

STORIA E DIDATTICA DELLA CHIMICA
DOCENTE: DR. FRANCO CALASCIBETTA
“LA GENESI DELLA TEORIA ATOMICA
DI JOHN DALTON (1766-1844)”



Abbiamo visto come nel corso della disputa Proust-Berthollet, il primo abbia episodicamente fatto un accenno ad una discontinuità microscopica di cui la legge delle proporzioni definite poteva essere una macroscopica conseguenza. Accenni del genere non mancano anche in altri scienziati della fine del settecento. Tuttavia, come già detto nella lezione precedente, tali vaghi accenni restarono fini a sé stessi e non sviluppati coerentemente. La fondazione della moderna teoria atomica è un merito che va completamente attribuito allo scienziato inglese Dalton. Occorre dire però, che se che lo stesso Dalton, una volta definita la sua ipotesi atomica, ne vide assai presto le enormi possibilità di utilizzazione nella Chimica, almeno inizialmente la teoria daltoniana, nacque come tentativo di costruire un modello esplicativo di tutt'altra situazione problematica.

John Dalton nacque nel Cumberland in un villaggio di nome Eaglesfield nel 1766. I suoi genitori furono di modesta ma non povera posizione. Essi erano entrambi quacqueri e anche Dalton appartenne a tale setta per tutta la sua vita. Dal 1780 J. Dalton divenne assistente presso la scuola di Kendal in cui insegnò greco, latino, francese e matematica. Nel 1787 e nel 1791 tenne due corsi di lezioni di filosofia naturale che includevano alcune lezioni sulla chimica dei gas. Nel 1793 egli divenne tutore in matematica e filosofia naturale presso il New College di Manchester. Insegnò chimica nel 1794, utilizzando come testo gli Elementi di Lavoisier e la Chimica di Chaptal. Su invito di R. Owen, nel 1794 entrò nella Literary and Philosophical Society di Manchester, di cui fu segretario nel 1800, vice Presidente nel 1808 e Presidente dal 1814 fino alla sua morte (1844).

Egli lasciò il suo posto al New College nel 1800, per il resto della sua vita guadagnandosi da vivere con lezioni private, cicli di conferenze, lavori di consulenza, portando parallelamente avanti le sue ricerche. Egli non fece mai finta che il suo lavoro di insegnante ostacolasse i suoi studi, affermando che per lui l'insegnamento era una specie di svago e che, se fosse stato più ricco, non avrebbe probabilmente dedicato più tempo alla ricerca di quanto era abituato a fare.

Come sperimentatore egli fu autodidatta; le sue apparecchiature furono semplici ma efficaci; ebbe una passione per utilizzare le boccette di inchiostro vuote; costruì un barometro fatto in casa, simile ai moderni barometri. La rozzezza dei suoi risultati sperimentali è stata spesso enfatizzata eccessivamente. Alcuni di essi furono invece abbastanza accurati e nel difficile campo dell'analisi dei gas egli ottenne dei risultati assai buoni.

Egli "probabilmente non preparo un solo esperimento senza uno scopo chiaramente preconcepito" (W. Henry). Ebbe sicuramente il dono dell'intuizione. Nella prefazione alla seconda parte del Vol I del suo New System egli affermò che, essendo stato ingannato spesso nei suoi progressi, per aver preso per sicuri i risultati degli altri, egli si era deciso a scrivere poco ma solo ciò che poteva affermare per sue personali esperienze. Egli affermò di possedere pochi libri e che poteva portare la sua biblioteca sulle proprie spalle.

Per quanto fu descritto come goffo e non elegante come conferenziere e privo di attrattive e maleducato in società (un riflesso delle sue maniere di quacquero e di uomo del Nord), egli fu comunque attento alla cura della sua persona. Egli fu assai richiesto come conferenziere e fece cicli di conferenze a Manchester, Edinburgh, Glasgow e alla Royal Institution di Londra, ottenendo spesso una buona accoglienza. La sua voce era rauca, biascicante, poco comprensibile, la sua dizione poco elegante, ma l'oggetto delle sue conferenze era attraente ed originale.

Dalton ebbe buona salute fino ai 70 anni. Nel 1837 egli ebbe un attacco di paralisi, da cui si ristabilì in parte. Egli morì alle 6 di mattina del 27 luglio del 1844; scrisse un'ultima annotazione sul suo diario: "little rain this day", con l'ultima parola scritta debolmente. Poco dopo fu trovato morto.

Dalton non si sposò mai (non aveva mai trovato il tempo, secondo le sue parole). Una sola volta risulta che rimase attratto da una donna: "durante la mia prigionia, scrisse poi ad un amico, che durò circa una settimana, io persi il mio appetito ed ebbi altri sintomi quali il fare discorsi incoerenti ecc., ma ora ho di nuovo per fortuna riguadagnato la mia libertà".

Fin dalla sua permanenza a Kendal egli si occupò dello studio dell'aria e della meteorologia. La sua prima opera del 1793 fu "Meteorological Observations and Essays".

Una volta trasferito a Manchester questi interessi vennero mantenuti, anche se i suoi primi contributi come membro della già citata Manchester Literary and Philosophical Society furono sulla visione dei colori. Egli come suo fratello era cieco ai colori, affetto cioè da daltonismo, come è stata chiamata tale anomalia proprio dal suo nome. Nella figura sono mostrati i fili colorati usati da Dalton per testare la sua alterazione. In merito egli pensava che la cecità ai colori fosse causata da una “decolorazione della sostanza gelatinosa che riempie la parte centrale dell'occhio, nota come umor vitreo”. Per testare la sua teoria Dalton stabilì che i suoi occhi potessero essere esaminati dopo la morte. L'autopsia eseguita dimostrò per altro l'inconsistenza di tale teoria. 150 anni dopo l'analisi del DNA confermò che egli in realtà soffriva di un'alterazione ereditaria dei foto-recettori.



Tali ricerche lo resero comunque abbastanza conosciuto nell'ambito scientifico.

Nel 1801 Dalton pubblicò sulle Manchester Memories tre accurati articoli in cui presentava le sue idee sulla costituzione delle miscele di gas e in particolare sull'atmosfera.

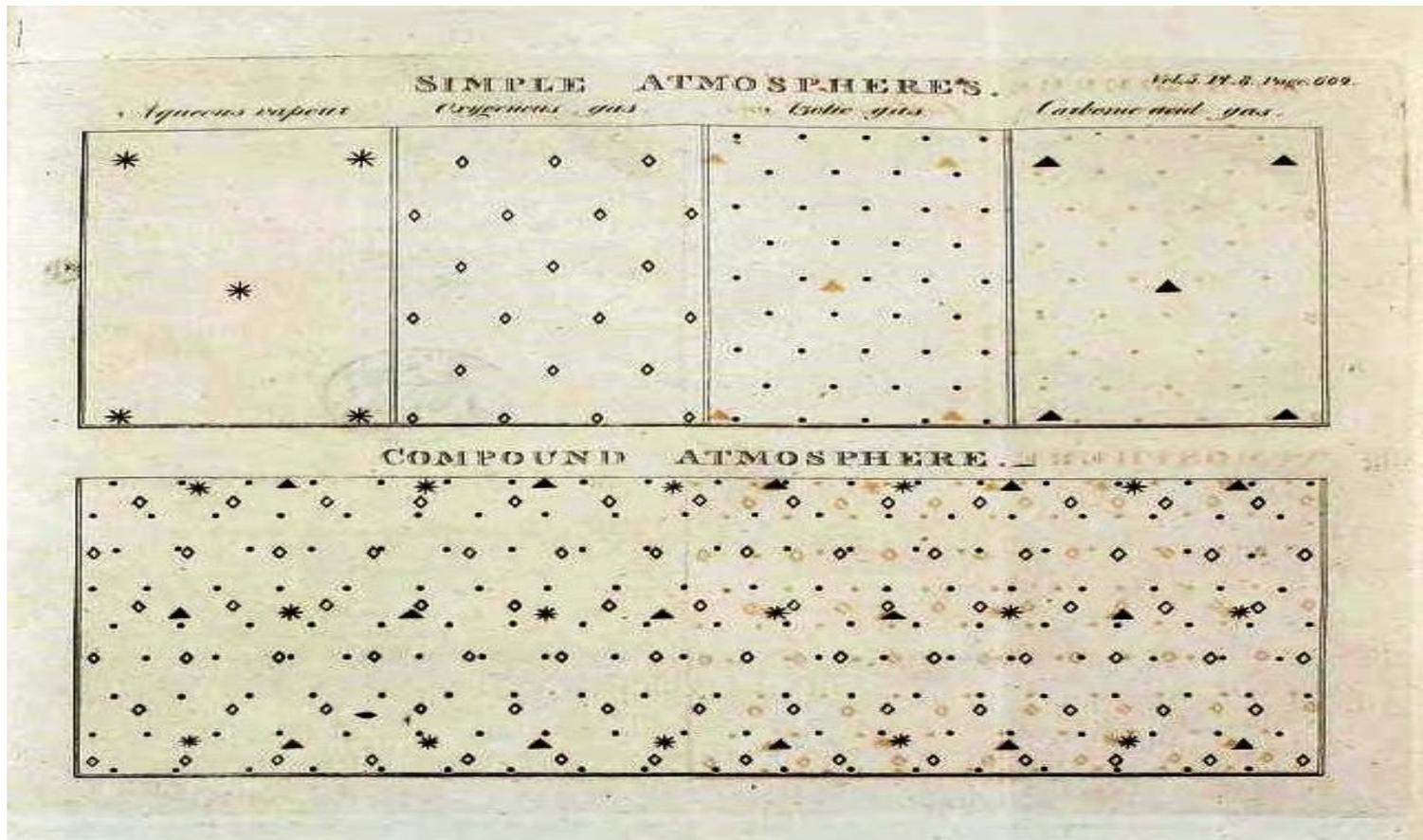
Il suo ragionamento partiva dalla teoria di Newton il quale aveva pensato a una atmosfera fatta di un solo tipo di particelle che si respingevano con una forza inversamente proporzionale alla distanza. La scoperta dell'esistenza di gas diversi nell'atmosfera aveva però complicato il problema e aveva fatto nascere negli scienziati la domanda sul perché mai ossigeno e azoto non stratificassero. La risposta che era stata fino a Dalton accettata faceva riferimento all'affinità chimica tra i costituenti e quindi all'idea di dissoluzione tra gas. Questa affinità era ovviamente di tipo debole e quindi i componenti mantenevano la loro identità chimica.

Cercando però di riconciliare Newton con tale teoria di tipo chimico, Dalton aveva formato gruppi di atomi di azoto, ossigeno ed acqua; finita l'acqua aveva formato gruppi da due, rimanendogli alla fine atomi di azoto liberi. Una tale atmosfera però avrebbe dovuto stratificare ugualmente. La soluzione ipotizzata da Dalton prevedeva solo un meccanico mescolamento delle particelle dei vari costituenti con l'idea che solo le particelle omologhe si respingessero tra di loro.

Questa fu la sua prima enunciazione della legge delle pressioni parziali, ben sintetizzata dal suo amico e collega, chimico e medico William Henry (a cui accenneremo anche oltre) con l'espressione "ogni gas è vuoto per un altro gas" e che Dalton nel suo articolo del 1801 sintetizzò così:

"Quando due fluidi elastici A e B sono mescolati insieme, non avviene reciproca repulsione tra le loro particelle, cioè le particelle di A non respingono quelle di B come fanno tra loro.

Di conseguenza, la pressione o peso totale su ogni particella è data soltanto da quelle del suo tipo". A questa affermazione allegò il seguente diagramma:



I differenti caratteri per le particelle di ciascun gas sono arbitrari. Le atmosfere semplici rispecchiano quasi le reali densità e le particelle sono poste ad uguali distanze le une dalle altre. Nell'atmosfera composta ogni gas semplice segue il suo specifico arrangiamento.

Ma le particelle di tipo differente non si dispongono tra loro a distanze regolari, in quanto si suppone che esse non si respingano tra di loro.

N.B. E' un modello STATICO

Vediamo in questi brevi accenni alcuni punti chiave della visione daltoniana. Innanzi tutto per Dalton non erano accettabili le interazioni deboli. O c'era legame tra due particelle oppure c'era solo meccanico mescolamento. Un'altra idea implicita era che le particelle elementari delle varie sostanze fossero diverse anche nelle proprietà al punto che solo le particelle omologhe si respingevano mentre le particelle eterologhe erano tra loro indifferenti. Per capire il modello di comportamento dei gas dobbiamo tener presente che esso, come quello newtoniano e quelli di altri autori del settecento e dell'ottocento era completamente statico (le particelle nelle miscele i gas erano tra loro più o meno distanti ma sempre ferme). Perché le particelle dei gas vengano considerate in movimento si dovrà arrivare a J. P. Joule (1818-1889) che di Dalton fu per altro allievo.

Le idee di Dalton ebbero una certa circolazione ma in generale non furono ben accolte: Berthollet ad esempio nel suo “Essais de statique chimique pag. 499, affermò che “lo schema con cui Dalton ha preteso di rappresentare come differenti particelle di gas possano disporsi nello spazio non è che un quadro immaginario (tableau d'imagination).

Le critiche raccolte spinsero Dalton a tentare una nuova conferma del suo modello stavolta in un campo diverso, quello della solubilità dei gas in acqua, sempre con l'idea che in anche in questo caso non vi fosse, per i gas che non reagivano con l'acqua stessa, alcuna debole interazione chimica tra le particelle del liquido e del gas, ma solo un mescolamento meccanico.

Nel 1802 egli lesse alla Manchester Society un lavoro sulle circostanze che distinguono l'assorbimento meccanico e chimico di gas in liquidi. Esso conteneva l'affermazione che "l'acido carbonico gas rimane nell'acqua non per l'affinità chimica ma soltanto per la pressione del gas sulla superficie, costringendolo nei pori dell'acqua".

Ad un tal tipo di conclusione giunse anche il già citato suo amico e collega W. Henry che pochi mesi dopo trovò la legge generale che ad una data temperatura la massa di gas assorbito da un dato volume di acqua è direttamente proporzionale alla pressione del gas. Dalton fu subito consapevole di come la legge di Henry fosse di appoggio alla sua visione meccanica dell'assorbimento e alla luce di tali sviluppi continuò la ricerca sull'assorbimento dei gas in acqua, leggendo nell'ottobre del 1803 un lavoro sull'argomento. Di tale conferenza noi conserviamo solo il testo pubblicato sulla rivista della Società due anni più tardi, nel 1805.

E' molto probabile (come hanno fatto rilevare gli storici della scienza) che il testo pubblicato nel 1805 fosse stato ritoccato rispetto alla prima versione letta (cosa possibile, tanto più che Dalton era il segretario della Manchester Literary and Philosophical Society).

A noi tale articolo interessa perché in esso troviamo la prima tavola dei pesi atomici degli elementi chimici e la prima, oscura se presa in sé, presentazione della teoria atomica daltoniana.

In tale articolo Dalton illustrava la sua idea della dissoluzione dei gas in acqua come fenomeno puramente meccanico. C'era però una apparente problema (nell'ambito di una visione particellare): perché a parità di pressione esterna la solubilità dei gas in acqua non era uguale per tutti? Per dirla con le sue parole:

***“La più grande difficoltà che sta dietro l'ipotesi meccanica sorge dal fatto che gas differenti seguono leggi differenti. Perché l'acqua non discioglie un'uguale quantità per ogni tipo di gas? Io ho lungamente riflettuto su questo problema e, per quanto non sono ancora pienamente soddisfatto, sono quasi persuaso che la cosa dipende dal peso e dal numero delle particelle ultime dei differenti gas: quelli le cui particelle sono più piccole sono meno solubili e gli altri di più, in accordo con la crescita di peso e complessità. Una ricerca sui pesi delle particelle ultime dei corpi è un soggetto per quanto so del tutto nuovo. Io ho successivamente proseguito questa ricerca con rimarchevole successo.*”**

Non posso spiegarne i principi in questo articolo; ma presenterò i risultati non appena saranno accertati dai miei esperimenti”.

Tali affermazioni venivano seguite dalla seguente Tabella

Probabilmente i dati contenuti nella tabella appaiono ad una prima lettura del tutto incomprensibili e tali dovettero apparire anche ai lettori del tempo. Infatti questa prima presentazione della ipotesi atomica di Dalton restò senza commento alcuno e si dovette aspettare la divulgazione che della teoria daltoniana fece un altro chimico inglese T. Thomson nell'edizione del 1807 del suo trattato *System of Chemistry* perché le idee di Dalton iniziassero ad essere conosciute. Per chiarire la genesi della teoria atomica abbiamo però a disposizione gli appunti di laboratorio di Dalton da cui possiamo ricostruire la sua linea di ragionamento nei mesi precedenti l'ottobre del 1803.

T A B L E
*of the relative weights of the ultimate particles
of gaseous and other bodies.*

Hydrogen	1
Azot	4.2
Carbone	4.3
Ammonia	5.2
Oxygen	5.5
Water	6.5
Phosphorus	7.2
Phosphuretted hydrogen	8.2
Nitrous gas	9.3
Ether	9.6
Gaseous oxide of carbone	9.8
Nitrous oxide	13.7
Sulphur	14.4
Nitric acid	15.2
Sulphuretted hydrogen	15.4
Carbonic acid	15.9
Alcohol	15.1
Sulphureous acid	19.9
Sulphuric acid	25.4
Carburetted hydrogen from stag. water	6.3
Olefiant gas	5.3

Di parte di essi qui sotto viene riportata la traduzione e qualche nota esplicativa:

pag 246 (6 settembre 1803) “*Per quanto è probabile che ci sia una qualche relazione tra le diverse densità dei gas e il peso delle loro particelle ultime, tuttavia le due cose non coincidono in quanto la particella ultima del vapor d’acqua dovrebbe essere più pesante di quella dell’ossigeno, mentre la densità del vapor d’acqua è minore della densità dell’ossigeno*”.

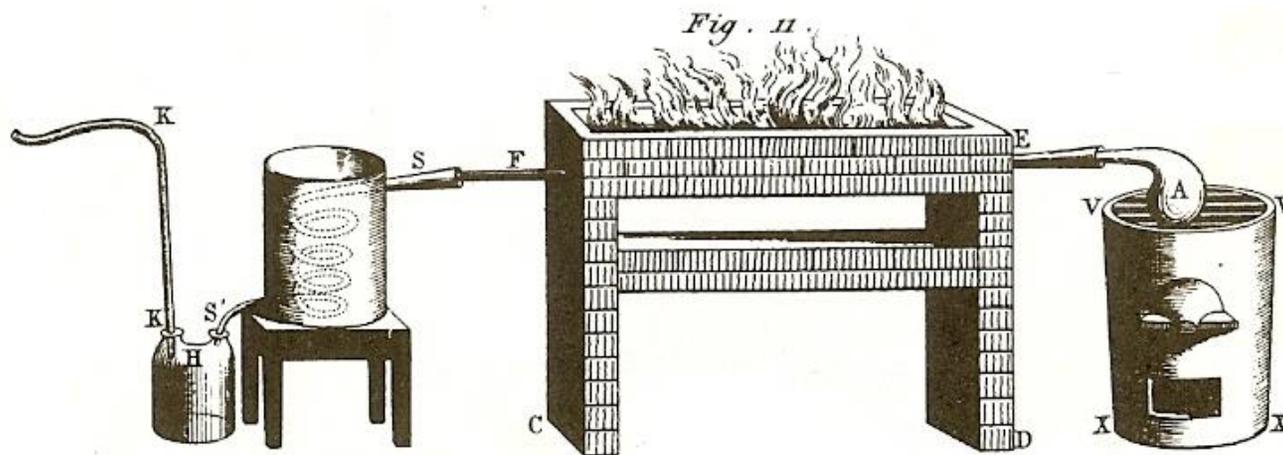
In altri termini Dalton osservando che volumi uguali di gas differenti misurati nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione pesavano in maniera diversa, si era domandato se questo fosse legato esclusivamente al diverso peso delle particelle ultime (cosa che risulta vera se si assume che il numero delle particelle contenute nel dato volume sia sempre lo stesso). Aveva escluso questa possibilità (che poi sarebbe il principio che esporrà più tardi Avogadro) in quanto per lui necessariamente la particella ultima dell’acqua (formata da un atomo di ossigeno più un atomo di idrogeno) doveva pesare più della particella ultima di ossigeno (formata secondo lui solo da un atomo di ossigeno). Già in queste affermazioni troviamo alcuni principi chiave della teoria di Dalton: le particelle ultime degli elementi debbono essere per forza monoatomiche (due atomi uguali non possono legarsi insieme perché si respingono); quando due elementi si combinano a formare un composto di norma lo fanno secondo il principio di massima semplicità (1 atomo si unisce ad 1 atomo).

pag. 247 Dalton, dall'analisi dell'acqua e dell'ammonica (di composizione 5.66:1 e 4:1. In base ad analisi di Lavoisier e Berthollet e di formula rispettivamente OH e NH, secondo Dalton) ricava che l'atomo di ossigeno pesa $5.66/4 = 1.42$ volte l'atomo di azoto. In una scala in cui l'atomo di azoto fosse 1 quindi l'atomo di ossigeno peserebbe 1.42 e la particella ultima di ossido di azoto (di formula NO) peserebbe 2.42. Dai dati di Chevenix rispetto all'anidride solforica (S = 61,5 O= 38,5) ipotizza che l'anidride solforosa contenga la metà di ossigeno rispetto alla solforica (S = 61.5 O = 19.25).

In queste notazioni c'è l'idea che la composizione discontinua delle sostanze sia un ovvia conseguenza della composizione particellare e del fatto che le particelle ultime dei vari elementi (atomi) abbiano masse diverse. Inoltre è implicita nel suo ragionamento la deduzione della legge delle proporzioni multiple (gli atomi possono legarsi 1 a 1 oppure 1 a 2 o anche 2 a 1 ecc. ma non possono frazionarsi in parti più piccole). Egli sta quindi attribuendo qui all'anidride solforica una formula SO_2 e all'anidride solforosa una formula SO. Quindi gli atomi di zolfo e di ossigeno avrebbero rapporto di massa $61.5/19,25 = 3.2$

N.B. I dati di composizione delle sostanze su cui Dalton basò inizialmente questi suoi ragionamenti derivavano come si intuisce da autori precedenti e non erano frutto di suoi esperimenti.

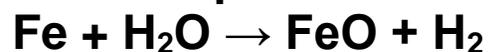
Ad esempio il dato sulla composizione dell'acqua come detto era preso dall'analisi di Lavoisier che l'aveva effettuata nella seguente maniera:



Nel recipiente A viene scaldata acqua fino all'ebollizione. Il vapore passa nel tubo EF, portato al calor rosso, dove sono posti dei trucioli di ferro. Il vapore che esce inalterato si ricondensa in acqua nel recipiente H.

Se ne raccolgono 100 grani in meno. Dal tubo K fuoriesce una notevole quantità di un gas infiammabile più leggero dell'aria, identificato come idrogeno. Raccolto essa risulta pesare 15 grani. La massa solida presente nel tubo risulta aumentata di 85 grani. Questo solido è aumentato di volume, reagisce con gli acidi e non è attirato dalla calamita. Esso risulta essere l'ossido nero di ferro.

Concludendo 100 grani di acqua sono stati decomposti in 85 grani di ossigeno che si è combinato col ferro e 15 grani di idrogeno. In termini moderni potremmo scrivere



Il rapporto di combinazione tra ossigeno e idrogeno trovato da Lavoisier fu come detto 85:15 = 5.66:1 (alquanto diverso dal valore 16:2 cioè 8:1 compatibile con la formula H₂O)

Page 248

Ult. at. Hydrogen	.	.	.	1
» Oxygen	.	.	.	5.66
» Azot	.	.	.	4
» Carbon (charcoal)	.	.	.	4.5
» Water	.	.	.	6.66
» Ammonia	.	.	.	5
» Nitrous gas	.	.	.	9.66
» Nitrous oxide	.	.	.	13.66
» Nitric acid	.	.	.	15.32
» Sulphur	.	.	.	17
» Sulphureous acid	.	.	.	22.66
» Sulphuric acid	.	.	.	28.32
» Carbonic Acid	.	.	.	15.8
» Oxide of carbone	.	.	.	10.2

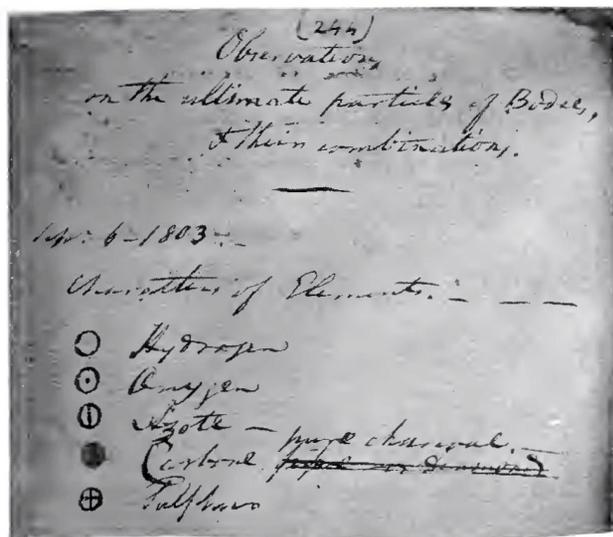
pag. 248 A partire dai ragionamenti sopra riportati e da pochi dati di composizione (l'acqua, l'ammoniaca, l'anidride carbonica, l'anidride solforica) ricavati da autori precedenti, Dalton imponendo la legge delle proporzioni multiple e facendo assunzioni più o meno giustificate sulle formule di alcuni composti, poté scrivere la prima tabella dei pesi atomici (vedi una sua trascrizione qui a fianco).

Si ribadisce che l'attribuzione nella scala con l'idrogeno = 1 di un peso atomico per l'ossigeno di 5.66 nasce dal dato di composizione lavoisieriano (85:15) e dall'accettazione per l'acqua di una formula del tipo HO (la simbologia è quella attuale); del tutto analogamente per l'ammoniaca.

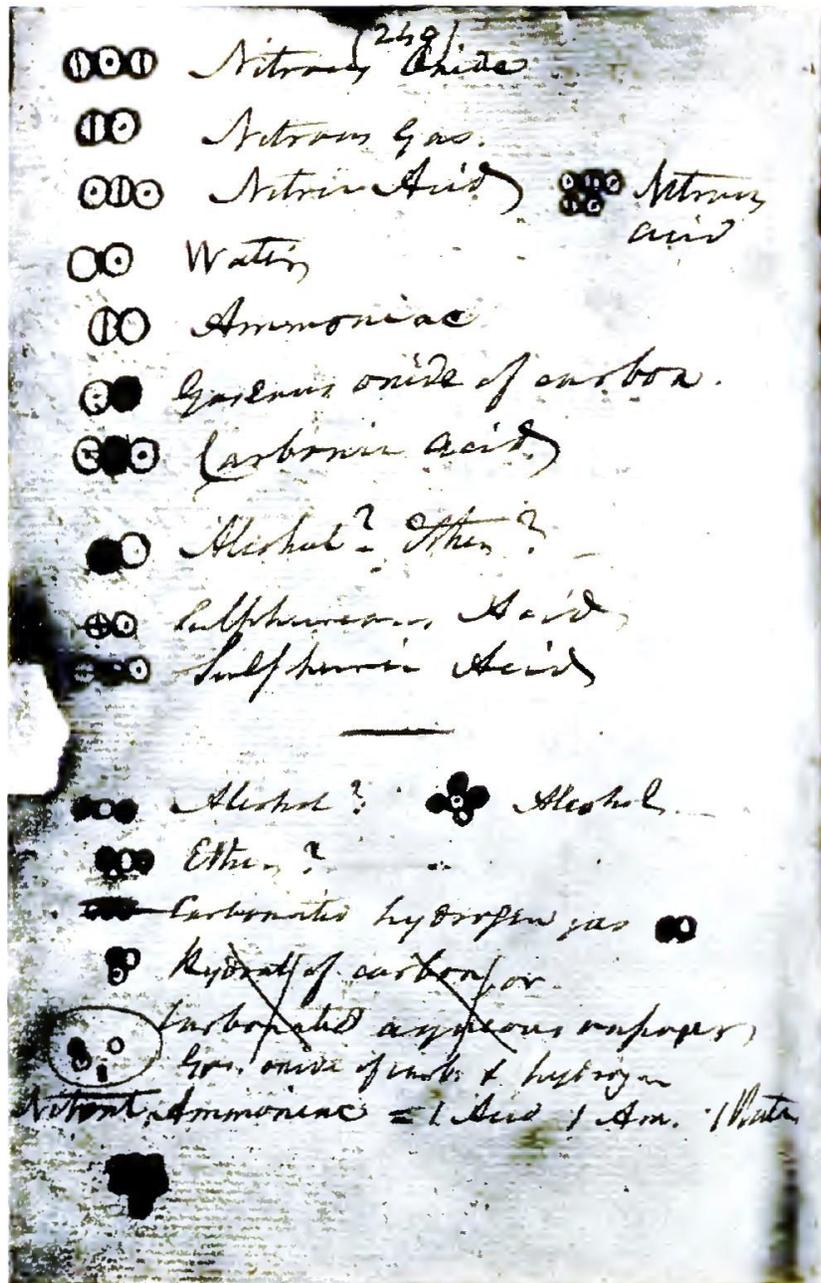
Se poi rispetto all'idrogeno $N = 4$ e $O = 5.66$, il peso della particella ultima di gas nitroso (ossido di azoto) DEVE essere 9.66 (dandogli formula NO). Per gli altri due composti tra azoto e ossigeno citati da Dalton (ossido nitroso e acido nitrico) i pesi scritti nella tabella (13,66 e 15.32) derivano dall'assunzione che le loro formule siano rispettivamente N_2O ($4+4+5.66 = 13.66$) e NO_2 ($4 + 5.66 +5.66= 15.32$).

Come si vede l'intuizione iniziale di Dalton è inficiata da assunzioni non provate sulle formule dei composti. Sarà questo il problema che dovrà superare la teoria atomica per poter essere accettata senza riserve dalla comunità dei chimici.

A maggiore chiarificazione della maniera di vedere daltoniana è opportuno riportare le rappresentazioni grafiche con cui lo scienziato inglese rappresentò nella sua opera gli atomi semplici o "composti" delle varie sostanze.



Substance	Weight
Hydrogen	1
Oxygen	5.66
Carbon (Charcoal)	4
Nitrogen	6.66
Ammoniac	5
Nitrous Gas	9.66
Nitrous Oxide	13.66
Nitric Acid	15.32
Sulphur	16
Sulphurous acid	22.66
Sulphuric acid	28.32
Carbonic Acid	15.8
Oxide of Carbon	10.2



Anche se come abbiamo visto la genesi dell'ipotesi atomica nacque probabilmente in Dalton nell'ambito delle sue ricerche sui gas e le loro proprietà, c'è da dire che abbastanza presto egli si rese conto dell'estrema importanza che la sua intuizione aveva per la Chimica, scienza verso la quale in pochi anni spostò quindi le sue attenzioni.

Subito dopo aver scritto nel suo diario la sua prima tavola dei pesi atomici Dalton iniziò una ricerca puramente chimica. Nell'anno 1803 l'analisi chimica aveva raggiunto un basso standard di accuratezza, specialmente nella sua applicazione ai gas, e i risultati ottenuti da diversi osservatori, tutti di fama, differivano tra loro di molte unità in percentuale.

L'acido nitrico (in formule moderne NO_2) per esempio, conteneva, secondo H. Cavendish (1731-1810), il 72,3 per cento di ossigeno, secondo A. L. Lavoisier (1743-1794) il 79,5, e secondo H. Davy (1778-1829) il 70,5, mentre i dati sulla composizione dell'anidride solforica erano ancora più discordanti.

Per testare l'applicazione della sua teoria Dalton quindi si mise subito al lavoro per ripetere le analisi sia dei suoi predecessori che dei suoi contemporanei, e di istituirne di nuovi. Solo tre giorni dopo aver scritto nel suo taccuino i primi simboli atomici che abbiamo appena ricordato, egli ripeté l'esperimento di Cavendish sulla composizione dell'«acido nitrico» e nell'autunno seguente iniziò la serie di ricerche sui composti gassosi del carbonio, che gli permise di riconoscere la semplice relazione tra “olefiant gas” (etilene) e “gas stagnante” (metano), che lui in termini moderni considerò avere formula CH e CH_2 . L'analisi degli ossidi dell'azoto e di questi due idrocarburi per alcuni studiosi avrebbero potuto essere le strade attraverso cui Dalton sarebbe giunto empiricamente alla legge delle proporzioni multiple e alla teoria atomica, ma l'analisi storica sembra piuttosto indicare un percorso inverso.

Dalton Collecting Marsh-Fire Gas.
Ford Madox Brown (1821-1893)



Al di là della criptica pubblicazione del 1805 e di successivi cicli di conferenze da lui tenuti a Londra, Manchester ed Edinburgo, per diversi anni Dalton non pubblicò la sua teoria atomica. La prima enunciazione di essa si deve al chimico inglese Thomas Thomson (già citato nella lezione precedente). Costui ebbe modo di ascoltare direttamente da Dalton i principi della teoria nel 1804 e ne fece una prima presentazione nella edizione del 1807 del suo *System of Chemistry*. Solo nel 1808 Dalton pubblicò la I parte del suo manuale *New System of Chemical Philosophy*.

Nelle ultime pagine del volume egli presentò succintamente le basi della sua teoria

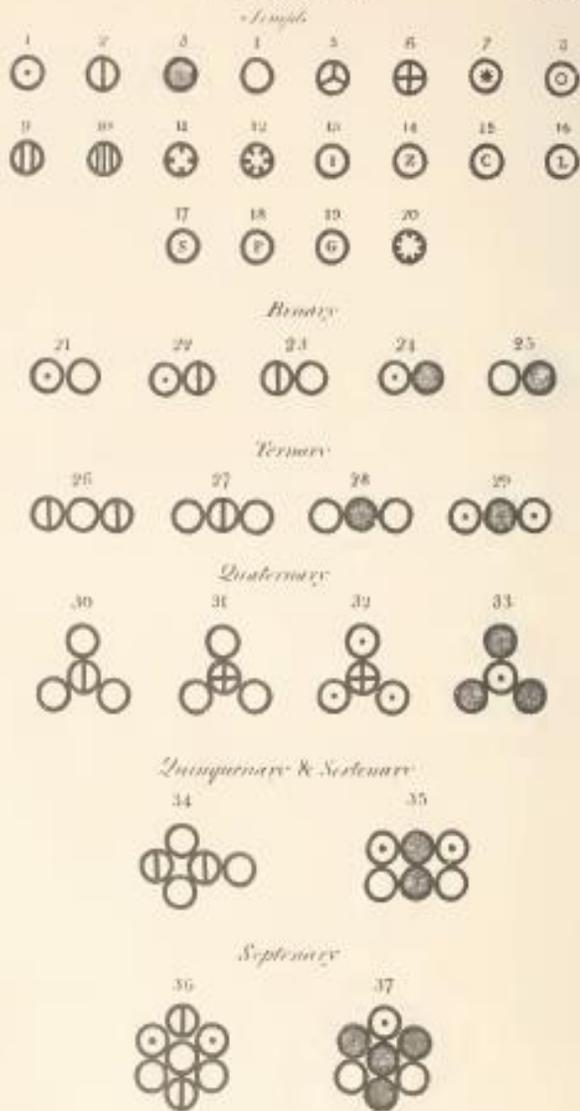


PLATE IV. This plate contains the arbitrary marks or signs chosen to represent the several chemical elements or ultimate particles.

Fig.	Fig.		
1	11	Hydrog. its rel. weight	Strontites - - - 46
2	12	Azote, - - - - - 5	Barytes - - - - - 68
3	13	Carbone or charcoal, - 5	Iron - - - - - 58
4	14	Oxygen, - - - - - 7	Zinc - - - - - 56
5	15	Phosphorus, - - - - 9	Copper - - - - - 56
6	16	Sulphur, - - - - - 13	Lead - - - - - 95
7	20	Magnesia, - - - - - 20	Silver - - - - - 100
8	23	Lime, - - - - - 23	Platina - - - - 100
9	28	Soda, - - - - - 28	Gold - - - - - 140
10	42	Potash, - - - - - 42	Mercury - - - - 167
21.		An atom of water or steam, composed of 1 of oxygen and 1 of hydrogen, retained in physical contact by a strong affinity, and supposed to be surrounded by a common atmosphere of heat; its relative weight =	8
22.		An atom of ammonia, composed of 1 of azote and 1 of hydrogen - - - - -	6
23.		An atom of nitrous gas, composed of 1 of azote and 1 of oxygen - - - - -	12
24.		An atom of olefiant gas, composed of 1 of carbone and 1 of hydrogen - - - - -	6
25.		An atom of carbonic oxide composed of 1 of carbone and 1 of oxygen - - - - -	12
26.		An atom of nitrous oxide, 2 azote + 1 oxygen -	17
27.		An atom of nitric acid, 1 azote + 2 oxygen - -	19
28.		An atom of carbonic acid, 1 carbone + 2 oxygen	19
29.		An atom of carburetted hydrogen, 1 carbone + 2 hydrogen - - - - -	7
30.		An atom of oxynitric acid, 1 azote + 3 oxygen	26
31.		An atom of sulphuric acid, 1 sulphur + 3 oxygen	34
32.		An atom of sulphuretted hydrogen, 1 sulphur + 3 hydrogen - - - - -	16
33.		An atom of alcohol, 3 carbone + 1 hydrogen -	16
34.		An atom of nitrous acid, 1 nitric acid + 1 nitrous gas - - - - -	31
35.		An atom of acetous acid, 2 carbone + 2 water -	20
36.		An atom of nitrate of ammonia, 1 nitric acid + 1 ammonia + 1 water - - - - -	33
37.		An atom of sugar, 1 alcohol + 1 carbonic acid -	35

La sua ipotesi, una volta portata alla conoscenza dei chimici, da un lato suscitò interesse perché appariva in grado di mettere ordine nella babele di dati di composizione, spesso contraddittori, pubblicati in quei decenni. Aveva però il difetto di far riferimento ad un livello microscopico che appariva all'epoca sperimentalmente non analizzabile. Inoltre era basata su pochi dati imprecisi ed era accompagnata da troppe assunzioni ingiustificate. Era necessario quindi innanzi tutto testarla e confermarla attraverso una più precisa raccolta di dati analitici. Si doveva poi risolvere in qualche maniera indipendente il problema della determinazione delle formule senza la quale pur conoscendo i dati di composizione i pesi atomici non potevano essere determinati. Questo secondo aspetto verrà analizzato nel prossimo incontro.

Precisione dei dati

Come accennato sopra, Dalton non era di formazione un chimico. Anche dopo il suo spostamento di interessi verso questa disciplina non riuscì ad acquisire quella padronanza delle procedure analitiche che gli consentisse di raccogliere dati di composizione che fossero di conferma e di supporto alla sua intuizione. Di fatto si assunse tale compito il più valente chimico analitico del tempo, lo svedese J. J. Berzelius (1779-1848).



Berzelius fu forse il chimico più influente nella prima metà dell'ottocento sia dal punto di vista teorico che sperimentale. Grazie alla sua abilità come analista scoprì ed isolò molti nuovi elementi e determinò la composizione di un grandissimo numero di sostanze. Per molto tempo pubblicò con cadenza annuale una rassegna delle ricerche di chimica pubblicate, commentandole e sottoponendole in caso a severe critiche. Anche per questo la sua egemonia nella comunità chimica fu incontrastata per oltre trenta anni.

Nel primo di una serie di 13 articoli pubblicati sulla rivista francese “Annales de Chimie et Physique” negli anni 1811-1812 complessivamente intitolati “*Sur les proportions déterminés dans lesquelles se trouvent reunis les elemens de la nature inorganique*” egli esordiva affermando come, partendo dalla accettazione delle idee di Proust, che le sue analisi di laboratorio gli facevano preferire, egli fosse però andato avanti nel tentativo di trovare una qualche regolarità nelle proporzioni di combinazione tra due elementi che si combinavano in più di un composto. Egli continuava affermando:

“Mentre ero occupato in queste ricerche, lessi sul Journal of Natural Philosophy, Chemistry and Arts, notizie delle esperienze di Wollaston sui sali acidi, esperienze che l'autore ricollegava all'ipotesi di Dalton secondo la quale quando i corpi possono combinarsi in proporzioni differenti queste proporzioni sono sempre multipli semplici secondo 2, 3, 4, 5 col peso di uno dei corpi”.

W. H. Wollaston (1766-1828) in effetti aveva pubblicato nel novembre del 1808 nella rivista citata un articolo dal titolo “*On superacid e subacid salts*”. L’autore in esso esordiva citando i risultati di T. Thomson che aveva mostrato come l’acido ossalico formasse due sali con lo stronzio e col potassio in cui le due quantità di acido combinato con ciascun metallo erano una il doppio dell’altra. Anche analoghi esperimenti di Wollaston avevano dato analoghi risultati ma il tutto poteva perfino apparire solo un caso particolare all’interno delle più generali osservazioni di Dalton sulle combinazioni chimiche

Berzelius così continuava: “*Questa maniera di vedere le combinazioni dei corpi rende già a prima vista estremamente chiara la dottrina delle affinità al punto che essa può essere vista come il più grande passo che ha fatto la chimica verso il suo perfezionamento come scienza, se l’ipotesi di Dalton può essere provata*”.

Quindi l’ipotesi di Dalton venne da Berzelius presa in esame proprio per questa sua capacità di poter mettere ordine e fare luce sul problema dei rapporti di combinazione delle sostanze. Egli mise quindi la propria capacità di sperimentatore al servizio della verifica dell’ipotesi daltoniana e si rese conto che in quel caso non si trattava di trovare dei dati qualunque, ma essi dovevano permettere lo sviluppo di una teoria e confermarne i principi.

Il rapporto tra esperimenti e teoria secondo Berzelius era comunque più complesso perché se era vero che gli esperimenti inizialmente avevano il compito di controllare la validità di una teoria, una volta che questa veniva via via confermata e rafforzata, diventava a sua volta la maniera di calcolare e prevedere dei dati di composizione.

Più tardi nel suo Trattato di Chimica (I edizione 1818) egli giunse ad affermare: “*La teoria delle proporzioni chimiche ha sopra ogni altra cosa contribuito a perfezionare l’analisi chimica quantitativa, perché è stato necessario rintracciare i metodi analitici migliori per sviluppare questa dottrina e confermarne i principi ma anche perché è la teoria che fornisce i metodi per dimostrare l’esattezza di una analisi paragonando i risultati da essa ottenuti con quanto previsto teoricamente*”.

Notiamo nelle poche citazioni di Berzelius la tendenza a definire la teoria solo facendo riferimento alle proporzioni di combinazione. Questo ci dà lo spunto per accennare ad una questione di tipo filosofico.

Dalton introdusse i suoi atomi, come entità materiali concrete diverse da elemento a elemento per volume e massa. Si può dire che egli diede agli atomi un significato realistico, ontologico.



Come è noto egli si fece anche costruire da un ingegnere suo amico Peter Ewart modelli in legno costituiti da sfere a di diverse dimensioni collegabili tra loro, non tanto diversi dai moderni modelli molecolari a noi noti da utilizzare come ausili didattici.

Questa posizione che abbiamo definito ontologica non fu in genere fatta propria accettata dalla comunità degli scienziati. Con diversità e sfumature da uno all'altro (e magari con evoluzioni di pensiero per lo stesso scienziato nel corso degli anni) non tutti i chimici dell'ottocento pur definibili atomisti la pensarono così. Per alcuni c'era un limite minimo a cui arrivava la chimica che faceva trovare queste quantità ultime di combinazione.

Se questi fossero poi i mattoni ultimi della materia e se si dovesse accettare l'idea che la materia fosse formata da un numero imprecisato e tuttavia grande di mattoni ultimi (la lista degli elementi si andava allargando sempre più) sembrava ad alcuni una speculazione teorica troppo lontana da ciò che effettivamente poteva essere dimostrato sperimentalmente. Molti scienziati preferivano pensare, sul piano generale, che al fondo la materia fosse formata da una o poche particelle ultime e che gli atomi degli elementi apparissero tali solo per l'insufficienza delle forze messe in gioco dalla chimica a frantumarli in entità ancora più semplici.

In questa seconda linea di pensiero si collocò certamente lo scienziato di Edinburgo W. Prout (1785-1850) che sin dal 1812, esaminando i pesi atomici ottenibili a partire dall'ipotesi di Dalton fu colpito dal fatto che molti di essi apparivano multipli interi di quello dell'idrogeno. Prout pubblicò nel 1815 e nel 1816 sulla rivista *Annals of Philosophy* due articoli in cui in base a suoi calcoli (in alcuni casi imprecisi) giungeva a postulare che l'idrogeno potesse essere la base di ogni materia: *“Se le idee che io sto avanzando sono corrette noi dovremmo considerare che la materia prima degli antichi (πρωτων υλη, in italiano protilio) si realizzi nell'idrogeno”*.

Ad esempio, se il peso atomico del cloro era pari a 36 volte quello dell'idrogeno, questo voleva dire che l'atomo di cloro derivava dalla condensazione di 36 atomi di idrogeno. Questa speculazione, da lì in poi nota come “ipotesi di Prout”, traversò tutto l'ottocento trovando seguaci e detrattori fino alla scoperta della composizione dell'atomo e degli isotopi (il termine protone fu coniato in collegamento al protilio proutiano).

Visto che nelle lezioni passate abbiamo accennato alla simbologia presente nelle tabelle di affinità per indicare sostanze chimiche e che in questa lezione abbiamo presentato la simbologia di Dalton, pensiamo sia interessante ricordare che fu proprio citato Berzelius ad introdurre i simboli chimici come noi li conosciamo. La prima presentazione di essi è in un articolo del 1814 dal titolo “Sui segni chimici e il metodo di impiegarli per esprimere le proporzioni chimiche” *Annals of Philosophy*, 1814 (3), pp. 51-52

“Quando cerchiamo di esprimere le proporzioni chimiche, troviamo la necessità di segni chimici. La chimica li ha sempre posseduti, anche se fino a quel momento erano stati di pochissima utilità. Dovevano la loro origine, senza dubbio, alla misteriosa relazione che gli alchimisti supponevano esistere tra i metalli e i pianeti, e al desiderio che avevano di esprimersi in un modo incomprensibile per il pubblico. I compagni di lavoro nella rivoluzione anti-flogistica pubblicarono nuovi segni fondati su un ragionevole principio, il cui scopo era che i segni, come i nuovi nomi, dovevano essere definizioni della composizione delle sostanze, e che avrebbero dovuto facilmente scritto rispetto ai nomi delle sostanze stesse.

Ma, sebbene dobbiamo riconoscere che questi segni erano ben fatti, e molto ingegnosi, non servivano a nulla; perché è più facile scrivere una parola abbreviata che disegnare una figura, che ha poca analogia con le lettere, e che, per essere leggibile, deve essere fatta di una dimensione più grande della nostra scrittura ordinaria.

Nel proporre nuovi segni chimici, cercherò di evitare gli inconvenienti che hanno reso i vecchi di scarsa utilità. Devo osservare qui che l'oggetto dei nuovi segni non è che, come i vecchi, dovrebbero essere impiegati per etichettare i recipienti in laboratorio: sono destinate esclusivamente a facilitare l'espressione delle proporzioni chimiche e a permetterci di indicare, senza lunghe perifrasi, il numero relativo di volumi dei diversi costituenti contenuti in ciascun corpo composto.

Determinando il peso dei volumi elementari, queste figure ci permetteranno di esprimere il risultato numerico di un'analisi come semplice, e in un modo facilmente ricordabile, come le formule algebriche nella filosofia meccanica. I segni chimici dovrebbero essere lettere, per la maggiore facilità di scrittura, e non per sfigurare un libro stampato. Sebbene quest'ultima circostanza non appaia di una grande importanza, dovrebbe essere evitata ogni volta che può essere fatta.

Prenderò, quindi, per il segno chimico, la lettera iniziale del nome latino di ogni sostanza elementare, ma poiché molti hanno la stessa lettera iniziale, li distinguo nel modo seguente.

- 1. Nella classe che chiamo metalloidi, impiegherò solo la lettera iniziale, anche quando questa lettera è comune al metalloide e ad un certo metallo.***
- 2. Nella classe dei metalli, distinguerò quelli che hanno le stesse iniziali con un altro metallo, o un metalloide, scrivendo le prime due lettere della parola.***

3. Se le prime due lettere sono comuni a due metalli, in tal caso aggiungerò alla lettera iniziale la prima consonante che non hanno in comune: ad esempio S = zolfo, Si = silicio, St = stibium (antimonio), Sn = stannum (stagno), C = carbonicum, Co = cobaltum (cobalto), Cu = cuprum (rame), O = ossigeno, Os = osmio, ecc.

Il segno chimico esprime sempre un volume della sostanza. Quando è necessario indicare diversi volumi, è fatto aggiungendo il numero di volumi: ad esempio, l'ossidum cuprosum (protoxide di rame) è composto da un volume di ossigeno e un volume di metallo; quindi il suo segno è $Cu + O$. Il $^{\circ}$ tritium cupricum (perossido di rame) è composto da 1 volume di metallo: e 2 volumi di ossigeno; quindi il suo segno è $Cu + 2 O$. Analogamente, il segno dell'acido solforico è $S + 3 O$; per l'acido carbonico, $C + 2 O$; per l'acqua, $2H + O$, & c. Quando esprimiamo un volume composto gettiamo via il + e posizioniamo il numero di volumi sopra la lettera ad esempio, $CuO + SO^3 =$ solfato di rame, $CuO + 2 SO^3 =$ persolfato di rame”.

Names.	Sym-bols.	Weight in form of gas.
Oxygen	O	100.00
Sulphur	S	201.00
Phosphorus	P	167.512
Muriatic radicle	M	139.56
Fluoric radicle	F	60.
Boron	B	73.273
Carbon	C	75.1
Nitric radicle	N	79.54
Hydrogen	H	6.636
Arsenic	As	859.9
Molybdenum	Mo	601.56
Chromium	Cr	708.045
Tungsten	Tn	2424.24
Antimony	Sb	1612.96
Tellurium	Te	806.48
Columbium	Ci
Titanium	Ti	1801.
Zirconium	Zr
Silicium	Si	216.66
Osmium	Os
Iridium	I
Rhodium	Rh	1490.31
Platinum	Pl	1206.7
Gold	Au	2483.8
Palladium	Pa	1407.56
Silver	Ag	2688.17
Mercury	Hg	2531.6
Copper	Cu	806.48
Nickel	Ni	733.8
Cobalt	Co	732.61
Bismuth	Bi	1774.
Lead	Pb	2597.4

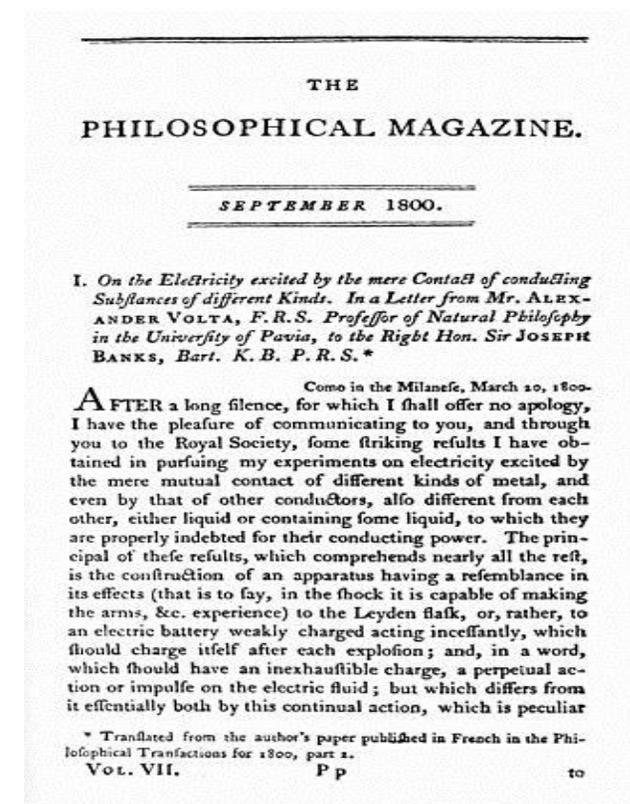
Names.	Sym-bols.	Weight in form of gas.
Tin	Sn	1470.59
Iron	Fe	693.64
Zinc	Zn	806.43
Manganese	Mn	711.575
Uranium	U
Cerium	Ce	1148.8
Yttrium	Y	881.66
Glucinum	Ga
Aluminium	Al	228.025
Magnesium	Mg	315.46
Strontium	Sr	1418.14
Barytum	Ba	1709.1
Calcium	Ca	510.2
Sodium	So	579.82
Potassium	Po	978.0

Qui a fianco riportiamo una tavola dei pesi atomici pubblicata da Berzelius nel 1814

Notare il notevole numero di elementi che rispetto alla tabella lavoisieriana sono ora presenti e alla precisione con cui i pesi atomici sono ora indicati rispetto ai dati di Dalton grazie appunto alle analisi di Berzelius.

N.B. I pesi sono riferiti all'ossigeno posto uguale a 100. Alcuni pesi sono comunque errati non per carenze di analisi ma perché al solito legati all'aver fissato per alcune sostanze delle formule errate.

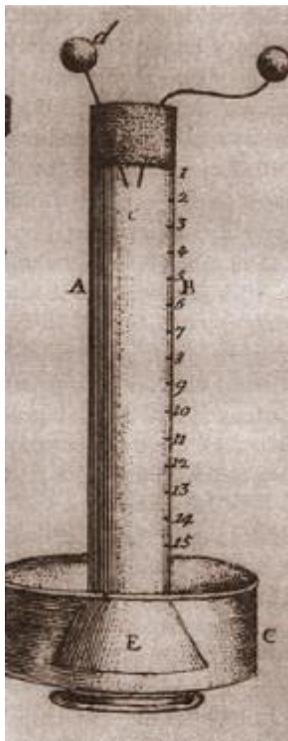
Notiamo ancora la presenza in questa tavola dei metalli alcalini e degli alcalino terrosi. Essi furono come noto scoperti all'inizio del XIX secolo tramite l'uso della pila di Volta.



Alessandro Volta (1745 – 1827) fu chimico, ingegnere inventore. Certamente il suo contributo più noto fu l'invenzione della pila che risale al 1800 e che egli presentò alla comunità scientifica internazionale con un articolo pubblicato sul "Philosophical Magazine" dal titolo "*On the Electricity excited by the mere Contact of conducting Substances of different Kinds*".

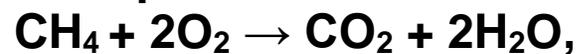
Grazie alla pila lo scienziato inglese H. Davy (1778-1829), poté effettuare l'elettrolisi di idrossido di sodio e di potassio fusi ottenendo i due metalli alcalini (1807) e poco dopo, in amalgama con mercurio, anche magnesio, calcio, stronzio e bario.

Un altro contributo di Volta prezioso per le ricerche chimiche all'inizio dell'ottocento fu il perfezionamento dell'eudiometro.



L'eudiometro è un apparecchio di laboratorio che permette di studiare le variazioni di volumi di gas sottoposti a reazione. Venne messo a punto da Alessandro Volta durante i suoi studi sulle "arie infiammabili", metano e idrogeno, scoperte dallo stesso Volta intorno al 1776. In realtà già Marsilio Landriani (1751-1815) e Joseph Priestley (1733-1804) avevano inventato degli apparecchi simili, ma i perfezionamenti apportati da Volta furono decisivi. Per studiare il fenomeno Volta realizzò un eudiometro, costituito da un tubo di vetro con una imboccatura posta in una bacinella d'acqua e l'altra imboccatura chiusa da un turacciolo di sughero e sigillata con mastice.

Attraverso il turacciolo passavano due fili metallici che terminavano all'esterno del tubo con due sfere metalliche. Riempito il tubo con aria e aria infiammabile, Volta faceva scoccare una scintilla, ottenendo una esplosione, in seguito al quale il livello dell'acqua nella parte inferiore del tubo saliva sensibilmente, per condensazione dell'acqua prodotta. Ad esempio nella reazione tra ossigeno dell'aria e metano:



con successiva condensazione dell'acqua prodotta, si sarebbe dovuta osservare una contrazione della miscela aeriforme, pari a due volte il volume di metano introdotto.

Sull'eudiometro si veda anche il video:

https://www.youtube.com/watch?v=dB_Zf9D8O0M

Sulla pila di Volta si possono invece guardare i seguenti filmati:

<https://www.youtube.com/watch?v=edMN7P5oCaY>

<https://www.youtube.com/watch?v=N6qIt0c6AvE>