_j \cdot M_j \cdot p_{i/j} = N_j \cdot m_i \cdot v_{i/j}$, cioè l'equazione della legge degli atomi di Cannizzaro, Eq.(5).]

La molecola di idrogeno diatomica (la mezza molecola di idrogeno come unità di massa atomica)

Un aspetto centrale della legge degli atomi che merita di essere approfondito riguarda l'assunzione di Cannizzaro relativa alla natura diatomica della molecola di idrogeno. Alcuni ritengono tale assunzione un colpo di genio [8], altri la conclusione logica delle esperienze condotte da Gay-Lussac sulla combinazione tra sostanze gassose [9].

Scrivere la formula H_2 per l'idrogeno molecolare è un punto focale della legge degli atomi di Cannizzaro. Abbiamo dimostrato che questo non è una conseguenza diretta dell'applicazione della legge dei volumi di Gay-Lussac e dell'ipotesi di Avogadro a reazioni chimiche quali la formazione di acqua da idrogeno e ossigeno o la formazione di cloruro di idrogeno da idrogeno e cloro.

Possiamo supporre che Cannizzaro abbia applicato la legge degli atomi e la regola di semplicità ai suoi dati riguardanti le sostanze contenenti idrogeno. Prendiamo i dati in questione dalla Tab.3 e li riportiamo nella Tab.4.

Tab. 4. Sostanza analizzata contenente idrogeno e numero di atomi di idrogeno nella molecola j-esima calcolati assumendo che

$$v_{H/HCl} / v_{H/H_2} = v_{H/CHCl_3} / v_{H/H_2} = 0.5 \text{ comporti } v_{H/HCl} = v_{H/CHCl_3} = 1, \text{ cioè } v_{H/H_2} = 2 \text{ (vedi Eq. 6, 7, 8).}$$

Sostanza j	$v_{H_j} / v_{H_{H_2}}$	v_{H_j}
idrogeno: H_2	1	2
metano: CH_4	2	4
alcol metilico: CH_3OH	2	4
alcol etilico: C_2H_5OH	3	6
glicole etilenico: $(CH_2)_2(OH)_2$	3	6
etere etilico: $(C_2H_5)_2O$	5	10
acqua: H_2O	1	2
acqua ossigenata: H_2O_2	1	2
cloruro di idrogeno: HCl	0.5	1
diclorometano: CH_2Cl_2	1	2
clorofornio: $CHCl_3$	0.5	1
solfuro di idrogeno: H_2S	1	2
ammoniaca: NH_3	1.5	3

Dalla “legge degli atomi” alle leggi della chimica classica

Nel caso relativo all’analisi dell’idrogeno nella sostanza j-esima le Eq. (4) e (5) diventano rispettivamente le Eq. (6) e (7), dove con H_n abbiamo indicato la molecola di idrogeno, essendo n il numero di atomi di idrogeno per molecola ($v_{H/Hn} \equiv n$):

$$dj/d_{Hn} = M_j / (v_{H/Hn} \cdot m_H) = M_j / v_{H/Hn} \quad (6)$$

$$M_j \cdot p_{Hj} = v_{Hj} \quad (7)$$

Combinando le Eq.(6) e (7) possiamo scrivere

$$(dj/d_{Hn}) \cdot p_{Hj} = (v_{Hj} / v_{H/Hn}) \equiv v_{Hn/j} \quad (8)$$

Il rapporto ($v_{Hj} / v_{H/Hn}$) $\equiv v_{Hn/j}$ rappresenta il numero di volte che un’intera molecola di idrogeno è contenuta nella molecola j-esima.

Per Cannizzaro il numero più piccolo della quantità ottenuta sperimentalmente $(dj/d_{Hn}) \cdot p_{Hj} = v_{Hj}/v_{H/Hn} = 0.5$, relativo nel nostro esempio alle sostanze j = cloruro di idrogeno e j = cloroformio (Tab.4), corrisponde alla molecola contenente un atomo di idrogeno, cioè $v_{Hj} = 1$. Da questo deriva direttamente che $v_{H/Hn} = n = 2$.

Ora risulta evidente che si ottiene lo stesso rapporto $v_{H/HCl} / v_{H/Hn} = v_{H/CHCl_3} / v_{H/Hn} = 0.5$ anche se moltiplichiamo numeratore e denominatore per 2, per 3, per 4, ecc., cioè consideriamo molecole di idrogeno contenenti 4, 6, 8, ecc. atomi di idrogeno, e molecole di cloruro di idrogeno e cloroformio contenenti 2, 3, 4, ecc. atomi di idrogeno.

In effetti, la legge dei volumi di Gay-Lussac applicata alla sintesi di cloruro di idrogeno da idrogeno e cloro molecolari (1 volume di idrogeno + 1 volume di cloro = 2 volumi di cloruro di idrogeno)



elimina la possibilità di avere un numero dispari di atomi di cloro per molecola. È quindi ragionevole assumere che Cannizzaro si sia convinto della natura diatomica della molecola di idrogeno applicando alle sostanze contenenti idrogeno la legge degli atomi e la regola di semplicità. Quindi $v_{H/Hn} = 2$, invece di $v_{H/Hn} = 4, 8, 12, \dots$, ugualmente accettabili dal punto di vista matematico. (Se per assurdo fosse $v_{H/Hn} = 4$ le masse atomiche risulterebbero la metà del valore riportato poiché l’unità di massa atomica sarebbe $2 m_H$.)

Notiamo, infine, che nel caso di sostanze solide e di liquidi alto bollenti, non facilmente vaporizzabili, Cannizzaro utilizza la “legge dei calorigi specifici dei corpi semplici e dei composti” per confermare le masse atomiche di elementi pesanti ottenuti utilizzando la legge degli atomi, o stimare nuovi valori [Nuovo Cimento, Vol.7, 1858, pp.338-349, riportato anche nel Rif.5]. La “capacità calorifica per atomo” allo stato solido (circa $6 \text{ cal} \cdot \text{g} \cdot \text{atomo}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$, nella scala $m_H = 1 \text{ g mol}^{-1}$) non cambia in prima approssimazione passando dall’elemento ai suoi composti. Indicando con c_j il “calorico specifico” dell’unità di massa della sostanza, possiamo scrivere la legge di Dulong e Petit con la seguente equazione:

$$c \cdot M_j / (\sum_i v_{ij}) \approx 6 \quad (10)$$

con $M_j = \sum_i m_i v_{ij}$ = massa molecolare della sostanza. Combinando la legge di Dulong e Petit con misure chimiche di massa equivalente (massa dell’elemento che si combina con 1 g di idrogeno o con 8 g di ossigeno) è possibile ottenere masse atomiche abbastanza precise, essendo queste uguali o multiple della massa equivalente.

Vale la pena ricordare che nel *Sunto* la legge di Dulong e Petit pubblicata nel 1819 non viene espressamente menzionata. Come commentato da Cerruti [5] si tratta di un’assenza singolare se si tiene conto sia del ruolo che lo studio dei calorigi specifici dei solidi svolge nell’argomentazione di Cannizzaro sia dell’uso magistrale che egli fa dell’approccio storico-critico.

Le leggi delle proporzioni definite (Proust), delle proporzioni multiple (Dalton) e delle proporzioni equivalenti (Richter) alla luce della legge degli atomi di Cannizzaro.

Per una sostanza pura la legge degli atomi di Cannizzaro è il legame tra mondo macroscopico e mondo microscopico. Dalton con la regola di semplicità e con i valori p_{ij} %, prendendo come riferimento la quantità di elemento che reagisce con “1 g di idrogeno e 6 g di ossigeno”, riporta la prima scala delle masse atomiche (per Dalton l’idrogeno ha formula

H e la sua massa è presa come riferimento uguale a 1 una) e le prime *formule empiriche* delle sostanze, inevitabilmente non corrette nella maggior parte dei casi. Ciò appare subito evidente se consideriamo la legge degli atomi di Cannizzaro, Eq.(5). Se due elementi, ad esempio rame e cloro, possono formare due composti, che oggi sappiamo essere CuCl e CuCl₂, il rapporto tra la percentuale dei due elementi fornirà la quantità di grammi di rame per grammo di cloro nel composto considerato

$$(p_{\text{Cu}/j}) / (p_{\text{Cl}/j}) = (m_{\text{Cu}} \cdot v_{\text{Cu}/j}) / (m_{\text{Cl}} \cdot v_{\text{Cl}/j}) = (m_{\text{Cu}} / m_{\text{Cl}}) \cdot v_{\text{Cu/Cl}(j)} \quad (11)$$

Notiamo che l' Eq.(11), valida in generale per tutte le sostanze, rappresenta la legge delle proporzioni definite di Proust: "In ogni composto gli elementi costituenti sono combinati sempre nelle stesse proporzioni in massa, indipendentemente dall'origine o dalla procedura di preparazione". Infatti, nei casi in questione, i rapporti $(p_{\text{Cu}/j}) / (p_{\text{Cl}/j})$ valgono $0.642/0.358 = 1.79$ per $j = \text{CuCl}$ e $0.473/0.527 = 0.898$ per $j = \text{CuCl}_2$, e dipendono solo dalla natura chimica del composto attraverso il rapporto atomico $v_{\text{Cu/Cl}(j)}$ (1 per $j = \text{CuCl}$ e 0,5 per $j = \text{CuCl}_2$), essendo costante il rapporto tra le masse atomiche.

Non conoscendo il rapporto atomico $v_{\text{Cu/Cl}(j)}$ saremo indotti ad assegnare le formule Cu₂Cl e CuCl.

Se consideriamo le quantità inverse

$$(p_{\text{Cl}/j}) / (p_{\text{Cu}/j}) = (m_{\text{Cl}} \cdot v_{\text{Cl}/j}) / (m_{\text{Cu}} \cdot v_{\text{Cu}/j}) = (m_{\text{Cl}} / m_{\text{Cu}}) \cdot v_{\text{Cl/Cu}(j)} \quad (12)$$

otteniamo i grammi di cloro per grammo di rame, che valgono 0.558 per $j = \text{CuCl}$ e 1.11 per $j = \text{CuCl}_2$. Questa volta, non conoscendo $v_{\text{Cl/Cu}(j)}$, saremo indotti ad assegnare le formule (corrette) CuCl e CuCl₂. *Comunque per Dalton le due formule erano ugualmente possibili.* Appare evidente che la soluzione è univoca solo se si conosce il rapporto tra le masse atomiche degli elementi presenti nella sostanza. In alcuni casi l'applicazione delle prescrizioni n. 5 e n. 6 della regola di semplicità (vedi sopra) guidano verso le formule corrette. Ad esempio il carbonio forma due ossidi, ossido di carbonio ed anidride carbonica (acido carbonico), l'analisi dà le due possibilità: C₂O e CO oppure CO e CO₂. La maggiore densità dell'anidride carbonica (CO₂) rispetto ai due gas da cui si potrebbe ottenere per combustione, CO e O₂ (O per Dalton), suggerisce quindi la formula CO₂ (CO + O → CO₂). Lo stesso ragionamento viene applicato da Dalton per determinare la formula degli ossidi di azoto allora conosciuti (NO, N₂O e NO₂) [2].

Nel caso dell'acqua (H + O → HO) la regola di semplicità non porta comunque nella direzione giusta. Dalla composizione percentuale possiamo calcolare la massa atomica dell'ossigeno rispetto all'idrogeno ($j = \text{acqua}$)

$$(p_{\text{O}/j}) / (p_{\text{H}/j}) = (m_{\text{O}} \cdot v_{\text{O}/j}) / (m_{\text{H}} \cdot v_{\text{H}/j}) = (m_{\text{O}} / m_{\text{H}}) \cdot v_{\text{O/H}(j=\text{acqua})} \quad (13)$$

in quanto l'acqua, secondo la regola di semplicità, è assunto composto binario, cioè $v_{\text{O}/j}/v_{\text{H}/j} = v_{\text{O/H}(j=\text{acqua})} = 1$. Come riportato sopra, Dalton ottiene il valore $m_{\text{O}}/m_{\text{H}} \approx 85/15 \approx 6$ per la massa atomica relativa dell'ossigeno. (Dalton fu uno scarso chimico sperimentale, la massa atomica dell'ossigeno fu inizialmente fissata a 6, poi lo stesso Dalton nel 1808 aumentò il valore a 7: Davy misurò 7.5 e Proust con misure sempre più precise portò il valore a 8.)

La densità dell'acqua allo stato di vapore risulta inferiore alla densità dell'ossigeno (nelle stesse condizioni di pressione e temperatura) e questo rende le prescrizioni n. 5 e n. 6 della regola di semplicità di dubbio valore. Risulta che Dalton in effetti si allontana dalla regola di semplicità ogni volta che informazioni chimiche dirette e convincenti possono essere usate per determinare la formula più semplice di un composto. Così le formule di acetilene, etilene e metano vengono suggerite tenendo presenti evidenze chimiche senza considerare le misure di densità che avrebbero suggerito un diverso risultato [2]. In Tab.5 riportiamo alcune masse atomiche e formule chimiche proposte da Dalton in accordo con la regola di semplicità ed altre informazioni chimiche.

Oggi applichiamo un procedimento univoco per determinare la *formula minima* poiché conosciamo la massa di tutti gli elementi. Dalla formula minima otteniamo la *formula molecolare* dopo aver determinato la massa molecolare (ad esempio mediante spettrometria di massa o misure di pressione osmotica) in quanto questa può risultare uguale oppure un multiplo della massa molecolare della formula minima. Informazioni chimiche, indagini spettroscopiche e calcoli quantomeccanici permettono di determinare, anche nei casi più complessi, la *formula di struttura* e la *formula stereochimica*, cioè come sono legati tra loro gli atomi e come la molecola appare nello spazio tridimensionale.

Dalla "legge degli atomi" alle leggi della chimica classica

Tab.5. Formule chimiche e masse atomiche proposte da Dalton sulla base della regola di semplicità ed altre informazioni chimiche. ($m_H = 1$ uma; $m_O = 8$ uma dall'analisi dell'acqua con $v_{O/H(acqua)} = 1$)

Le masse atomiche proposte da Dalton si ottengono dall'equazione

$$(p_{A/j}) / (p_{B/j}) = (m_A \cdot v_{A/j}) / (m_B \cdot v_{B/j}) = (m_A / m_B) \cdot v_{A/B(j)}$$

(B = H oppure O) derivata dall'equazione degli atomi di Cannizzaro.

In grassetto i risultati contrari alla regola di semplicità, ottenuti da Dalton con valori $v_{A/B(j)}$ determinati da altre informazioni chimiche.

Sostanza <i>j</i> (formula per Dalton)	p _{Cj} %	p _{Hj} %	p _{Nj} %	p _{Oj} %	$v_{A/B(j)}$	m _C	m _N
acqua (HO)	-	11.2	-	88.8	$v_{H/O(H_2O)} = 1$	-	-
metano (CH₄)	74.9	25.1	-	-	$v_{H/C(CH_4)} = 4$	12	-
etilene (CH₂)	85.6	14.4	-	-	$v_{H/C(C_2H_4)} = 2$	12	-
acetilene (CH)	92.3	7.7	-	-	$v_{H/C(C_2H_2)} = 1$	12	-
ossido di carbonio (CO)	42.9	-	-	57.1	$v_{O/C(CO)} = 1$	6	-
anidride carbonica (CO ₂)	27.3	-	-	72.7	$v_{O/C(CO_2)} = 2$	6	-
ossido d'azoto (NO)	-	-	46.7	53.3	$v_{O/N(NO)} = 1$	-	7
diossido d'azoto (NO ₂)	-	-	30.5	69.5	$v_{O/N(NO_2)} = 2$	-	7
ossido di diazoto (N ₂ O)	-	-	63.7	36.3	$v_{N/O(N_2O)} = 2$	-	7
ammoniaca (NH)	-	17.8	82.2	-	$v_{N/H(NH_3)} = 1$	-	4.6

Riportiamo il ragionamento da seguire per determinare la formula minima di una sostanza partendo dalla composizione elementare. Utilizzando come esempio l'acqua, calcoliamo con la legge degli atomi di Cannizzaro le moli di idrogeno e le moli di ossigeno contenute in 100 g d'acqua.

Tali quantità sono:

$$\begin{aligned} p_{H/j} \% / m_H &= (100/M_j) \cdot v_{H/j} = n_j \cdot v_{H/j} = \text{moli H} \\ p_{O/j} \% / m_O &= (100/M_j) \cdot v_{O/j} = n_j \cdot v_{O/j} = \text{moli O} \end{aligned} \quad (14)$$

Ora facciamo il rapporto tra queste quantità, avendo cura di dividere per la quantità più piccola (si fissa così uguale a 1 il numero di atomi di questa specie nella formula):

$$(p_{H/j} \% / m_H) / (p_{O/j} \% / m_O) = v_{H/j} / v_{O/j} = v_{H/O(j=acqua)} \quad (15)$$

Dai dati analitici e dalle masse atomiche otteniamo $v_{H/O(j=acqua)} = 2$, formula minima (= formula molecolare) = H₂O.

La legge degli atomi di Cannizzaro contiene la legge delle proporzioni multiple di Dalton: "Se due elementi formano più di un composto le differenti masse dell'uno che si combinano con la stessa massa dell'altro stanno tra di loro come numeri interi piccoli".

Applichiamo la legge degli atomi (Eq.5) ai due composti $j = N_2O$ e $k = NO$.

Per N₂O abbiamo:

$$\begin{aligned} M_j \cdot p_{N/j} &= m_N \cdot v_{N/j} \\ M_j \cdot p_{O/j} &= m_O \cdot v_{O/j} \end{aligned} \quad (16)$$

Per NO abbiamo:

$$\begin{aligned} M_k \cdot p_{N/k} &= m_N \cdot v_{N/k} \\ M_k \cdot p_{O/k} &= m_O \cdot v_{O/k} \end{aligned} \quad (17)$$

Consideriamo i rispettivi rapporti tra le due equazioni:

$$\begin{aligned} p_{N/j} / p_{O/j} &= (m_N / m_O) \cdot (v_{N/j} / v_{O/j}) \\ p_{N/k} / p_{O/k} &= (m_N / m_O) \cdot (v_{N/k} / v_{O/k}) \end{aligned} \quad (18)$$

Questi rapporti rappresentano i grammi d'azoto per grammo di ossigeno nei composti $j = \text{N}_2\text{O}$ e $k = \text{NO}$. Facendo il rapporto tra queste quantità otteniamo l'espressione analitica della legge delle proporzioni multiple:

$$(p_{\text{N}j} / p_{\text{O}j}) / (p_{\text{N}k} / p_{\text{O}k}) = (v_{\text{N}j} / v_{\text{O}j}) / (v_{\text{N}k} / v_{\text{O}k}) = (v_{\text{N/O}(j)}) / (v_{\text{N/O}(k)}) = 2/1 \quad (19)$$

La verifica sperimentale della legge delle proporzioni multiple contribuì in modo determinante nel fare accettare la teoria atomica di Dalton.

La legge degli atomi di Cannizzaro contiene anche la legge delle proporzioni equivalenti (Richter) che definisce le masse equivalenti (masse di combinazione): " Due elementi reagiscono con una massa definita di un terzo elemento (ad es. idrogeno oppure ossigeno) secondo un determinato rapporto tra le loro masse, dette masse equivalenti. Se questi elementi reagiscono anche tra di loro lo faranno secondo rapporti di massa che stanno al rapporto tra le loro masse equivalenti secondo rapporti di numeri interi".

Da questa legge seguirà il concetto di valenza (capacità di combinazione per Cannizzaro) e risulterà che la relazione tra massa atomica e massa equivalente è la seguente

$$(\text{massa equivalente}) = (\text{massa atomica}) / \text{valenza}$$

La massa di combinazione dipende dalla reazione chimica considerata, come risulta evidente dai dati riportati in Tab.6.

Tab.6. Masse equivalenti (masse atomiche di combinazione) ottenute direttamente dai dati analitici di reattività chimica (grammi di elemento che reagiscono con 1 g di idrogeno o con 8 g di ossigeno). Se l'elemento in questione non forma composti con idrogeno e ossigeno la sua massa equivalente sarà data dai grammi dell'elemento che reagiscono con una massa equivalente di un terzo elemento (che forma composti con idrogeno o ossigeno).

Appare evidente che le masse equivalenti dipendono dalla reazione chimica considerata.

H	1
O	8 (H ₂ O)
Al	9 (AlCl ₃ , Al ₂ O ₃)
As	25 (AsH ₃ , As ₂ O ₃ , AsBr ₃)
Br	80 (HBr, CBr ₄ , CBr ₂)
C	3 (CH ₄ , CO, CCl ₄ , CBr ₄); 4 (C ₂ H ₂); 6 (CO, C ₂ H ₄); 12 (C ₂ H ₆)
Ca	20 (CaO, CaS, CaH ₂ , Ca ₃ As ₂)
Cl	35.5 (HCl, CCl ₄)
N	4.66 (NH ₃); 3.5 (NO ₂); 7 (NO); 14 (N ₂ O)
S	16 (H ₂ S, CS ₂); 8 (SO ₂); 5.33 (SO ₃)

Prima di dimostrare la legge riportiamo alcuni esempi:

1 g di idrogeno reagisce con 4.66 g di azoto per dare 5.66 g di ammoniaca

1 g di idrogeno reagisce con 8 g di ossigeno per dare 9 g di acqua

8 g di ossigeno reagiscono con 14 g di azoto per dare 22 g di N₂O

8 g di ossigeno reagiscono con 7 g di azoto per dare 15 g di NO

8 g di ossigeno reagiscono con 4.66 g di azoto per dare 12.66 g di N₂O₃

8 g di ossigeno reagiscono con 3.50 g di azoto per dare 11.50 g di NO₂

8 g di ossigeno reagiscono con 2.80 g di azoto per dare 10.80 g di N₂O₅

Per definizione, il rapporto tra le masse equivalenti di azoto ed ossigeno vale $4.66/8 = 0.583$. Dai dati precedenti risulta che i rapporti di combinazione tra azoto ed ossigeno rispetto al valore 0.583 stanno tra loro secondo rapporti di numeri interi :

$$1.75 / 0.583 = 3 / 1 \text{ per } \text{N}_2\text{O}$$

$$0.875 / 0.583 = 3 / 2 \text{ per } \text{NO}$$

$$0.583 / 0.583 = 1 / 1 \text{ per } \text{N}_2\text{O}_3$$

$$0.437 / 0.583 = 3 / 4 \text{ per } \text{NO}_2$$

$$0.350 / 0.583 = 3 / 5 \text{ per } \text{N}_2\text{O}_5$$

Dalla "legge degli atomi" alle leggi della chimica classica

Riportiamo la dimostrazione analitica della legge delle proporzioni equivalenti applicando la legge degli atomi di Cannizzaro alle molecole NH_3 , H_2O e NO_2 .

Per NH_3

$$\begin{aligned}M_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{N}/\text{NH}_3} &= m_{\text{N}} \cdot v_{\text{N}/\text{NH}_3} & (20) \\M_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{H}/\text{NH}_3} &= v_{\text{H}/\text{NH}_3}\end{aligned}$$

Facendo il rapporto tra le due equazioni

$$\begin{aligned}(p_{\text{N}/\text{NH}_3}) / (p_{\text{H}/\text{NH}_3}) &= m_{\text{N}} \cdot v_{\text{N}/\text{H}}(\text{NH}_3) = m_{\text{N}} \cdot (1 / v_{\text{H}/\text{N}}(\text{NH}_3)) & (21) \\(p_{\text{N}/\text{NH}_3}) / (p_{\text{H}/\text{NH}_3}) &= 4.66 \text{ massa equivalente dell'azoto} \\v_{\text{H}/\text{N}}(\text{NH}_3) &= \text{valenza dell'azoto in } \text{NH}_3 = \text{atomi di idrogeno per ogni atomo d'azoto}\end{aligned}$$

Per H_2O

$$\begin{aligned}M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} &= m_{\text{O}} \cdot v_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} & (22) \\M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}} &= v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}\end{aligned}$$

Facendo il rapporto tra le due equazioni

$$\begin{aligned}(p_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}}) / (p_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}) &= m_{\text{O}} \cdot v_{\text{O}/\text{H}}(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{O}} \cdot (1 / v_{\text{H}/\text{O}}(\text{H}_2\text{O})) & (23) \\(p_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}}) / (p_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}) &= 8 \text{ massa equivalente dell'ossigeno} \\v_{\text{H}/\text{O}}(\text{H}_2\text{O}) &= \text{valenza dell'ossigeno in } \text{H}_2\text{O} = \text{atomi di idrogeno per ogni atomo d'ossigeno}\end{aligned}$$

Per NO_2

$$\begin{aligned}M_{\text{NO}_2} \cdot p_{\text{N}/\text{NO}_2} &= m_{\text{N}} \cdot v_{\text{N}/\text{NO}_2} & (24) \\M_{\text{NO}_2} \cdot p_{\text{O}/\text{NO}_2} &= m_{\text{O}} \cdot v_{\text{O}/\text{NO}_2}\end{aligned}$$

Facendo il rapporto tra le due equazioni

$$\begin{aligned}(p_{\text{N}/\text{NO}_2}) / (p_{\text{O}/\text{NO}_2}) &= (m_{\text{N}} / m_{\text{O}}) \cdot v_{\text{N}/\text{O}}(\text{NO}_2) = (m_{\text{N}} / m_{\text{O}}) \cdot (1 / v_{\text{O}/\text{N}}(\text{NO}_2)) & (25) \\(p_{\text{N}/\text{NO}_2}) / (p_{\text{O}/\text{NO}_2}) &= 0.437 \text{ rapporto di combinazione tra azoto ed ossigeno in } \text{NO}_2 \\0.437 &= (m_{\text{N}} / m_{\text{O}}) \cdot (1 / v_{\text{O}/\text{N}}(\text{NO}_2))\end{aligned}$$

Il rapporto tra masse equivalenti di azoto ed ossigeno dà

$$(4.66/8) = 0.583 = (m_{\text{N}} / m_{\text{O}}) \cdot (v_{\text{H}/\text{O}}(\text{H}_2\text{O}) / v_{\text{H}/\text{N}}(\text{NH}_3)) \quad (26)$$

Sostituendo in questa equazione $(m_{\text{N}} / m_{\text{O}})$ con il valore $0.437 / (1 / v_{\text{O}/\text{N}}(\text{NO}_2))$ ottenuto dalle legge degli atomi applicata a NO_2 otteniamo $(0.437/0.583) = (v_{\text{H}/\text{N}}(\text{NH}_3) / v_{\text{H}/\text{O}}(\text{H}_2\text{O})) / v_{\text{O}/\text{N}}(\text{NO}_2) = 3/4$ come richiesto dalla legge delle proporzioni equivalenti.

Conclusioni

Nel presente contributo abbiamo mostrato che, contrariamente a quanto riportato nei manuali di Chimica generale, le molecole idrogeno e acqua si dovrebbero scrivere H_n e $\text{H}_n\text{O}_{m/2}$ secondo Avogadro e H_2 e H_2O secondo Cannizzaro.

Le leggi delle proporzioni definite (Proust), delle proporzioni multiple (Dalton), delle proporzioni equivalenti (Richter) ed altre importanti relazioni stechiometriche, derivano dalla fondamentale equazione della legge degli atomi di Cannizzaro.

Per sperimentare l'efficacia di tali argomenti nel favorire una completa e profonda comprensione delle leggi della Chimica classica il presente contributo sarà reso disponibile come materiale complementare al manuale di riferimento utilizzato dagli studenti di Chimica generale ed inorganica del corso di laurea in Chimica della nostra università. Conoscere come si sono evoluti i concetti basilari della chimica ne rafforza l'immagine e contribuisce allo sviluppo di una più diffusa cultura scientifica nella nostra società.

Ringraziamenti

Si ringrazia Mauro Satta per una lettura critica del manoscritto.

Riferimenti bibliografici

1. M. Franceschin, CnS-La Chimica nella Scuola, 2007, **4-5**, 157. (Da Democrito a Dalton: un percorso di 2000 anni per definire il concetto di atomo.)
2. J. A. Bernatowicz, J. of Chem. Educ., 1970, **47**, 577. (Dalton's Rule of Simplicity.)
3. M. Ciardi, *L'atomo fantasma*, Leo S. Olschki, Firenze 1995.
4. M. Ciardi M., *A. Avogadro, Saggi e memorie sulla teoria atomica (1811- 1838)*, Giunti, Firenze 1995.
5. Cerruti L. (A cura di), *S. Cannizzaro, Sunto di un corso di filosofia chimica (Nuovo Cimento Vol.7, pp.321-366, 1858)*, Commento e nota storica. Sallerio editore, Palermo 1991.
6. Associazione italiana di chimica generale ed applicata, (A cura dell'). *S. Cannizzaro, Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita*. Tipografia Leonardo da Vinci, Roma 1926.
<http://www.minerva.unito.it/Storia/Cannizzaro/CannizzaroIndice.htm>, (ultimo accesso dicembre 2009)
7. M. Beretta, *Storia materiale della scienza*, Bruno Mondadori, Milano 2002, pp.265-268 (I Congressi).
8. R. Zingales, CnS-La Chimica nella Scuola, 2007, **4-5**, 173. (Riguardo al metodo di Cannizzaro.)
9. P. Giannoccaro, CnS-La Chimica nella Scuola, 2008, **1**, 51. (A proposito della lettera di Zingales riguardo al metodo di Cannizzaro.)

Appendice 1 : Note sull'ipotesi di Avogadro

Secondo l'ipotesi di Avogadro la densità numerica di un gas non dipende dalla natura del gas ma solo dalla pressione e dalla temperatura

$$d = N / V$$

La densità del gas dipende invece dalla sua natura attraverso la massa molecolare (M_j in g/molecola)

$$d_j = N \cdot M_j / V$$

Considerando la densità del gas relativa all'idrogeno

$$d_j/d_{H_2} = M_j / (v_{H/H_2} \cdot m_H)$$

($v_{H/H_2} = 2$ secondo l'ipotesi di Cannizzaro)

Le masse molecolari delle sostanze ottengono ponendo $M_j / m_H = M_j$ (in uma)

$$M_j = v_{H/H_2} \cdot (d_j/d_{H_2})$$

È evidente che $M_j / m_H = M_j$ rappresenta sia la massa molecolare relativa alla massa di un atomo di idrogeno ($m_H = 1$ uma), sia la massa molare in g/mol. Infatti, se definiamo la mole come la quantità di sostanza che contiene un numero di molecole pari a quanti atomi sono contenuti in 1 g di idrogeno atomico possiamo scrivere

$$1/m_H = N_A = \text{numero di Avogadro} = \text{atomi (molecole)/mol}$$

cioè $M_j / m_H = M_j \cdot N_A = M_j$ (in g/mol).

Le moli, n_j , contenute in \mathcal{M}_j grammi di sostanza si calcolano con la formula

$$n_j = \mathcal{M}_j / M_j$$

Si noti che oggi, secondo le norme del Sistema Internazionale di unità di Misura (SI), per definire la mole (costante di Avogadro) il riferimento non è 1 g di idrogeno atomico ma 12 g esatti dell'isotopo del carbonio ^{12}C : ($12/m_{12}\text{C}$) = N_A = atomi dell'isotopo ^{12}C contenuti in 12 g esatti di carbonio ^{12}C . Tale scelta cambia molto poco i valori basati su $1/m_H = N_A$ poiché in questa scala $m_C \approx 12$ g/mol. Si passa dalle vecchie scale (basate su H e ^{16}O) alla nuova usando le seguenti formule:

$$M_j [\text{scala } (1/12)m_{12}\text{C}] = M_j (\text{scala } m_H) \cdot (m_H / (1/12)m_{12}\text{C}) = M_j (\text{scala } m_H) \cdot 1.00794(7);$$

$$M_j [\text{scala } (1/12)m_{12}\text{C}] = M_j (\text{scala } (1/16)m_{16}\text{O}) \cdot [(1/16)m_{16}\text{O} / (1/12)m_{12}\text{C}] = \\ = M_j (\text{scala } (1/16)m_{16}\text{O}) \cdot (15.99491463(5)/16).$$

Appendice 2 : Alcune considerazioni sul concetto di massa equivalente

La massa equivalente (massa di combinazione) di una specie chimica è la massa che può reagire, in determinate condizioni, con una delle seguenti quantità di sostanza: una mole di ioni H^+ ; una mole di ioni OH^- ; una mole di ione monovalente; una mole di atomi di H o 0.5 moli di atomi di O (una mole di elettroni).

Una determinata massa della sostanza contiene lo stesso numero di equivalenti della sostanza e delle specie chimiche componenti la sostanza stessa. Questo comporta che nella formazione di un composto un ugual numero di equivalenti partecipa alla reazione. Dimostriamo queste affermazioni considerando la molecola H_2O .

Dalla "legge degli atomi" alle leggi della chimica classica

La massa molecolare è data da

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{O}} \cdot v_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{H}} \cdot v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$$

Se dividiamo entrambi i membri per $m_{\text{H}} \cdot v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$ otteniamo

$$(M_{\text{H}_2\text{O}} / v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}) = m_{\text{O}} \cdot (v_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} / v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}) + 1 = (m_{\text{O}} / v_{\text{H}/\text{O}(\text{H}_2\text{O})}) + 1$$

L'acqua sintetizzata secondo la reazione $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$, ha una massa equivalente

(grammi di acqua prodotta per grammo di idrogeno che reagisce con l'ossigeno) data da

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} / v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$$

Questa è la somma della massa equivalente dell'ossigeno

$$g_{\text{O}(\text{H}_2\text{O})} = m_{\text{O}} / v_{\text{H}/\text{O}(\text{H}_2\text{O})}$$

e della massa equivalente dell'idrogeno

$$g_{\text{H}(\text{H}_2\text{O})} = 1$$

Si noti la seguente proprietà dei coefficienti stechiometrici $v_{i/j}$

$$v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}} / v_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} = v_{\text{H}/\text{O}(\text{H}_2\text{O})} = 1 / v_{\text{O}/\text{H}(\text{H}_2\text{O})}$$

$v_{\text{H}/\text{O}(\text{H}_2\text{O})}$ rappresenta il rapporto tra atomi di idrogeno ed atomi di ossigeno nella molecola acqua.

Dimostriamo ora che una certa massa d'acqua contiene lo stesso numero di equivalenti di acqua, idrogeno ed ossigeno.

Gli equivalenti di ossigeno in $\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ grammi d'acqua sono

$$= (\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}}) / (m_{\text{O}} / v_{\text{H}/\text{O}(\text{H}_2\text{O})}) = [(\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}}) / m_{\text{O}}] \cdot (v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}} / v_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}}) = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$$

con $n_{\text{H}_2\text{O}}$ = moli d'acqua in $\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ grammi e $v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}} = 2$.

Gli equivalenti di idrogeno (moli di idrogeno) in $\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ grammi d'acqua sono $= (\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}) = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$

cioè lo stesso numero di equivalenti di ossigeno.

Per la legge degli atomi la massa equivalente dell'acqua si può scrivere

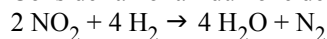
$$G_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} / v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}} = 1 / p_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$$

quindi gli equivalenti di acqua in $\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ grammi sono

$$(\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}) = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$$

cioè lo stesso numero di equivalenti di ossigeno e di idrogeno.

Consideriamo la riduzione del diossido d'azoto con idrogeno



Ci proponiamo di definire i rapporti tra le masse equivalenti di N ed O coinvolte nella riduzione di NO_2 . Inoltre vogliamo dimostrare che gli equivalenti di azoto molecolare prodotti sono uguali al numero di equivalenti di NO_2 (e questi uguali a quelli di azoto e di ossigeno in NO_2).

Definita la reazione sono date le seguenti quantità

G_{NO_2} = grammi di NO_2 che reagiscono con 1 g di idrogeno = massa equivalente NO_2

p_{O/NO_2} = grammi di O per grammo di NO_2

p_{N/NO_2} = grammi di N per grammo di NO_2

$v_{\text{H}/\text{N}(\text{NO}_2)} = 4 =$ atomi di idrogeno per atomo di azoto per la molecola NO_2 nella reazione considerata.

$v_{\text{H}/\text{O}(\text{NO}_2)} = 2 =$ atomi di idrogeno per atomo di ossigeno per la molecola NO_2 nella reazione considerata.

Possiamo scrivere le seguenti equazioni

$G_{\text{NO}_2} \cdot p_{\text{O}/\text{NO}_2} = g_{\text{O}(\text{NO}_2)}$ = massa equivalente di O in NO_2

$G_{\text{NO}_2} \cdot p_{\text{N}/\text{NO}_2} = g_{\text{N}(\text{NO}_2)}$ = massa equivalente di N in NO_2

Dividendo membro a membro otteniamo

$$p_{\text{O}/\text{NO}_2} / p_{\text{N}/\text{NO}_2} = g_{\text{O}(\text{NO}_2)} / g_{\text{N}(\text{NO}_2)}$$

Dalla legge degli atomi si ottiene

$$p_{\text{O}/\text{NO}_2} / p_{\text{N}/\text{NO}_2} = m_{\text{O}} \cdot v_{\text{O}/\text{NO}_2} / (m_{\text{N}} \cdot v_{\text{N}/\text{NO}_2})$$

Quindi

$$g_{\text{O}(\text{NO}_2)} / g_{\text{N}(\text{NO}_2)} = (m_{\text{O}} / v_{\text{H}/\text{O}(\text{NO}_2)}) / (m_{\text{N}} / v_{\text{H}/\text{N}(\text{NO}_2)}) = \text{rapporto tra le masse equivalenti di O ed N in } \text{NO}_2$$

Per i coefficienti stechiometrici $v_{i,j}$ nel caso della reazione chimica considerata valgono le seguenti proprietà

$$v_{H/NO_2} = v_{H/N(NO_2)} \cdot v_{N/NO_2}$$

$$v_{H/NO_2} = v_{H/O(NO_2)} \cdot v_{O/NO_2}$$

$$(v_{H/N(NO_2)} / v_{H/O(NO_2)}) = (\text{valenza N in NO}_2) / (\text{valenza O in NO}_2) = v_{O/NO_2} / v_{N/NO_2} = v_{O/N(NO_2)}$$

Consideriamo \mathcal{M}_{NO_2} grammi di NO_2 e dimostriamo che essi contengono lo stesso numero di equivalenti di NO_2 , N ed O:

$$\text{equivalenti N} = \mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} / (m_N / v_{H/N(NO_2)}) = \mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} \cdot v_{H/N(NO_2)} / m_N$$

$$\text{equivalenti O} = \mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{O/NO_2} / (m_O / v_{H/O(NO_2)}) = \mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} \cdot (m_O \cdot v_{O/NO_2} / m_N \cdot v_{N/NO_2}) / (m_O / v_{H/O(NO_2)}) =$$

$$= (\mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} / m_N) \cdot (v_{O/N(NO_2)} \cdot v_{H/O(NO_2)}) = \mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} \cdot v_{H/N(NO_2)} / m_N = \text{equivalenti N}$$

$$\text{equivalenti di NO}_2 = \mathcal{M}_{NO_2} / (M_{NO_2} / v_{H/NO_2}) = \mathcal{M}_{NO_2} / G_{NO_2} = \mathcal{M}_{NO_2} / (g_{N(NO_2)} / p_{N/NO_2}) =$$

$$= \mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} / (m_N / v_{H/N(NO_2)}) = \text{equivalenti N} = \text{equivalenti O}$$

Gli equivalenti di N_2 prodotti nella reazione di riduzione di NO_2 con idrogeno sono

$$\mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} / (m_{N_2} / v_{H/N_2}) = (\mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} / m_N) / [(v_{N/N_2} / v_{H/N_2}) \cdot (v_{N_2/NO_2} / v_{N_2/NO_2})] =$$

$$= (\mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} / m_N) / (v_{N/NO_2} / v_{H/NO_2}) = \mathcal{M}_{NO_2} \cdot p_{N/NO_2} \cdot v_{H/N(NO_2)} / m_N = \text{equivalenti N} =$$

$$= \text{equivalenti O} = \text{equivalenti di NO}_2$$

La massa equivalente di NO_2 è la somma delle masse equivalenti di O e N:

$$G_{NO_2} = M_{NO_2} / v_{H/NO_2} = (m_N \cdot v_{N/NO_2} / v_{H/NO_2}) + (m_O \cdot v_{O/NO_2} / v_{H/NO_2}) =$$

$$= (m_N / v_{H/N(NO_2)}) + (m_O / v_{H/O(NO_2)}) = g_{N(NO_2)} + g_{O(NO_2)}$$

Oggi il concetto di equivalente è superato dal concetto di mole per evidenti motivi: *la massa equivalente dipende dal tipo di reazione considerata ed il vantaggio di non scrivere una reazione chimica quando se ne devono considerare gli aspetti quantitativi è contro ogni ragionevole approccio alla didattica chimica.*

Nella Tab.7 riportiamo per una selezione di reazioni chimiche, i rapporti molari di reazione (dati dai relativi coefficienti stechiometrici) ed i relativi rapporti equivalenti. Risulta evidente la regola per calcolare la massa equivalente di una sostanza: (massa equivalente) = (massa atomica) / valenza.

Tab.7. Relazione tra rapporti molari e rapporti equivalenti dei reagenti per una selezione di reazioni chimiche (alcune scritte in forma "molecolare", altre in forma ionica).

Reazione e relativi rapporti molari	Rapporti equivalenti
$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow H_2O(l) + NaCl(aq)$	1 : 1
$H_2SO_4(aq) + 2 NaOH(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2 H_2O(l)$	2 : 2
$H_3PO_4(l) + NaOH(aq) \rightarrow NaH_2PO_4(aq) + H_2O(l)$	1 : 1
$H_3PO_4(aq) + 2NaOH(aq) \rightarrow Na_2HPO_4(aq) + 2 H_2O(l)$	2 : 2
$H_3PO_4(aq) + 3NaOH(aq) \rightarrow Na_3PO_4(aq) + 3 H_2O(l)$	3 : 3
$AgNO_3(aq) + KCN(aq) \rightarrow AgCN(s) + KNO_3(aq)$	1 : 1
$AgNO_3(aq) + 2 KCN(aq) \rightarrow KAg(CN)_2(aq) + KNO_3(aq)$	2 : 2
$3 BaCl_2(aq) + Al_2(SO_4)_3(aq) \rightarrow 3 BaSO_4(aq) + 2 AlCl_3(aq)$	6 : 6
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	1 : 1
$Fe^{3+}(aq) + 3 OH^-(aq) \rightarrow Fe_3(OH)_3(s)$	3 : 3
$2 Cu^{2+}(aq) + 4 I^-(aq) \rightarrow 2 CuI(s) + I_2(s)$	2 : 2
$2 S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(s) \rightarrow S_4O_6^{2-}(aq) + 2 I^-(aq)$	2 : 2
$IO_3^-(aq) + 5 I^-(aq) + 6 H^+(aq) \rightarrow 3 I_2(s) + 3 H_2O(l)$	5 : 5
$IO_3^-(aq) + 2 I^-(aq) + 6 H^+(aq) + 3 Cl^-(aq) \rightarrow 3 ICl(aq) + 3 H_2O(l)$	4 : 4

Avogadro non ha mai scritto H₂O né altre formule chimiche !

Giuliano Moretti ^a e Marco Ciardi ^b

^a Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma
(giuliano.moretti@uniroma1.it)

^b Dipartimento di Filosofia e Comunicazione, Università di Bologna
(marco.ciardi@unibo.it)

Riassunto

Nella totalità dei manuali di Chimica generale sia per la scuola secondaria sia per l'università si riporta l'ipotesi di Avogadro, pubblicata nel 1811, secondo la quale <<nelle stesse condizioni di pressione e temperatura volumi uguali di gas contengono lo stesso numero di molecole>>. Si afferma quindi che Avogadro ha interpretato i risultati di Gay-Lussac sulla reattività dei gas e distinto chiaramente i concetti di molecola ed atomo. Avogadro avrebbe quindi proposto le formule corrette per le sostanze acqua, ammoniaca e ossido nitrico, H₂O, NH₃ e NO, le prime due riportate erroneamente da Dalton come OH e NH.

Questa interpretazione è sbagliata e riteniamo questo nostro commento utile sia dal punto di vista epistemologico sia didattico per la relazione diretta tra l'ipotesi di Avogadro ed il successivo contributo di Cannizzaro del 1858 sui concetti di molecola ed atomo e la determinazione dei pesi atomici degli elementi. Cannizzaro utilizzò l'ipotesi di Avogadro con l'ulteriore assunzione che la formula dell'idrogeno, indeterminata per Avogadro (in termini moderni H_n), sia effettivamente H₂, permettendo così uno sviluppo straordinario della chimica a partire dal primo congresso internazionale di scienziati tenuto a Karlsruhe nel settembre 1860 per discutere proprio i temi più incerti e importanti della teoria atomico-molecolare. La determinazione di pesi atomici corretti o riformati per 30 elementi da parte di Cannizzaro, utilizzando sia l'ipotesi di Avogadro sia la legge sui calori atomici di Dulong e Petit, fu di fondamentale importanza per lo sviluppo della tavola periodica degli elementi di Mendeleev.

Abstract

All the general chemistry manuals report that the results obtained by Gay-Lussac on the reactivity of gases were interpreted by Avogadro in 1811 making a clear distinction between the concepts of atom and molecule, and using the hypothesis that equal volumes of gases at the same temperature

and pressure contain the same number of molecules. According to these manuals Avogadro was able to write the formulas for water, ammonia and nitric oxide, H₂O, NH₃ and NO, the first two formulas reported erroneously by Dalton as OH and NH.

On the contrary to what reported in these manuals we want to stress that Avogadro was not clearly aware of the distinction between the concepts of atom and molecule; only some decades after, in 1858, Cannizzaro clarified the concepts of atom and molecule. By making use of the Avogadro's hypothesis and the Dulong and Petit's law, Cannizzaro reported new and reformed atomic weights for 30 elements, and this was of fundamental importance for the development of the periodic table of the elements by Mendeleev.

L'ipotesi di Avogadro e la reattività chimica dei gas

Il nome di Avogadro è sicuramente noto al pari di quello di altri grandi della scienza, come Galilei o Darwin, ed oggi conosciamo molto sulla vita e sui molteplici contributi scientifici di questo grande fisico torinese [1].

Nel totalità dei manuali di Chimica generale, sia al livello della scuola secondaria sia al livello universitario, viene riportata l'ipotesi di Avogadro, pubblicata nel 1811, secondo la quale <<nelle stesse condizioni di pressione e temperatura volumi uguali di gas contengono lo stesso numero di molecole>>. In questi manuali viene spesso anche citato l'*Essai* del 1811 [2], ma probabilmente nessuno degli autori ha veramente letto questa pubblicazione. Infatti, riportare che Avogadro determinò le vere formule di acqua e ammoniaca, H₂O e NH₃, applicando l'ipotesi ai risultati di Gay-Lussac sulla reattività di idrogeno e ossigeno, e di idrogeno e azoto, ne è la chiara dimostrazione.

Notiamo che da un punto di vista didattico è fortemente consigliato nell'insegnamento di alcune parti del programma di chimica generale un approccio storico-epistemologico. Inoltre è evidente che non conosciamo approfonditamente una scienza se non ne conosciamo anche la storia, e questo nostro contributo ci sembra molto importante in relazione alla formazione dei futuri chimici.

Luigi Cerruti ha recentemente rivisitato l'*Essai* [3] e noi con questa breve nota vogliamo ripercorrere i passi principali del saggio di Cerruti per rimarcare il fatto che non è utile presentare al lettore moderno false conclusioni storico-epistemologiche. Tutto questo specialmente in considerazione dell'uso da parte di Cannizzaro dell'ipotesi di Avogadro nel suo fondamentale contributo del 1858 dedicato allo sviluppo dei concetti di molecola e atomo e alla determinazione dei pesi atomici degli elementi [4]. Si noti, inoltre, che uno degli autori della presente nota ha pubblicato nel volume "Avogadro 1811" [5] la trascrizione commentata del manoscritto

dell'*Essai* in cui sono mostrate tutte le fasi di composizione del saggio da parte di Avogadro, la cui prima stesura si presentava in maniera ben diversa dalla versione finale.

L'*Essai* è diviso in otto sezioni (I-VIII) delle quali le prime due sono cruciali per la nostra comprensione delle concezioni di Avogadro sulla struttura della materia, in meno di cinque pagine a stampa sono contenute tutte le proposte teoriche più originali. Nella prima sezione dopo il richiamo ai risultati ottenuti da Gay-Lussac [6], Avogadro enuncia il principio che porta il suo nome:

Bisogna dunque ammettere che vi siano anche dei rapporti molto semplici fra i volumi delle sostanze gassose, e il numero delle molecole semplici o composte che li formano. A questo proposito l'ipotesi che ci si presenta a questo riguardo e che sembrerebbe essere la sola ammissibile, è di supporre che in qualunque gas il numero delle molecole integranti è sempre lo stesso a volume uguale, o è sempre proporzionale ai volumi.

Notiamo che le sostanze gassose sono indicate come molecole semplici o molecole composte o molecole integranti. Avogadro rimarca il fatto che Dalton aveva proposto un'ipotesi affatto contraria ritenendo che la diversa attrazione per il calorico delle molecole di sostanze differenti faccia sì che per questo vari la distanza fra le molecole stesse [2]. In termini moderni Dalton indicava idrogeno ed ossigeno con i simboli H e O, intendendo la molecola di queste sostanze elementari come singole specie atomiche⁽¹⁾. Per Avogadro non possiamo conoscere il numero di particelle ultime costituenti la molecola della sostanza elementare [3], quindi le formule chimiche rimangono indeterminate ed in termini moderni possiamo solo scrivere H_n e O_m .

Segue quindi un passo che, in accordo con Cerruti [3], per importanza storica sta alla pari con l'enunciato dell'ipotesi sulla costituzione dei gas:

Partendo da questa ipotesi, si ha il mezzo di determinare assai facilmente le masse relative delle molecole dei corpi che si possono avere allo stato gassoso e il numero relativo di queste molecole nelle combinazioni; poiché i rapporti delle masse delle molecole sono allora gli stessi di quelli delle densità dei diversi gas, a pressione e a temperature uguali, e il numero relativo delle molecole in una combinazione è dato immediatamente dal rapporto dei volumi dei gas che la formano.

Secondo l'ipotesi di Avogadro la densità relativa dell'ossigeno rispetto all'idrogeno rappresenta anche il rapporto tra le masse delle due molecole integranti, in termini moderni possiamo scrivere:

$$\text{densità } O_m / \text{densità } H_n = \text{massa } O_m / \text{massa } H_n \approx 15 \quad (1)$$

Lo stesso vale per l'azoto

$$\text{densità } N_p / \text{densità } H_n = \text{massa } N_p / \text{massa } H_n \approx 13 \quad (2)$$

La spiegazione molecolare della legge di Gay-Lussac sulla reattività tra gas, che implica il numero relativo delle molecole nelle combinazioni, è riportata nella seconda sezione dell'*Essai*. In accordo con Cerruti [3] cerchiamo di seguire i ragionamenti e la retorica di Avogadro riportando un ampio periodo della seconda sezione dell'*Essai* in cui si tratta la reazione tra idrogeno e ossigeno per dare acqua:

Per esempio, il volume dell'acqua supposta gassosa è, come ha fatto vedere Gay-Lussac, doppio di quello del gas ossigeno che vi entra o, il che è poi la stessa cosa, uguale a quello dell'idrogeno, invece di essere uguale a quello dell'ossigeno. Tuttavia esiste un mezzo assai naturale per spiegare i fatti di questo genere in conformità alla nostra ipotesi: ed è di supporre che le molecole costituenti d'un qualsiasi gas semplice, cioè quelle che si trovano a una distanza tale da non poter esercitare la loro mutua azione, non siano formate da una sola molecola elementare, ma risultino da un certo numero di queste molecole riunite in una sola per mezzo dell'attrazione, e che quando le molecole di un'altra sostanza devono essere aggiunte alla prima per formare delle molecole composte, la molecola integrante che ne dovrebbe risultare si divida in due o più parti o molecole integranti composte della metà, del quarto, ecc., del numero di molecole elementari da cui era formata la molecola costituente della prima sostanza, combinate colla metà, col quarto, ecc., del numero di molecole costituenti l'altra sostanza che dovrebbe combinarsi colla molecola totale; oppure, ciò che è lo stesso, con un numero uguale di mezze molecole, di quarti di molecola, ecc., di questa seconda sostanza; di modo che il numero delle molecole integranti del composto diventi il doppio, quadruplo, ecc. di ciò che dovrebbe essere senza questa divisione e tale che basti a soddisfare al volume del gas che ne risulta ^a.

^a Così la molecola integrante dell'acqua, a esempio, sarà composta di una mezza molecola d'ossigeno con una molecola o, il che è la stessa cosa con due mezze molecole d'idrogeno.

Nella prima sezione le sostanze gassose erano state indicate con i termini molecole semplici o molecole composte o molecole integranti. Nella seconda sezione si introducono altri due termini, molecole costituenti e molecole elementari. Per il contesto in cui vengono utilizzati questi nuovi termini possiamo concludere che con molecola costituente si intenda sempre la sostanza gassosa, cioè un termine equivalente a molecola semplice o molecola composta o molecola integrante. Con il termine molecola elementare si dovrà invece intendere una parte di molecola semplice o molecola

composta o molecola integrante. Come è stato riportato da Cerruti [3] in nessun modo Avogadro distingue atomi e molecole. Avogadro non prende posizione sulla costituzione ultima delle molecole elementari ed è quindi falsa l'identificazione delle molecole elementari con i nostri atomi. Nella nota al periodo ripreso dalla seconda sezione dell'*Essai* sopra riportato troviamo una conferma della cautela ontologica di Avogadro: una mezza molecola d'ossigeno e due mezze molecole di idrogeno non sono un atomo di ossigeno e due atomi di idrogeno. Tuttavia il lettore moderno e gli autori dei manuali di Chimica generale in testa sono irresistibilmente tratti a leggere in questa nota la prima corretta descrizione della costituzione della molecola dell'acqua.

In accordo con i risultati di Gay-Lussac e con le definizioni di Avogadro possiamo scrivere, in termini moderni, la reazione di sintesi dell'acqua seconda la quale due volumi di idrogeno reagiscono con un volume di ossigeno per dare due volumi di vapore acqueo nel seguente modo:



Dopo l'aggregazione di idrogeno ed ossigeno la reazione porta alla formazione della molecola integrante dell'acqua. Poiché, in termini moderni, non erano noti i valori dei coefficienti m ed n , Avogadro non ha mai scritto la formula H_2O per rappresentare l'acqua.

Le molecole coinvolte secondo gli intendimenti di Avogadro compongono una gerarchia precisa [5,7] e sono così classificate:

- a) *molecole semplici, molecole composte, molecole integranti*: idrogeno (H_n), ossigeno (O_m) e acqua ($H_nO_{m/2}$);
- b) *molecole costituenti* : idrogeno (H_n), ossigeno (O_m), essendo queste le molecole costituenti della molecola integrante acqua ($H_nO_{m/2}$);
- c) *molecole elementari* : idrogeno (H_n), ossigeno ($O_{m/2}$)

Per Avogadro la massa della molecola d'acqua, avendo scelto come unità la massa dell'idrogeno (H_n), ha il seguente valore:

$$\text{massa } H_nO_{m/2} = [2 \cdot \text{massa } H_n + \text{massa } O_m] / 2 = 17/2 = 8.5 \quad (4)$$

La composizione percentuale dell'acqua sarà quindi:

$$\begin{aligned} H &= 1 \cdot 100 / 8.5 \approx 11.8 \% \\ O &= (15/2) \cdot 100 / 8.5 \approx 88.2 \% \end{aligned} \quad (5)$$

Valori molto prossimi a quelli oggi stabiliti con notevole precisione.

La "legge degli atomi" di Cannizzaro

Cannizzaro, nel *Sunto di un corso di filosofia chimica, fatto nella R. Università di Genova* pubblicato nel 1858 [4], ed ancora nel suo intervento al congresso internazionale di Karlsruhe (3-5 settembre 1860) introduce una

chiara distinzione tra il concetto di molecola e quello di atomo. Cannizzaro considera valida l'ipotesi di Avogadro ed assume per l'idrogeno la formula diatomica H₂, cioè fissa il valore n = 2 nelle formule riportate nell'Eq.(3) :



La densità dell'acqua e dell'ossigeno relative all'idrogeno, circa uguali rispettivamente a 9 e 16, danno come massa molecolare relativa dell'acqua e dell'ossigeno (nella scala massa H = 1) il valore massa H₂O_{m/2} = 18 (cioè 2·9) e O_m = 32 (cioè 2·16). Da ciò si deduce la massa atomica relativa dell'ossigeno O = 16 ed il fatto che l'ossigeno molecolare è diatomico, m = 2, e la formula corretta per l'acqua, H₂O.

Appare quindi evidente come per tutte le sostanze di cui è misurabile la densità gassosa si possa facilmente calcolare il valore della massa molecolare nella scala massa H = 1. Da questi valori, e dalla composizione delle sostanze ottenuta dall'analisi chimica, Cannizzaro arrivò a stabilire attraverso la "legge degli atomi" valori corretti sia delle masse atomiche degli atomi costituenti le molecole sia delle formule molecolari delle sostanze.

Riportiamo il brano del *Sunto* dove viene enunciata "la legge degli atomi" [Rif.4, pp.328-331]:

... le varie quantità dello stesso elemento contenute in diverse molecole son tutte multiple intere di una medesima quantità, la quale, entrando sempre intera, deve a ragione chiamarsi atomo.

... La legge sopra enunciata, da me detta legge degli atomi, contiene in sé quella delle proporzioni multiple e quella dei rapporti semplici tra i volumi; il che dimostro ampiamente nella mia lezione.

L'applicazione della legge degli atomi a scopo didattico è stata illustrata in dettaglio in una precedente pubblicazione [8]. Qui vogliamo solo ricordare, che in termini moderni, secondo l'ipotesi di Avogadro, assumendo diatomica la molecola d'idrogeno (ipotesi di Cannizzaro), possiamo scrivere la densità relativa della sostanza j-esima rispetto all'idrogeno secondo l'equazione

$$d_j/d_{\text{H}_2} = \mathbf{M}_j / 2 \mathbf{m}_\text{H} \quad (7)$$

ponendo $\mathbf{M}_j / \mathbf{m}_\text{H} \equiv M_j$ la massa molecolare relativa della sostanza j-esima M_j (in grassetto le masse assolute delle molecole e degli atomi).

Ovviamente vale la formula $M_j = \sum_i m_i v_{ij}$, dove $m_i \equiv \mathbf{m}_i / \mathbf{m}_\text{H}$ rappresenta la massa atomica relativa dell'atomo i-esimo ed i coefficienti v_{ij} rappresentano il numero di atomi i-esimi per molecola j-esima ⁽²⁾.

La composizione percentuale dell'elemento nella sostanza ($p_{ij} \% = p_{ij} \cdot 100$),

ottenuta con l'analisi chimica operando su quantità macroscopiche di materia, è uguale a quella della singola molecola; possiamo quindi scrivere la seguente equazione generale, che possiamo definire come "l'equazione della legge degli atomi" di Cannizzaro

$$M_j \cdot p_{ij} = m_i \cdot v_{ij} \quad (8)$$

Le masse atomiche si ottengono dai valori minimi della quantità $m_i \cdot v_{ij}$ assumendo per questi casi $v_{ij} = 1$.

Un aspetto centrale della legge degli atomi che merita di essere approfondito riguarda l'assunzione di Cannizzaro relativa alla natura diatomica della molecola di idrogeno. Essa viene giustificata sulla base della legge degli atomi e non come veniva fatto usualmente come ipotesi esplicativa della legge di Gay-Lussac, come aveva fatto per primo Gaudin [9], disegnando le spettacolari Figure I, II e III utilizzate per schematizzare le reazioni di sintesi di cloruro di idrogeno, acqua e ammoniaca a partire da idrogeno e cloro, idrogeno e ossigeno, e idrogeno e azoto, qui riprodotte nella Figura 1. Considerando il caso relativo all'analisi dell'idrogeno nella sostanza j-esima le Eq. (7) e (8) diventano rispettivamente le Eq. (9) e (10), dove con H_n abbiamo indicato la molecola di idrogeno per Avogadro (in termini moderni), essendo n il numero di atomi di idrogeno per molecola ($v_{H/H_n} \equiv n$):

$$dj/d_{H_n} = M_j / (v_{H/H_n} \cdot m_H) \quad (9)$$

$$M_j \cdot p_{Hj} = v_{Hj} \quad (10)$$

Combinando le Eq.(9) e (10) possiamo scrivere

$$(dj/d_{H_n}) \cdot p_{Hj} = (v_{Hj} / v_{H/H_n}) \equiv v_{H_n/j} \quad (11)$$

Il rapporto $(v_{Hj} / v_{H/H_n}) \equiv v_{H_n/j}$ rappresenta il numero di volte che un'intera molecola di idrogeno è contenuta nella molecola j-esima. Per Cannizzaro, in accordo con la legge degli atomi, il numero più piccolo della quantità ottenuta sperimentalmente e relativo alla sostanza $j = HCl$, $(dj/d_{H_n}) \cdot p_{Hj} = v_{Hj}/v_{H/H_n} = 0.5$, corrisponde alla molecola contenente un atomo di idrogeno, cioè $v_{Hj} = 1$. Da questo in accordo con l'Eq.(11) deriva direttamente che $v_{H/H_n} = n = 2$.

Notiamo, infine, che nel caso di sostanze solide e di liquidi alto bollenti, non facilmente vaporizzabili, Cannizzaro utilizza la "legge dei calorigi specifici dei corpi semplici e dei composti" di Dulong e Petit per confermare le masse atomiche di elementi pesanti ottenuti utilizzando la legge degli

atomi, o stimare nuovi valori [Rif.4, pp.338-349]. La “capacità calorifica” per atomo allo stato solido (circa 6 cal·g-atomo⁻¹·°C⁻¹ nella scala m_H = 1) non cambia in prima approssimazione passando dall’elemento ai suoi composti. Indicando con *c* il calore specifico dell’unità di massa della sostanza, possiamo scrivere la legge di Dulong e Petit, in termini moderni, con la seguente equazione:

$$c \cdot M_j / (\sum_i v_{ij}) \approx 6 \quad (12)$$

con $M_j = \sum_i m_i v_{ij}$ = massa molecolare della sostanza. Combinando la legge di Dulong e Petit con misure chimiche di massa equivalente (massa dell’elemento che si combina con 1 g di idrogeno o con 8 g di ossigeno) è possibile ottenere masse atomiche abbastanza precise, essendo queste uguali o multiple della massa equivalente.

Mediante l’applicazione dell’ipotesi di Avogadro e della legge degli atomi Cannizzaro determinò il peso atomico di 18 elementi, il cui valore era già sicuro per 6 elementi (azoto ed alogeni). Per 5 elementi i pesi atomici erano oggetto di discussione (ossigeno, zolfo, carbonio, silicio e boro) e per altri 7 la proposta di Cannizzaro era totalmente innovativa (mercurio, stagno, titanio, zirconio, alluminio, ferro e cromo). Per mezzo dei calori specifici Cannizzaro selezionò 12 pesi atomici di cui 3 già sicuri (sodio, potassio e argento) e 9 riformati (magnesio, calcio, bario, rame, zinco, piombo, manganese e platino) [4].

La determinazione dei pesi atomici corretti o riformati per un totale di 30 elementi da parte di Cannizzaro fu di fondamentale importanza per lo sviluppo della tavola periodica degli elementi di Mendeleev [10].

Conclusioni

Nel presente contributo abbiamo mostrato che, contrariamente a quanto riportato nei manuali di Chimica generale, le molecole idrogeno e acqua si dovrebbero scrivere, in termini moderni, H_n e H_nO_{m/2} secondo Avogadro e correttamente H₂ e H₂O a partire dal fondamentale contributo di Cannizzaro. Dal punto di vista sia epistemologico sia didattico conoscere come si sono evoluti i concetti basilari della chimica ne rafforza l’immagine, la loro profonda comprensione e contribuisce allo sviluppo di una più diffusa cultura scientifica nella nostra società. E’ per questi motivi che invitiamo tutti gli autori di manuali di Chimica generale di mantenere nel loro importante lavoro un giusto equilibrio tra l’approccio didattico e l’approccio storico-epistemologico come qui illustrato prendendo in considerazione i fondamentali contributi di Avogadro e Cannizzaro alla teoria atomico-molecolare.

Note

(1) La prima versione del sistema di segni letterali con i quali si designano attualmente gli elementi chimici venne realizzata nel 1813 da Berzelius. Il chimico svedese propose di adottare come simboli degli elementi le iniziali del nome latino di ogni sostanza. Per distinguere gli elementi che iniziavano con la stessa lettera era sufficiente aggiungere ad essa la lettera successiva del nome dell'elemento; ad esempio C (carbonium), Ca (calcium), Cu (cuprum). Passarono comunque alcuni anni prima che il sistema di Berzelius venisse adottato. Dalton, ancora nel 1837, sosteneva che i simboli di Berzelius gli sembravano "iscrizioni in antico ebraico".

(2) Nella scala $m_H = 1$ la costante di Avogadro vale $N_A = 1/m_H$ (numero di atomi di idrogeno in 1 g di idrogeno atomico). La mole essendo definita, in questa scala, come la quantità di sostanza che contiene un numero di entità elementari (atomi, molecole, ioni, elettroni, altre particelle, o gruppi specificati di tale particelle) pari a quanti atomi sono presenti in 1 g di H. Si noti che la massa relativa di un atomo o di una molecola, $m_i \equiv m_i/m_H$ o $M_j \equiv M_j/m_H$, ne rappresenta anche la massa molare espressa in unità $g\ mol^{-1}$. I primi valori della costante di Avogadro sono stati ottenuti nei primi anni del XX secolo. Oggi l'unità di massa atomica è basata sulla scala $m_{^{12}C} = 12$. Nel Sistema Internazionale di Unità di Misura (SI) la mole è definita come la quantità di sostanza che contiene un numero di entità elementari (atomi, molecole, ioni, elettroni, altre particelle, o gruppi specificati di tale particelle) pari a quanti atomi ^{12}C sono presenti in 12 g di ^{12}C . Tale numero rappresenta la costante di Avogadro $N_A = 12/m_{^{12}C} = 6.022140857 \times 10^{23}\ mol^{-1}$ (J. Fisher, J. Ullrich, *The new system of units*, Nature Physics 12, 2016, pp.4-7).

Bibliografia

- [1] M. Ciardi, *Amedeo Avogadro, Una politica per la scienza*, Roma, Carocci, 2006.
- [2] A. Avogadro, *Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons*, in "Journal de Physique", **73**, 1811, pp.58-76. Tr. It. di Maria Guareschi in A. Avogadro, *Opere scelte*, Torino, UTET, 1911, pp.29-52.
- [3] L. Cerruti, Avogadro, Berzelius e la chimica della prima metà del XIX secolo, in "Il fisico sublime, Amedeo Avogadro e la cultura scientifica del primo Ottocento", a cura di M. Ciardi, Il Mulino, 2007, pp.117-146.
- [4] S. Cannizzaro, *Sunto di un corso di Filosofia Chimica fatto nella R. Università di Genova*, in "Nuovo Cimento", **7**, 1858, pp.321-366.
- [5] M. Ciardi, *Avogadro 1811*, Fondazione <<Filippo Burzio>>, Centro Studi Piemontesi, 2011.

[6] J.-L. Gay-Lussac, *Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres*, in “Mémoires de Physique et de Chimique de la Société d’Arcueil”, **2**, 1809, pp.207-234.

[7] M. Ciardi, *Avogadro’s Concept of the Atom: Some New Remarks*, in “Ambix. The Journal of the Society for the History of Alchemy and Chemistry”, XLVIII, **1**, 2001, pp.17-24.

[8] G. Moretti, *Avogadro, Cannizzaro e la <<legge degli atomi>>*, in F. Calascibetta (a cura di), *Atti del XIII Convegno di Storia e Fondamenti della Chimica (Roma, 23-26 settembre 2009)*, Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL. Memorie di Scienze Fisiche e Naturali, vol.127, pp.243-253, Roma 2009.

[9] A.M. Gaudin, *Recherches sur la Structure intime des Corps inorganiques définis, et Considérations générales sur le rôle que jouent leurs dernières particules dans les principaux phénomènes de la nature, tels que la conductibilité de l’électricité et de la chaleur, le magnétisme, la réfraction (simple ou double) et la polarisation de la lumière*, in “Annales de Chimie et de Physique”, **52**, 1833, pp.113-133.

[10] E.R. Scerri, *The Periodic Table, Its Story and Its Significance*, Oxford University Press, 2007.

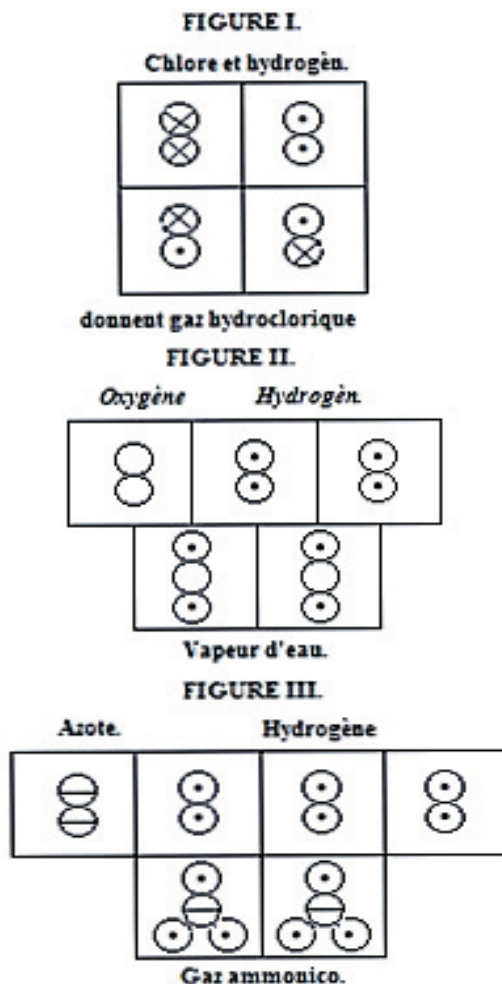


Figura 1. Ipotesi esplicitiva della legge di Gay-Lussac e dell'ipotesi di Avogadro proposta da Gaudin [9] nel 1833 per razionalizzare i risultati relativi alle reazioni tra i gas cloro e idrogeno per dare "acido cloridrico", ossigeno e idrogeno per dare vapore d'acqua, e azoto e idrogeno per dare ammoniaca.

Il lavoro di Cannizzaro ad Alessandria (1851-1855): la chimica prima della legge degli atomi

*La scoperta della reazione di dismutazione da aldeide benzoica
ad alcol benzilico e benzoato di potassio*

Giuliano Moretti

Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma
Piazzale A. Moro, 5 00185 Roma
(giuliano.moretti@uniroma1.it)

Riassunto

Le tre lettere di Cannizzaro pubblicate negli *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nel biennio 1853-1854, tutte con lo stesso titolo, *Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol*, annunciano alla comunità dei chimici la scoperta e le proprietà chimiche *dell'alcole corrispondente all'acido benzoico* (l'alcol benzilico). Le formule delle sostanze sono determinate applicando la *legge degli equivalenti* sia ai risultati dell'analisi elementare (C, H), sia alle misure di densità di vapore secondo il metodo di Dumas. Nell'arco di pochi anni da queste prime pubblicazioni Cannizzaro rivoluzionerà la chimica con la pubblicazione del *Sunto di un corso di filosofia chimica, fatto nella R. Università di Genova* (Nuovo Cimento Vol.7, pp.321-366, 1858), definendo chiaramente i concetti di molecola e di atomo e applicando magistralmente agli stessi risultati sperimentali l'ipotesi di Avogadro e la *legge degli atomi*.

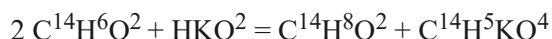
Abstract

In the 1853-1854 years, Cannizzaro published three letters in the *Annalen der Chemie und Pharmacie*. These letters had all the same title, i.e. *Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol*, and were written to describe the synthesis and the chemical properties of the benzil alcohol. The formulas of the substances were obtained according to the *law of equivalents*, starting from the elementary analyses of C and H and the density measurements of the vapors, as resulting from the Dumas' method. Just a few years later these first publications, Cannizzaro published the work *Sunto di un corso di filosofia chimica, fatto nella R. Università di Genova* (Nuovo Cimento Vol.7, pp.321-366, 1858), through which he establish a kind of chemical revolution since for the first time a clear distinction between the concepts of molecule and atom is reported, and a very fine application of the Avogadro's hypothesis and the *law of atoms* is made.

Introduzione

Le tre lettere di Cannizzaro pubblicate negli *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nel biennio 1853-1854, tutte con lo stesso titolo, *Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol*, annunciano alla comunità dei chimici la scoperta e le proprietà chimiche *dell'alcole corrispondente all'acido benzoico*.

L'alcol corrispondente all'acido benzoico, è il nome usato da Cannizzaro nella prima lettera per indicare l'alcol benzilico, mentre nella seconda e nella terza lettera lo chiama *acido benzoico-alcol*. Tali nomi verranno definitivamente sostituiti da *alcole benzoico* a partire dal 1855 con la pubblicazione intitolata *Sull'Alcole Benzoico* (Nuovo Cimento, Vol.1, pp.84-99, 1855). In questa pubblicazione, l'ultima di Cannizzaro relativa al periodo trascorso al Collegio-Convitto Nazionale di Alessandria [1], subito prima del suo trasferimento all'Università di Genova, viene riportata in forma esplicita la reazione oggi nota come *reazione di Cannizzaro*:



(I numeri qui riportati in apice rispetto al simbolo dell'elemento, vengono riportati al pedice nelle tre lettere pubblicate negli *Annalen der Chemie und Pharmacie*.)

La legge degli equivalenti era stata assunta dalla maggioranza dei chimici attivi ai tempi della pubblicazione del *Sunto* (1858) a fondamento della determinazione delle costanti fondamentali della chimica, che loro chiamavano pesi equivalenti. Cannizzaro stesso riporta la seguente definizione della legge degli equivalenti: "I numeri che rappresentano i rapporti in cui diversi corpi si combinano colla stessa quantità di uno solo di essi esprimono altresì il rapporto con cui si combinano tra di loro. E' questa l'espressione più generale della legge degli equivalenti" (in S. Cannizzaro, Prefazione ed aggiunte al primo capitolo del trattato di Faustino Malaguti *Leçons élémentaires de chimie*, Vol.1, Dezobry et E. Magdeleine, Paris 1853, *Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita*, Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata, Tip. "Leonardo Da Vinci" 1926, Roma, pp. 431-477).

Le analisi elementari e le misure di densità di vapore di sostanze contenenti C, H e O erano interpretate sulla base dei seguenti pesi equivalenti H = 1, C = 6 e O = 8, e sulle formule OH e CO₂ per rappresentare l'acqua e l'acido carbonico. Di conseguenza tutte le formule riportate da Cannizzaro fino al 1857, presentano un numero atomi di carbonio e di ossigeno doppio rispetto alle formule corrette.

Si noti che allora non si aveva nessuna concezione teorica riferibile alla

nostra idea di struttura molecolare. Solo nel 1858 con la pubblicazione del *Sunto di un corso di filosofia chimica, fatto nella R. Università di Genova* (Nuovo Cimento Vol.7, pp.321-366, 1858) Cannizzaro chiarirà definitivamente i concetti di molecola e di atomo. L'ipotesi di Avogadro e la legge degli atomi sono i principi fondamentali utilizzati da Cannizzaro per la definizione operativa di peso molecolare di una sostanza e di peso atomico di un elemento (relativi all'atomo di idrogeno $H=1$). Cannizzaro aprirà così la strada per la corretta rappresentazione sia delle formule molecolari, sia delle formule di struttura delle molecole, con il contributo di Kekulé, Couper, Butlerov e altri [2], e permetterà a Mendeleev di presentare nel 1869 la Tavola periodica degli elementi, rimasta essenzialmente immutata per circa 70 anni [3].

Riportiamo di seguito le tre lettere tradotte dal tedesco e un commento sull'applicazione della *legge degli equivalenti* per determinare la formula dell'alcol benzoico, come riportato da Cannizzaro nel lavoro pubblicato sul Nuovo Cimento nel 1855.

Con il *Sunto* del 1858 Cannizzaro abbandona la *legge degli equivalenti* in favore della *legge degli atomi*. Per mezzo di questa nuova legge, Cannizzaro delinea un percorso interpretativo della realtà chimica lineare ed elegante a partire dalla corretta interpretazione dell'ipotesi di Avogadro [4-7].

Ove ritenuto necessario, per la chiarezza del testo, sono riportate tra parentesi alcune annotazioni in carattere corsivo.

Sull'alcole corrispondente all'acido benzoico (*Annalen der Chemie und Pharmacie* vol. 88, pp. 129-130, 1853)

di S. Cannizzaro

L'olio che si ottiene attraverso l'effetto di una soluzione di potassa alcolica sull'olio di mandorle amare, ha questa formula $C_{14}H_8O_2$ (*alcole benzilico*). È incolore, ha un peso specifico maggiore rispetto all'acqua, rifrange fortemente la luce e bolle a 204° . Sebbene la composizione di questa sostanza non corrisponda alla formula di un alcole in senso proprio $C_nH_{n+2}O_2$ questa si comporta con i reagenti come un alcole, come se la corrispondente aldeide potesse essere considerata il puro olio di mandorle amare $C_{14}H_6O_2$ (*benzaldeide*).

Sotto l'effetto di acido nitrico diluito e con riscaldamento moderato, questo nuovo alcole dà idruro di benzoile, sotto l'effetto dell'acido cromico dà l'acido benzoico.

I vapori di quest'alcole sopra una spugna di platino arroventata, danno un olio che ha un peso specifico minore dell'acqua, presumibilmente con formula $C_{14}H_6$.

Aggiungendo una soluzione di acido cloridrico concentrato nella soluzio-

ne contenente l'alcole corrispondente dell'acido benzoico si sviluppa calore e si ottiene un liquido, che si separa in due strati; quello inferiore è la soluzione acquosa concentrata di acido cloridrico, quello superiore è il composto etero del cloro $C_{14}H_7Cl$ che si differenzia dall'alcole corrispondente dell'acido benzoico. E' un liquido che ha un forte odore, che rifrange molto la luce, ha un peso specifico maggiore dell'acqua e bolle tra 180° e 185° .

Per reazione con idrossido di potassio questo composto forma cloruro di potassio e l'alcole corrispondente dell'acido benzoico. Se si riscalda con una soluzione alcolica di ammoniaca a bagnomaria, si forma cloruro d'ammonio e una base cristallizzabile che fonde ad alta temperatura, dato che il punto di fusione è quello della toluidina.

Se si mescola una soluzione dell'alcole corrispondente dell'acido benzoico in acido acetico con una miscela di acido solforico e acido acetico, galleggerà sulla superficie un olio, l'etere acetico dell'alcole corrispondente all'acido benzoico $C_{18}H_{10}O_4$. Questo composto è incolore, con un peso specifico maggiore dell'acqua, bolle a 210° , ha un piacevole odore aromatico, che ricorda quello di un certo tipo di pere; in soluzione di potassa a caldo si decompone in acido acetico e nell'alcole corrispondente all'acido benzoico. Questo alcole sembra essere un tipo di una famiglia di alcoli del tutto nuova, della cui ricerca, mi sto occupando in questo momento.

Sull'alcole corrispondente all'acido benzoico
(*Annalen der Chemie und Pharmacie* vol. 90, pp. 252-254, 1853)

di S. Cannizzaro

Avevo comunicato* che mandando il vapore dell'alcol corrispondente all'acido benzoico sopra una spugna di platino arroventata si otteneva un olio, con un peso specifico maggiore di quello dell'acqua, la cui formula probabilmente era $C_{14}H_6$.

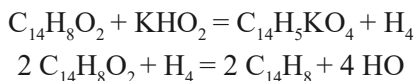
Ma non è così; l'olio in questione è una miscela di diversi prodotti, tra i quali io sono riuscito a riconoscere e separare il benzene. In questa miscela è compreso anche un corpo solido, che al momento non posso indagare in modo approfondito, perché la quantità è troppo piccola.

L'alcol corrispondente all'acido benzoico, in contatto con acido solforico a caldo, in presenza di cloruro di zinco o acido fosforico anidro, diventa una sostanza resinosa non solubile in acqua, alcol o etere, molto poco solubile in acido solforico fumante, che si ammorbidisce nell'acqua bollente. Non sono ancora riuscito ad individuarne la composizione.

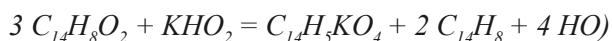
* Questi Annali LXXXVIII, 129.

Sotto l'effetto della potassa alcolica concentrata, l'alcol corrispondente all'acido benzoico dà il benzoato di potassio e un idrocarburo $C_{14}H_8$ (toluene; benzoene di Deville).

In condizioni riducenti, l'alcol diventa un idrocarburo, ed ha con questo lo stesso rapporto che c'è tra metanolo e metano.



(nel lavoro pubblicato sul Nuovo Cimento del 1855 Cannizzaro riporta la somma delle due reazioni:



Si distilla una miscela di acido benzoico-alcol e di potassa alcolica concentrata. Nel residuo solido l'idrocarburo comincia a trasformarsi, miscelato all'acido benzoico-alcol non decomposto. Al fine di mantenere puro l'idrocarburo lo si distilli ancora una volta, raccogliendo la frazione che bolle sotto 116° ; si misceli con acido solforico concentrato, che rende l'acido benzoico-alcol una resina.

Il liquido decantato verrà lavato con una soluzione di carbonato alcalino e distillato su acido fosforico anidro. Il preparato così ottenuto in un bagno freddo non solidifica; bolle a 114° ; ha l'odore della benzina.

Dalla sua analisi si sono ottenuti questi valori:

- I) 0,188 di sostanza 0,629 di acido carbonico e 0,150 di acqua
- II) 0,414 di sostanza hanno dato 1,385 di acido carbonico e 0,325 di acqua
- III) 0,398 di sostanza hanno dato 1,331 di acido carbonico e 0,309 di acqua

valori trovati

	I	II	III		calcolato
carbonio	91,247	91,214	91,208	C14	91,305
idrogeno	8,864	8,722	8,628	H8	8,695

Il punto di ebollizione a 114° corrisponde a quello trovato da Gerhardt per il benzoene, l'odore è proprio lo stesso.

Allo stesso modo in cui l'etere acetico (*acetato di etile* " $C_8H_8O_4$ ") che si differenzia dal distillato è polimero con l'aldeide (*aldeide acetica* " $C_4H_4O_2$ ") e probabilmente isomero della metaldeide (" $(C_4H_4O_2)_n$ "); anche l'etere benzoico dell'acido benzoico-alcol (*benzoato di benzile* " $C_{28}H_{12}O_4$ ") è polimero con l'aldeide di questo alcol (*benzaldeide* " $C_{14}H_6O_2$ "), e cioè con l'olio di mandorle amare, e isomero con il benzoino. (" $C_{28}H_{12}O_4$ "; in una soluzione contenente cianuro di potassio due molecole

di aldeide benzoica condensano per dare il benzoïno, un α -ossichetone)

Si ottiene questo tipo di etere attraverso la distillazione dello stesso equivalente di cloruro di benzoile e di acido benzoico-alcol; nella porzione trasformata per prima è contenuto un po' di acido benzoico e del cloroetil corrispondente all'acido benzoico-alcol. Inoltre si ottiene questo tipo di etere attraverso la distillazione di acido benzoico-alcol con l'acido benzoico anidro di Gerhardt. Se il distillato viene raffreddato, l'etere benzoico dell'acido benzoico-alcol cristallizza, circondato da un olio giallo, che cambia soltanto di poco la composizione del primo. Cristallizza sotto forma di aghi di colore bianco, talvolta sotto forma di romboedri; sopra i 20° si scioglie in un olio incolore che rimane liquido per giorni e si rapprende solo in una miscela fredda. Il suo composto ha la formula $C_{28}H_{12}O_4$.

Sull'alcol corrispondente all'acido benzoico
(*Annalen der Chemie und Pharmacie* vol. 92, pp. 113-117, 1854)

di S. Cannizzaro

Ad integrazione delle mie precedenti comunicazioni*, riporto qui di seguito qualche altro risultato che ho ottenuto continuando le ricerche sull'acido benzoico-alcol; ciò deriva dalla totale analogia che esiste tra l'acido benzoico-alcol e gli altri alcoli, e non mi resta che descrivere l'etere (*estere*) ottenuto dall'accoppiamento acido-alcol.

Il fluoruro di silicio non ha nessun effetto sull'acido benzoico-alcol; quest'ultimo può essere distillato in un flusso di questo gas senza subire alcuna alterazione. Il fluoruro di boro invece ha un effetto molto forte sull'acido benzoico-alcol; si sviluppa calore, si crea acido borico, acido idrofluoborico e una sostanza resinosa.

Se quest'ultima viene trattata con una soluzione acquosa alcalina, poi con acqua pura, con alcol e con etere, seccata a 170°, sciolta nel solfuro di carbonio o nel cloroformio, e quindi separata per evaporazione della soluzione, si ottiene una sostanza amorfa, traslucida, del colore dell'ambra, che non si scioglie per nulla in acqua, quasi per nulla nell'alcol, molto poco nell'etere, tuttavia si scioglie molto facilmente nella trementina, nel solfuro di carbonio e nel cloroformio, al calore diventa morbida e poi fonde, e a temperature ancora più alte si decompone, dato che contiene prodotti solidi e liquidi volatili, e lascia un residuo carbonioso.

In seguito all'analisi ho ottenuto questi risultati: 92,860 % di carbonio e 6,817 % di idrogeno.

* In questi stessi Annali LXXXVIII, 129; XC, 252.

Questa composizione corrisponde abbastanza da vicino alla formula $C_{14}H_6$ ma le caratteristiche fisiche mostrano che la vera formula della sostanza è un multiplo di $C_{14}H_6$, probabilmente $C_{28}H_{12}$, dato che è isomera con lo stilbene.

Si ottiene una sostanza resinosa con le stesse caratteristiche e probabilmente anche della stessa composizione, agitando l'acido benzoico-alcol con ordinario acido solforico e scaldando lo stesso con cloruro di zinco, con acido fosforico anidro o con acido borico fuso.

L'acido borico fuso esercita sull'acido benzoico-alcol due effetti successivi: tra 100° e 120° lo trasforma nell'etere corrispondente $C_{28}H_{14}O_2$, a una temperatura maggiore quest'ultimo si trasforma in una sostanza resinosa $C_{28}H_{12}$.

Sembra che con l'acido fosforico anidro si abbia allo stesso modo questi due effetti; ma usando quest'ultimo sono stato in grado di descrivere soltanto l'idrocarburo resinoso.

L'etere che corrisponde all'acido benzoico-alcol si prepara in questa maniera. Si mescola l'acido benzoico-alcol con acido borico anidro in polvere fina fino ad ottenere un impasto, che deve essere riscaldato per un'ora in un palloncino di vetro in un bagno di olio tra 120° e 125° ; il composto si solidifica e si colora di marrone; lo si tratta con acqua in ebollizione e con una soluzione di carbonato alcalino, fino a che tutto l'acido borico non si sia disciolto. A questo punto sulla superficie del liquido galleggia un olio dal colore verde-marrone. Questo viene sottoposto a distillazione; il composto in trasformazione sotto i 300° contiene ancora acido borico-alcol inalterato; tra i 300° e il 315° contiene l'etere dell'acido benzoico-alcol.

Nella storta rimane ancora una certa quantità di idrocarburo resinoso, che è bagnato con l'etere dell'acido benzoico-alcol. Si cerchi di distillare l'ultima porzione di questo etere attraverso dei successivi aumenti di temperatura, così si ottengono dei prodotti di decomposizione. L'etere dell'acido benzoico-alcol è un liquido oleoso incolore, che da alcune angolazioni mostra una colorazione indaco; questo colore è presente anche ai margini dell'idrocarburo resinoso, quando questo è bagnato con l'etere dell'acido benzoico-alcol.

Questo etere bolle tra 310° e 315° e la sua analisi ha dato i seguenti risultati:

- I. 0,257 di sostanza ha dato 0,798 CO_2 e 0,170 HO
- II. 0,402 di sostanza ha dato 1,244 CO_2 e 0,264 HO
- III. 0,319 di sostanza ha dato 0,988 CO_2 e 0,207 HO

Questi risultati sono concordi con i numeri richiesti dalle formule $C_{14}H_7O$ e $C_{28}H_{14}O_2$:

	calcolato	I	II	III
carbonio	84,848	84,683	84,371	84,468
idrogeno	7,070	7,329	7,290	7,213

L'etere dell'acido benzoico-alcol dà con l'acido solforico e con l'acido fosforico una sostanza resinosa, che probabilmente è identica a ciò che deriva dall'acido benzoico-alcol.

Se l'etere dell'acido benzoico-alcol viene riscaldato qualche grado al di sopra di 315° in un tubo chiuso, si colora del giallo dell'ambra; contiene molto poco della sostanza resinosa, olio di mandorle amare (che si può dividere per mezzo di una soluzione acquosa satura di bisolfito di sodio) e un olio leggero, che ha l'odore del toluene e come questo in una miscela fredda non si rapprende; non avevo il quantitativo sufficiente di sostanza per analizzare questa sostanza oleosa, che ritengo sia toluene $C_{14}H_8$.

In questa scomposizione non si libera nessun gas. Sembra quindi che la reazione si svolga come segue.

Una piccola parte dell'etere dell'acido benzoico-alcol si scompone in acqua e idrocarburo $C_{28}H_{12}$ ($C_{28}H_{14}O_2 = C_{28}H_{12} + 2HO$), la maggior parte in idruro di benzoile e toluene ($C_{28}H_{14}O_2 = C_{14}H_6O_2 + C_{14}H_8$).

Questa scomposizione sarebbe analoga a quella che avviene all'etere 10 volte clorurato della serie etile attraverso il calore ($C_8Cl_{10}O_2 = C_4Cl_4O_2 + C_4Cl_8$).

Probabilmente l'etere della serie etile, riscaldando maggiormente, si scompone in aldeide ed etile-idrogeno ($C_8H_{10}O_2 = C_4H_4O_2 + C_4H_6$).

Nel suo trattato Liebig ha comunicato i risultati che egli ha raggiunto sui prodotti di ossidazione dell'alcol con la scomposizione dell'etere attraverso il calore; egli ottenne aldeide, acqua, un gas oleoso (C_4H_4) e gas delle paludi (C_2H_4). Il volume del gas oleoso era più considerevole di quello del gas delle paludi.

Quindi premettendo che una parte dell'etere si scompone in gas oleoso e acqua ($C_8H_{10}O_2 = 2C_4H_4 + 2HO$), un'altra parte in aldeide ed etile-idrogeno e che l'etile-idrogeno si scompone in gas oleoso e gas delle paludi – si ha la spiegazione per l'origine dei prodotti, che Liebig ha ottenuto attraverso la scomposizione dell'etere con un forte riscaldamento; e la scomposizione dell'etere sarebbe comparabile con quella del prodotto 10 volte clorurato e con quella dell'etere dell'acido benzoico-alcol.

La scomponibilità dell'etere dell'acido benzoico-alcol mi ha impedito di calcolare la densità del suo vapore. Cercherò in seguito di analizzarla per la supposta formula $C_{28}H_{14}O_2$ attraverso la sintesi, secondo il metodo di Williamson, e di analizzare il liquido che ho ritenuto essere toluene.

***Sull'Alcole Benzoico. Memoria del Prof. Stanislao Cannizzaro,
Nuovo Cimento, Vol.1, pp.84-99, 1855. Estratto da p.88 a p.90***

“L'alcole benzoico è un olio scolorito, il quale refrange fortemente la luce, non esercita veruna azione sulla luce polarizzata, ed ha una densità di 1,059. Esso bolle a 204°, e distilla senza alterazione.

La sua analisi mi ha dato i seguenti risultati:

	I	II	II	IV
Materia impiegata	0,334	0,357	0,327	0,487
Acqua prodotta	0,230	0,241	0,226	0,338
Acido carbonico ottenuto	0,951	1,015	0,931	1,388

Da cui si ricava la formula $C^{14}H^8O^2$:

		Calcolo	Esperienza			
			I	II	III	IV
C^{14}	84	77,77	77,64	77,54	77,65	77,73
H^8	8	7,40	7,65	7,50	7,41	7,46
O^2	16	14,83	14,71	14,96	14,94	14,81
	108	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

La formula precedentemente ammessa per l'alcole benzoico è confermata dalla sua condensazione allo stato di vapore. Difatti ammettendo, come per altre sostanze organiche, che i suoi elementi siano condensati in 4 volumi, la densità calcolata sopra questo dato sarebbe 3,740: una prima esperienza diretta ha dato 3,852; ma siccome il liquido condensato nel pallone mostrava qualche indizio di alterazione, ho creduto conveniente di farne una seconda, la quale mi ha fornito gli appresso risultati:

Eccesso di peso del pallone pieno di vapore su quello pieno d'aria	0g,465
Volume interno del pallone misurato a + 8°	342 ^{cc}
Temperatura del vapore	245°C
Temperatura ambiente	+ 7°
Pressione	753 ^{mm}
Aria rimasta	0
Densità =3,844	

Quest'ultimo numero, come si vede, non si allontana gran fatto dal calcolo, e la piccola differenza è abbastanza spiegata dalla leggera alterazione che induce nella sostanza la elevata temperatura a cui sono stato costretto di riscaldarla, onde evitare la maggiore condensazione che ha luogo nel vapore quando, la sua temperatura si avvicina al limite della ebollizione.”

I calcoli di Cannizzaro per determinare la formula dell'alcole benzoico basati sulla legge degli equivalenti

I calcoli riportati da Cannizzaro si ricostruiscono considerando le formule dell'acqua e dell'acido carbonico ed i loro pesi equivalenti, rispettivamente $\text{HO} = 9$ e $\text{CO}_2 = 22$ ($\text{H} = 1$, $\text{C} = 6$, $\text{O} = 8$). La formula $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^2 = 108$ viene proposta sulla base della determinazione della densità del vapore con il metodo di Dumas, applicando l'ipotesi di Avogadro nel contesto della legge degli equivalenti.

L'ipotesi di Avogadro nel contesto della legge degli equivalenti prevede che nelle stesse condizioni di pressione e temperatura: “se si prende per unità il volume d'un equivalente d'ossigeno, i volumi equivalenti dell'idrogeno, del cloro, del bromo, dell'iodo, dell'azoto saranno tutti rappresentati dal numero 2, quelli dell'ammoniaca, dell'acido idroclorico, idrobromico, idriodico, e tutte le materie organiche volatili saranno rappresentati da 4.” (vedi Nota 1. Raffaele Piria, *Lezioni Elementari di Chimica Organica*, Paravia, Torino 1865, p.175).

Considerando i dati di Cannizzaro relativi alla determinazione dell'equivalente dell'alcole benzoico mediante il metodo di Dumas, e il valore della densità dell'aria riportata a condizioni normali (temperatura di 0°C e pressione di 760 mmHg) pari a 0,0012932 g/cc e la densità dell'idrogeno relativa all'aria pari a 0,06926 (valori riportati da Piria, in effetti $0,08987 / 1,2929 = 0,06949$), possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \text{Peso della sostanza nel pallone} &= \\ &= 0,465 + 0,0012932 \times 342 \times 753 / [760 (1 + 0,00367 \times 7)] = \\ &= 0,465 + 0,4272 = 0,892 \text{ g} \end{aligned}$$

Il peso della sostanza nel pallone si ottiene con il seguente calcolo:

Il peso (pallone + aria), alla temperatura di 7°C e alla pressione barometrica di 753 mmHg, viene sottratto al peso (pallone + sostanza), ottenuto nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, per dare l'eccesso di peso del pallone pieno di vapore su quello pieno d'aria, ed è pari a 0,465 g. Tale valore rappresenta la differenza tra il peso della sostanza e il peso dell'aria nello stesso volume del pallone di vetro.

Il peso dell'aria (0,4272 g) è stato calcolato a partire dalla densità dell'aria a condizioni normali dopo che il volume occupato dall'aria a 7°C e a 753 mmHg viene anch'esso riportato a condizioni normali: si noti che

0,00367 \approx 1/273. Quest'ultima pesata (pallone + sostanza) viene fatta dopo che il pallone di vetro, precedentemente saldato mentre il vapore della sostanza al suo interno era mantenuto alla temperatura di 245°C, è tornato alla temperatura ambiente (7°C). Il volume geometrico del pallone pari a 342 cc è stato determinato riempiendo il pallone di mercurio metallico allo stato liquido, alla temperatura di 8°C, misurando direttamente il volume del mercurio o dal suo peso, conoscendone la densità.

Per calcolare la densità della sostanza (peso/volume) dobbiamo prima riportare il volume da essa occupato a 753 mmHg e alla temperatura di 245°C a condizioni normali

$$\text{Volume occupato della sostanza riportato a condizioni normali} = \\ = 342 \times 753 / [760 \times (1 + 0,00367 \times 245)] = 178,4 \text{ cc}$$

$$\text{Densità della sostanza relativa all'aria} = (0,892/178,4)/0,0012932 = 3,866$$

$$\text{Densità della sostanza relativa all'idrogeno} = 3,866/0,06926 = 55,8$$

Equivalentente della sostanza = 55,8 \times 2 = 111,6 in ottimo accordo, come rimarcato da Cannizzaro, con il valore calcolato per la formula C¹⁴H⁸O².

Dalla “legge degli equivalenti” alla “legge degli atomi”

Cannizzaro, nel *Sunto* pubblicato nel 1858, ed ancora nel suo intervento al primo congresso internazionale dei chimici di Karlsruhe (3-5 settembre 1860), introduce una chiara distinzione tra il concetto di molecola e quello di atomo. Cannizzaro considera valida l'ipotesi di Avogadro ed assume per l'idrogeno la formula diatomica H₂.

Appare quindi evidente come per tutte le sostanze di cui è misurabile la densità gassosa si possa facilmente calcolare il valore del peso molecolare relativo al peso dell'atomo d'idrogeno (H = 1). Da questi valori, e dalla composizione delle sostanze ottenuta dall'analisi chimica, Cannizzaro arrivò a stabilire attraverso la “legge degli atomi” valori corretti dei pesi atomici degli atomi costituenti le molecole e le corrette formule molecolari delle sostanze.

Riportiamo il brano del *Sunto* dove viene enunciata “la legge degli atomi” ((Nuovo Cimento Vol.7, pp.321-366, 1858) alle pagine 328-331:

... le varie quantità dello stesso elemento contenute in diverse molecole son tutte multiple intere di una medesima quantità, la quale, entrando sempre intera, deve a ragione chiamarsi atomo.

... La legge sopra enunciata, da me detta legge degli atomi, contiene in sé quella delle proporzioni multiple e quella dei rapporti semplici tra i volumi; il che dimostro ampiamente nella mia lezione.

L'applicazione della legge degli atomi a scopo didattico è stata illustrata

in dettaglio in precedenti pubblicazioni [4, 5]. Mediante l'applicazione dell'ipotesi di Avogadro e della legge degli atomi Cannizzaro determinò il peso atomico di 17 elementi, il cui valore era già sicuro per 5 elementi (azoto ed alogeni). Per 5 elementi i pesi atomici erano oggetto di discussione (ossigeno, zolfo, carbonio, silicio e boro) e per altri 7 la proposta di Cannizzaro era totalmente innovativa (mercurio, stagno, titanio, zirconio, alluminio, ferro e cromo). Per mezzo dei calori specifici Cannizzaro selezionò 11 pesi atomici di cui 3 già sicuri (sodio, potassio e argento) e 8 riformati (magnesio, calcio, bario, rame, zinco, piombo, manganese e platino).

La determinazione dei pesi atomici corretti o riformati per un totale di 28 elementi da parte di Cannizzaro fu di fondamentale importanza per lo sviluppo della tavola periodica degli elementi di Mendeleev [3, 6, 7].

Conclusioni

Commentando uno dei contributi più importanti di Cannizzaro alla chimica organica, la scoperta della reazione di dismutazione della benzaldeide con potassa alcolica per dare alcol benzilico e benzoato di potassio, descritto con una serie di pubblicazioni negli anni 1853-1855, abbiamo messo in luce il passaggio dalla legge degli equivalenti e dell'ipotesi di Avogadro applicata nel contesto di tale legge alla corretta applicazione dell'ipotesi di Avogadro e alla legge degli atomi, cioè la rivoluzione chimica realizzata da Cannizzaro con la pubblicazione del *Sunto* nel 1858. Tale rivoluzione ha portato ai seguenti risultati:

definizione corretta dei concetti di molecola e atomo,

determinazione dei pesi molecolari e dei pesi atomici corretti per le sostanze e gli elementi,

determinazione delle formule molecolari corrette delle sostanze.

Questi notevolissimi risultati forniranno le solide basi su cui saranno costruite la teoria della valenza e la determinazione delle formule di struttura delle molecole.

Non ci stancheremo mai di ricordare agli studenti di chimica che non conosciamo approfonditamente la nostra scienza se non ne conosciamo anche la storia. Dal punto di vista sia epistemologico sia didattico conoscere l'evoluzione dei concetti fondamentali della chimica ne rafforza l'immagine, la loro profonda comprensione e contribuisce allo sviluppo di una più diffusa cultura scientifica nella nostra società.

Ringraziamenti

Si ringraziano: il Prof. Bruno Botta, Dipartimento di Chimica e Tecnolo-

gia del Farmaco (Sapienza Università di Roma) e il Prof. Giovanni Zappia, Dipartimento di Scienze Biomolecolari (Università degli Studi di Urbino) per l'interesse mostrato in questa ricerca e per la lettura del manoscritto; la Dott.ssa Marina Dalla Torre, responsabile della Biblioteca del Dipartimento di Chimica (Sapienza Università di Roma) per l'aiuto prestatomi nella ricerca bibliografica; la Dott.ssa Alberta Arena (XXX ciclo della Scuola di dottorato in Archeologia, Dipartimento di Scienze dell'Antichità., Sapienza Università di Roma) per la traduzione delle tre lettere di Cannizzaro pubblicate in tedesco negli *Annalen der Chemie und Pharmacie*.

Note

(1) Possiamo comprendere il significato della frase ripresa dal manuale del Piria considerando che i volumi equivalenti riportati a condizioni normali e riferiti al volume equivalente dell'ossigeno ($= 8/1,42895 \text{ Lequivalente}^{-1}$) per Dumas, Piria e Cannizzaro, sono uguali a 2 per H_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 e N_2 , e uguali a 4 per NH_3 , HCl , HBr , HI e tutte le materie organiche volatili.

Ad esempio, per l'azoto (peso equivalente = 14) abbiamo

$$(14/1.2505) / (8/1.42895) \approx 2,$$

$$\text{per l'idrogeno } (1/0.08987) / (8/1.42895) \approx 2,$$

$$\text{per l'ammoniaca } (17/0.7714) / (8/1.42895) \approx 4.$$

Quindi per una sostanza organica

$$\begin{aligned} &(\text{peso equivalente/densità}) / (8/1.42895) = 4, \text{ da cui (peso equivalente)} = \\ &= (\text{peso molecolare}) = 4 \times (8/1.42895) \times (\text{densità sostanza}) \end{aligned}$$

Possiamo riferire la densità della sostanza all'aria e poi all'idrogeno, come fatto da Cannizzaro nel calcolo sopra riportato. Infatti possiamo scrivere

$$\begin{aligned} &(\text{peso equivalente}) = (\text{peso molecolare}) = \\ &= 2 \times (\text{densità sostanza / densità idrogeno}) = \\ &= 2 \times (1/0.08987) \times (\text{densità sostanza}) = \\ &= 2 \times (\text{densità aria}/0.08987) \times (\text{densità sostanza/densità aria}) = \\ &= 2 \times (1/0.06926) \times (\text{densità sostanza} / 1.2932) . \end{aligned}$$

Riferimenti bibliografici

- [1] Cerruti L., *Un siciliano in Piemonte, Stanislao Cannizzaro ad Alessandria 1851-1855*, in Stanislao Cannizzaro Scienziato e Politico all'alba dell'unità d'Italia. Raccolta di memorie nel centenario della morte. A cura di A.M. Maggio e R. Zingales, pp.53-93, Aracne, 2011.
- [2] (a) Paoloni L., *I contesti della struttura molecolare*, CnS-La Chimica nella Scuola vol.3, pp.51-92, (2007). Numero Speciale dal titolo "La Storia della Chimica" a cura di Ciardi M.; (b) Dumon A., Luft R., *Naissance de la Chimie Structurale*, EDP Sciences, 2008.

- [3] Scerri E.R., *The Periodic Table, Its Story and Its Significance*, Oxford University Press, 2007.
- [4] Moretti G., *Avogadro, Cannizzaro e la "legge degli atomi"*. Rendiconti - Accademia Nazionale delle Scienze Detta Dei XL. Memorie di Scienze Fisiche e Naturali, vol. 127; p. 243-253, (2009).
- [5] Moretti G., *Dalla "legge degli atomi" di Cannizzaro alle leggi della chimica classica*. CnS La Chimica nella Scuola, vol. 3; p. 155-169, (2010).
- [6] Moretti G., Ciardi M., *Avogadro non ha mai scritto H_2O né altre formule chimiche !*. CnS La Chimica nella Scuola, vol. 3; pp.11-21, (2016).
- [7] Moretti G., *The amount of substance and the mole: a historical approach to their teaching and learning*. CnS La Chimica nella Scuola, vol. 5; pp. 13-27 (2016).

Densità dell'ozono e dello zolfo allo stato di vapore nel Sunto di Cannizzaro

Giuliano Moretti

Dipartimento di Chimica
Sapienza Università di Roma
Piazzale A. Moro 5, 00185 Roma

Riassunto

Nella prima tabella riportata nel Sunto di Cannizzaro (Nuovo Cimento 7, 321-366 (1858), p.325) i valori delle densità di vapore relativi all'idrogeno (la *mezza molecola* d'idrogeno) per l'*ossigeno elettrizzato* (ozono) e lo *zolfo*, sotto e sopra 1000°C, sono rispettivamente 128, 192 e 64. Le rispettive formule molecolari sarebbero quindi O₈ per l'ozono, S₆ per lo zolfo sotto 1000°C e S₂ per lo zolfo sopra 1000°C.

Riportiamo a scopo didattico-storico i nostri calcoli su queste semplici specie molecolari, effettuati a scopo ricreativo durante la chiusura a cui ci ha costretto la supramolecola SARS-CoV-2.

Abstract

In the first table reported in the Cannizzaro's Sunto (Nuovo Cimento 7, 321-366 (1858), p.325) the relative vapor density with respect to hydrogen (*half the hydrogen molecule*) for electrified oxygen (ozone) and sulphur, below and above 1000°C, are 128, 192 e 64, respectively. The molecular formulas would be O₈ for ozone, and S₆ and S₂ for sulphur below and above 1000°C, respectively. In this note we report our calculations on these simple molecular species, done with historical and didactical purposes, and recreational scope during the closure imposed to all of us by the supramolecule SARS-CoV-2.

Ozono

Come ci ricorda Mordecai B. Rubin l'ozono è stato scoperto da Christian F. Schönbein nel 1839 [1]. Schönbein constatò che l'elettrolisi dell'acqua produceva all'elettrodo positivo, oltre a ossigeno anche un odore caratteristico, lo stesso avvertito dopo una scarica di un arco elettrico in aria, o di un fulmine durante un temporale. Egli caratterizzò molte proprietà peculiari di questo "ossigeno elettrolitico", così peculiare per la presenza di piccole quantità di una nuova specie chimica che denominò "ozono", senza però mai riuscire ad isolarla e determinarne l'esatta composizione nonostante avesse dedicato a questa impresa l'intera sua vita scientifica [1]. Nel Sunto di Cannizzaro l'ozono viene chiamato nelle due tabelle riportate a p. 325 e p.327 "ossigeno elettrizzato", ma poi in due altre tabelle successive riportate a p.330 e p.334 semplicemente "ozono". Secondo Luigi Cerruti [2], Cannizzaro riporta per la densità dell'ozono rispetto alla densità della mezza molecola d'idrogeno il valore di 128, in accordo con i risultati di Andrew e Tait del 1857 [3]. Nel suo commento alla tabella del Sunto riportata a p.325 Cerruti annota soltanto che l'ossigeno elettrizzato "E' l'ozono. La determinazione della densità (ancora errata per le grandi difficoltà sperimentali) fu fatta nel 1857 da Andrew e Tait (Sulla densità dell'ozone, Nuovo Cimento 6, 424-425 (1857))" [2].

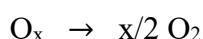
Cannizzaro include nella tabella il dato relativo all'ozono senza alcun commento, aggiungendo però un commento sui dati riguardanti lo zolfo, come discuteremo in questa stessa nota (vide infra). Osserviamo che Andrew in un precedente lavoro del 1855 [3] aveva dimostrato che l'ozono non poteva contenere idrogeno, infatti la sua decomposizione termica a ossigeno non produceva acqua. Diversi volumi di ossigeno elettrolizzato, portati a una temperatura maggiore di 230°C davano

luogo ad un incremento del volume del gas. Tale incremento, molto modesto e quindi difficile da misurare, era stato collegato alla decomposizione termica dell'ozono. La miscela ossigeno-ozono ("ossigeno elettrolitico") in contatto con una soluzione acquosa contenente KI e HCl ossidava lo ioduro a iodio elementare insieme a KCl e acqua, e lasciava in fase gassosa solo l'ossigeno che poteva lasciare la cella di reazione. L'aumento di peso della cella, che nella parte finale conteneva H₂SO₄ per evitare perdite di acqua, corrispondeva con buona approssimazione alla quantità di ossigeno attivo ottenuto dal peso dello iodio elementare mediante un calcolo stechiometrico basato ovviamente sui pesi di combinazione (pesi equivalenti). I dati di Andrew sono riportati nella seguente tabella:

Volume di ossigeno elettrolitico / L (1 atm, 0°C)	Aumento di peso della cella corrispondente alla decomposizione dell'ozono/mg	Ossigeno attivo corrispondente allo iodio prodotto/mg
10.20	37.9	38.6
2.72	10.7	10.0
2.86	15.4	13.8
6.45	28.8	28.1
6.80	25.1	27.3

Assumendo che il volume dell'ozono sia trascurabile rispetto al volume di ossigeno (una buona approssimazione considerando il valore della densità dell'ossigeno (1 atm, 0°C) $\cong 1.429 \text{ gL}^{-1}$) Andrew ottiene una stima del rapporto in peso ozono/ossigeno $\approx 1/350$.

Nel lavoro del 1857 Andrew e Tait si propongono di misurare il volume di ozono presente nel volume totale di "ossigeno elettrolitico" confrontando uguali volumi di ossigeno elettrolitico prima e dopo il trattamento termico a $t \geq 230^\circ\text{C}$. Allo scopo utilizzano palloni di volume compreso tra 200 e 600 cm³, muniti di manometro ad U con diametro calibrato riempito con acido solforico. L'impresa è molto difficile per le correzioni che si devono apportare ai volumi misurati a causa delle variazioni di pressione atmosferica per le variabili condizioni meteorologiche nella stessa giornata. Tali correzioni infatti sono dello stesso ordine di grandezza di quelle previste per la variazione di volume del gas indotte dal trattamento termico per la reazione



Andrew e Tait non riescono a fare misure definitive, ma riportano la seguente frase che certamente, come afferma Cerruti, è la fonte del dato riportato da Cannizzaro:

"The experimental data have not yet been completely reduced, and some slight corrections have yet to be investigated; but the general result of the inquiry, which has been a very protracted one, gives – on the assumption that ozone is oxygen in an allotropic condition – for its density as compared with that of oxygen, nearly the ratio of 4 to 1." (La densità dell'ossigeno rispetto all'idrogeno vale 16, e rispetto alla mezza molecole d'idrogeno 32.)

Come ci informa Rubin [1] la formula corretta per l'ozono fu ricavata da Soret nel 1865 [4], diversi anni dopo la pubblicazione del Sunto. Soret riesce a misurare sia l'aumento di volume dell'"ossigeno elettrolitico" dovuto alla decomposizione dell'ozono per trattamento termico a $\geq 230^\circ\text{C}$, sia la diminuzione di volume per la reazione irreversibile dell'ozono con derivati terpenici insaturi (assorbimento dell'"ossigeno elettrolitico" su olii di cannella e trementina). I risultati delle misure di Soret, riportati in tabella nel lavoro originale vengono illustrati graficamente nella Figura 1. Come si vede dal 1865 risulta certa la formula dell'ozono: essa è O₃, e non O₄ oppure O₈ come suggerivano i dati iniziali di Andrew e Tait!

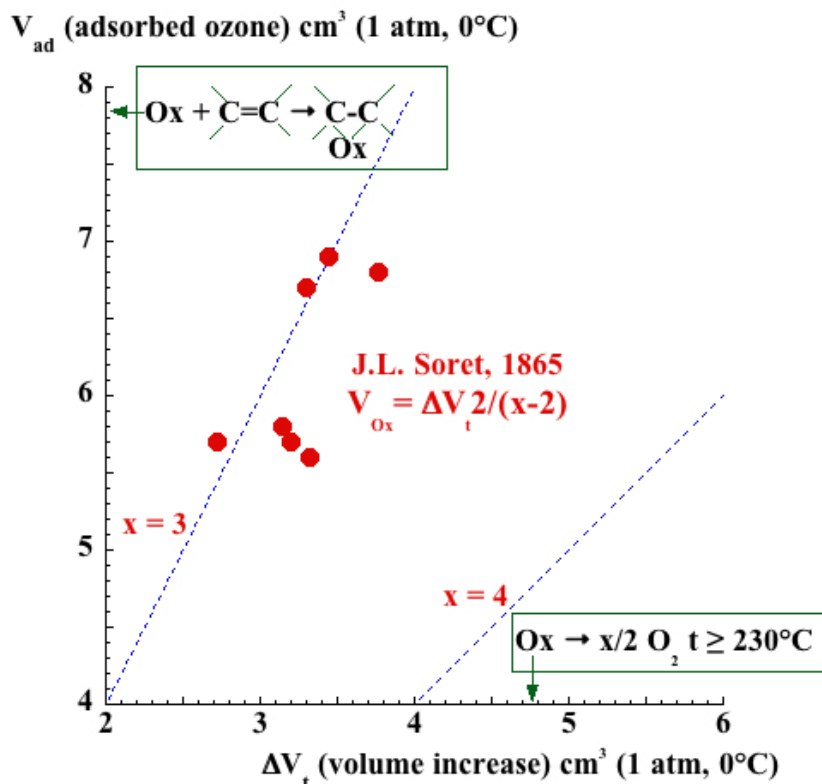


Figura 1. Grafico ottenuto con i dati di Soret [5] ottenuti sottoponendo stesse quantità iniziali di “ossigeno elettrolitico” a due diversi trattamenti: 1) temperatura $\geq 230^\circ\text{C}$ per decomporre l’ozono; 2) reazione irreversibile dell’ozono con olii di cannella o di trementina. I dati sono interpretati assumendo per l’ossigeno la formula O_2 . Siamo negli anni ’60 dell’ottocento, dopo la pubblicazione del Sunto di Cannizzaro, e la pendenza della curva – uguale a $y/(x-y)$ se si assume O_y e O_x per le formule per ossigeno e ozono – si può scrivere come $2/(x-2)$, da cui si ricava, come suggeriscono i dati sperimentali, $x=3$.

Zolfo allo stato di vapore

A differenza con il dato riportato per l’ozono, i dati relativi alla densità dello zolfo, sotto e sopra 1000°C , rispettivamente 192 e 64 relativamente alla mezza molecola d’idrogeno, inducono un commento di Cannizzaro [1]. Nella prima tabella a p. 325 per la densità sopra i 1000°C si ricorda al lettore: “Questa determinazione è stata fatta da Bineau, ma credo richieda una conferma”. Nella seconda tabella a p.327, nella prima colonna si riporta “Solfo sopra 1000° (?)”, sottolineando in modo esplicito la non affidabilità del dato.

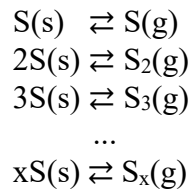
Cerruti ci ricorda che il rapporto di Cannizzaro con i lavori di Bineau fu complesso [1, p.62] e che la fonte dei dati di densità per lo zolfo di Cannizzaro fu un passo del testo didattico di Malaguti (“Leçons élémentaire de chimie”, Vol.1, Dezobry et E. Magdeleine, Paris 1853) a cui lo stesso Cannizzaro aveva scritto la prefazione e alcune aggiunte al primo capitolo [6].

La densità di vapore relativa all’aria misurata a 500°C (pari 6.654) era stata riportata da J.B. Dumas nel 1826, mentre il dato relativo a 1000°C (pari a 2.218, esattamente $1/3$ di 6.654) era stato misurato da A. Bineau nel 1848. Cerruti ci ricorda che la conferma richiesta da Cannizzaro arrivò nel 1859 da parte di H. Sainte-Claire Deville e L. Troost, che in una loro successiva pubblicazione del 1860 [1, p.62], sollecitata probabilmente dal Bineau che voleva riconosciuta l’affidabilità del suo dato ottenuto del 1848, osservarono che “A una temperatura di 1000° la densità di vapore di

solfo si riduce a circa un terzo di quanto è verso 450 o 500°. Essa corrisponde allora al peso atomico adottato di solito per questo corpo semplice”.

L'esercizio che ho svolto in questo caso si basa sulle tabelle termodinamiche in formato JANAF tratte dal data-base IVTANTHERMO del 2005 [7].

E' possibile ricostruire la serie di equilibri eterogenei tra zolfo solido e le singole specie gassose, che sono simultaneamente stabiliti tra solido e vapore saturo:



Visto che l'attività del solido è praticamente unitaria, le costanti di equilibrio di queste reazioni coincidono direttamente con le pressioni parziali delle varie specie, che sono quindi calcolabili dalla variazione di energia libera standard di ogni singolo processo, ad ogni temperatura, come $\exp(-\Delta G^0/RT)$. Le pressioni parziali dei vari oligomeri e quindi le frazioni molari ci dicono subito quali specie prevalgono in funzione della temperatura. Il risultato di questi calcoli sono riportati in Figura 2.

Dalla Figura 2 appare che le specie importanti, in ordine di frazione molare decrescente, sono S₈, S₆ e S₇ a 500°C e S₂, S₃ e S₅ a 1000°C.

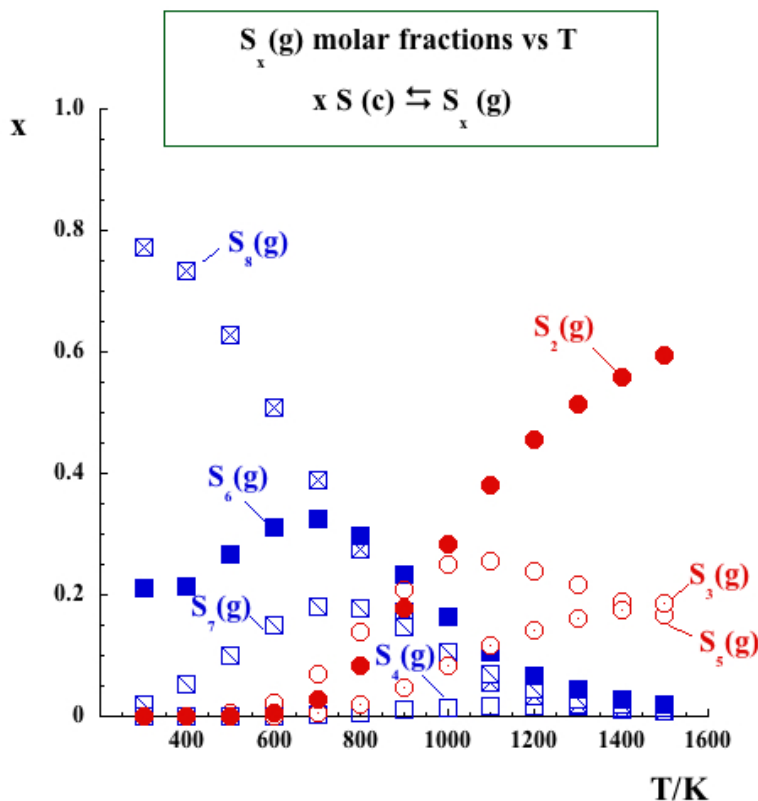


Figura 2. Frazione molare delle specie S_x(g) in funzione della temperatura. Dai dati termodinamici di variazione di energia libera standard in funzione della temperatura per i diversi equilibri $x\text{S(s)} \rightleftharpoons \text{S}_x\text{(g)}$ sono state calcolate le pressioni parziali delle specie e quindi le frazioni molari.

Dal valore di densità dell'aria riportato a 1 atm e 273 K abbiamo calcolato il suo peso molecolare medio numerico. Con i dati della Figura 2 possiamo calcolare i pesi molecolari medio numerici della miscela gassosa contenenti le diverse specie S_x (g), e quindi per ogni temperatura abbiamo calcolato il rapporto tra questi pesi molecolari medio numerici che, assumendo un comportamento ideale, rappresenta la densità di vapore relativa dello zolfo rispetto all'aria. Il risultato di tali calcoli è riportato in Figura 3 insieme ai valori misurati da Dumas e Bineau.

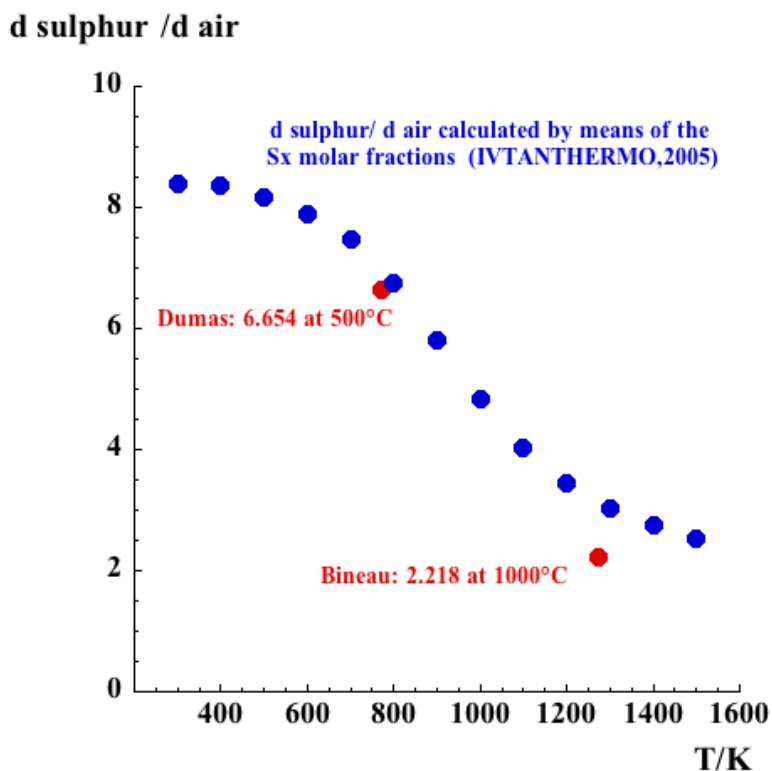


Figura 3. Densità di vapore relativa dello zolfo rispetto all'aria calcolata come riportato nel testo insieme ai valori misurati da Dumas e Bineau.

Come si vede dalla Figura 3 le misure di densità di vapore ottenute con il metodo di Dumas sono abbastanza in accordo con i valori calcolati, considerando anche le difficoltà del metodo sperimentale, specialmente alle più alte temperature. Cannizzaro riporta i dati di Dumas e Bineau a densità relative rispetto all'idrogeno e alla mezza molecola d'idrogeno (dati riportati nel Sunto in parentesi):

zolfo sotto 1000°:

densità rispetto all'idrogeno..... $6.654 \times (1.2928/0.08988) = 95.7$ (96)

densità rispetto alla mezza molecola d'idrogeno... $95.7 \times 2 = 191.4$ (192)

zolfo sopra 1000°:

densità rispetto all'idrogeno..... $2.218 \times (1.2928/0.08988) = 31.9$ (32)

densità rispetto alla mezza molecola d'idrogeno... $31.9 \times 2 = 63.8$ (64)

L'interpretazione dei dati risulta molto approssimata: assumere nel vapore di zolfo la presenza di solo due specie, sotto 1000° S_6 (g), sopra 1000° S_2 (g) non rappresenta la realtà. Possiamo però concludere che le perplessità di Cannizzaro verso il dato di Bineau non erano fondate.

Conclusioni

Spero che lo svolgimento di questi esercizi sulla chimica delle semplici molecole O₃, S₆ e S₂, stimolati dalla rilettura del Sunto di Cannizzaro, siano di interesse sia per i miei colleghi sia per i nostri studenti del corso di laurea in Chimica e Chimica industriale.

In questi giorni di forzata chiusura per contrastare la diffusione pandemica della supramolecola SARS-CoV-2 potrò dedicare tempo ad altre *riletture*, ed oggi ho scelto: Robert Luis Stevenson, “L'isola del tesoro”; Raymond Carver, “Da dove sto chiamando. Racconti”; Primo Levi “Il sistema periodico”, di cui però non so se avrò la forza di rileggere il racconto “Vanadio”...

Ringraziamenti

Per la corretta impostazione dei calcoli termodinamici riportati in Figura 2 ringrazio molto il mio collega Andrea Ciccioli.

Bibliografia

- [1] M.B. Rubin, “The history of ozone. The Schönbein period, 1839-1868”, *Bulletin for the History Chemistry* **26**, 40-56 (2001); e nella stessa rivista “The history of ozone. II. 1869-1899”, **27**, 81-106 (2002).
- [2] L. Cerruti, “Stanislao Cannizzaro, Sunto di un corso di filosofia chimica” Sellerio editore Palermo 1991. Commento e nota storica di Luigi Cerruti, Introduzione di Leonello Paoloni.
- [3] Th. Andrew e P.G. Tait, “Note on the density of ozone”, *Proceedings of the Royal Society of London* **8**, 498-500 (1857). In questo lavoro si fa riferimento alle misure di Andrew del 1855 riportate nella stessa rivista (**7**, 475-477 (1855)).
- [5] J.L. Soret, “Recherches sur la densité de l’ozone”, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l’Académie des Sciences, Série C, Sciences chimiques* **61**, 941 (1865).
- [6] G. Moretti, “Il lavoro di Cannizzaro ad Alessandria (1851-1853): la chimica prima della legge degli atomi”, *CnS La Chimica nella Scuola* **4**, 21-31 (2017).
- [7] D. Gozzi, *Termodinamica chimica*, (IV Edizione), Edizioni Nuova Cultura 2017.

- [2] Moretti G., “The amount of substance and the mole: a historical approach to their teaching and learning”, *CnS La Chimica nella Scuola* **5**,13-27 (2016).
- [3] Stock M., “The revision of the SI-towards an international system of units based on defining constants”, *Measurement Techniques* **60**, 1169-1177 (2018).
- [4] Marquardt R., Meija J., Mester Z., Towns M., Weir R., Davis R., Stohner J., “A critical review of the proposed definitions of fundamental chemical quantities and their impact on chemical communities (IUPAC Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.* **89**, 951-981 (2017).
- [5] Petley B.W., “The mole and the unified atomic mass unit”, *Metrologia* **33**, 261-264 (1996).
- [6] Cohen E.R., Cvitaš T., Frey J.G., Holstro, B. (eds.), *IUPAC definition in “Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry” (IUPAC Green Book)*, 3rd ed. Royal Chemical Society of Chemistry, Cambridge (2007).
- [7] Fischer J., Ullrich J., “The new system of units”, *Nature Physics* **12**, 4-7 (2016).
- [8] Davis R.S., Milton J.T., “ The assumption of the conservation of mass and its implications for present and future definitions of the kilogram and the mole”, *Metrologia* **5**, 169-173 (2014).