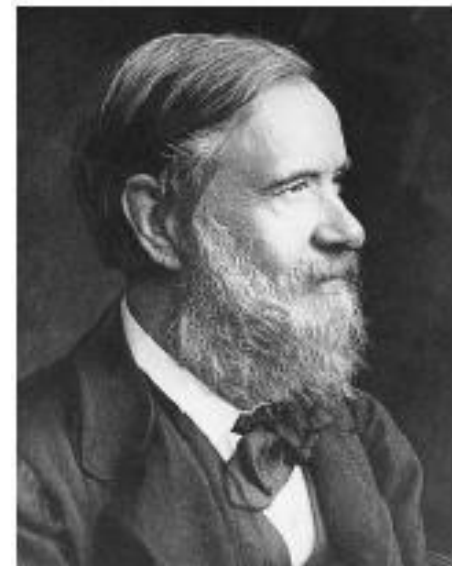


CORSO DI STORIA E DIDATTICA DELLA CHIMICA

DOCENTE: DR. FRANCO CALASCIBETTA

**“IL PROBLEMA DELLA DETERMINAZIONE DEI PESI ATOMICI E MOLECOLARI – PARTE II: DA AVOGADRO A CANNIZZARO”**



## **Determinazione delle masse atomiche per elementi non volatili**

**Nell'incontro precedente abbiamo sommariamente ricordato le difficoltà insite nella determinazione delle masse atomiche nei primi decenni del secolo scorso, il tentativo di soluzione proposto da Avogadro ed i motivi teorici e concettuali che rendevano problematica l'accettazione delle idee dello scienziato torinese. In ogni caso l'uso del principio "ugual volume - ugual numero di particelle", anche nella forma limitata accettata da Berzelius, permetteva di dare un peso atomico solo a quei pochi elementi gassosi a temperatura ambiente (sostanzialmente erano 4: idrogeno, ossigeno, azoto e cloro). Per gli altri, il passaggio dal peso di combinazione al peso atomico non era comunque effettuabile in maniera inequivocabile.**

**Facciamo ad esempio il caso dell'argento. Ammettiamo che rispetto ad accurate misure gravimetriche si potesse con certezza assumere che l'ossido di argento (ne esiste uno solo) avesse la seguente composizione percentuale: Ag 93.09% O 6.91%. Ammettiamo che accettassimo che il peso atomico dell'ossigeno nella scala con  $H = 1$  valesse 16.**

**Se si assumeva (per ipotesi) che i due elementi si combinassero in un rapporto 1 a 1 in atomi, l'ipotetico peso atomico dell'argento sarebbe stato dato dalla seguente relazione:**

$$93.09 : 6.91 = P_{\text{atAg}} : P_{\text{atO}} \text{ da cui } P_{\text{atAg}} = (93.09 \times 16) : 6.91 = 215.5.$$

**Se invece avessimo supposto che la formula fosse  $\text{Ag}_2\text{O}$  la proporzione sarebbe stata:  $93.09 : 6.91 = 2P_{\text{atAg}} : P_{\text{atO}}$**

**e il peso atomico dell'argento sarebbe stato allora  $P_{\text{atAg}} = (93.09 \times 16) : (6.91 \times 2) = 107.8$ .**

**In altra maniera potremmo dire che il peso atomico di un elemento si poteva ricavare conoscendone il suo peso di combinazione, nella scala in cui il peso di combinazione dell'idrogeno è 1 e il peso di combinazione dell'ossigeno (bivalente) è 8, sapendone la valenza:  $P_{\text{at}} = P_{\text{comb}} \times v$  ( $v$  = valenza dell'elemento nell'ossido considerato).**

## La legge dei calori specifici

Una soluzione al problema venne dalle ricerche di due scienziati francesi P. L. Dulong (1785-1838) e A. T. Petit (1791-1820) , che annunciarono la loro scoperta di una significativa generalizzazione empirica in un articolo presentato all'Accademia francese delle Scienze il 12 aprile 1819 (A. T. Petit, P. L. Dulong, "Recherches sur quelques points important de la théorie de la chaleur", Ann. Chim. Phys, 2° S., 1819, 10, 395-41). La loro scoperta ebbe origine da studi di fenomeni termici (termometria, coefficienti di espansione, calori specifici). Essa potrebbe perfino quindi apparire tutto sommato fortuita, ma indubbiamente il collegamento effettuato dai due scienziati tra fenomeni termici e teoria atomica fu reso possibile soprattutto dalla loro convinta adesione a quest'ultima, da Dulong definita "la più grande idea del secolo".

Riportiamo alcuni brani tratti dall'articolo:

*Investigazione di alcuni aspetti importanti della teoria del calore.*

*Considerazioni basate sulla totalità delle leggi correlate alle proprietà dei composti chimici ci permettono ora di formarci un'idea circa la costituzione dei corpi, che, per quanto ancora arbitraria in alcuni punti, non può comunque essere vista solo come una speculazione sterile e vaga.*

***Noi siamo convinti che certe proprietà della materia apparirebbero in forma assai più semplice e potrebbero essere espresse con leggi più regolari e meno complicate se potessero essere collegate agli elementi da cui esse sono immediatamente dipendenti. Noi abbiamo cercato di introdurre i più significativi risultati della teoria atomica [i valori di massa atomica di Berzelius] nello studio di alcune proprietà che sembrano più intimamente connesse con l'azione individuale delle particelle costituenti la materia. Il successo che abbiamo ottenuto ci dà la speranza che questo tipo di ragionamento non solo contribuirà al progresso ulteriore della fisica ma che anche la teoria atomica ne potrà ricevere a sua volta un maggiore credibilità e che sarà possibile trovare sicuri criteri per distinguere il vero tra ipotesi che potrebbero apparire ugualmente probabili [vale a dire per la scelta dei pesi atomici e delle formule corrette].***

**Dulong e Petit nel loro articolo focalizzano l'attenzione sulle proprietà termiche, in particolare sui calori specifici di varie sostanze, studio a cui avevamo già portato importanti contributi in lavori precedenti. Il calore specifico di una sostanza viene qui definito come il rapporto tra la quantità di calore richiesta per produrre un innalzamento di temperatura di 1 grado in una certa massa di una sostanza e la quantità di calore richiesta per aumentare sempre di 1 grado la temperatura di una uguale massa di acqua.**

**Nell'articolo Dulong e Petit lamentano insufficienze nelle correnti teorie sui calori specifici e nelle procedure sperimentali per la loro determinazione, procedure per le quali suggeriscono miglioramenti. A questo punto l'articolo così continua:**

***“ Presentiamo ora, in una tabella, i calori specifici di alcuni elementi limitando la nostra presentazione a quelli la cui determinazione non ha lasciato dubbi.***

***Per evidenziare la legge che noi ci proponiamo di far conoscere, nella tavola abbiamo riportato a fianco ai calori specifici dei vari elementi, i loro pesi atomici. Come è noto, questi sono dedotti dalle relazioni che si osservano tra i pesi degli elementi che entrano in combinazione reciproca. La cura, con cui tale determinazioni di rapporti di combinazione chimica è stata effettuata per molti composti, non lascia praticamente alcun dubbio sui valori che noi abbiamo utilizzato. Poiché però non esiste un metodo rigoroso per la scoperta dei numeri effettivi di atomi di ogni specie che entrano in un composto [cioè non esisteva un metodo certo per stabilire le formule] si comprende come ci sia una certa arbitrarietà nello stabilire i pesi relativi delle molecole elementari [atomi]. Nondimeno la indeterminatezza che ne deriva non si estende a più di due o tre numeri che sono collegati in maniera semplice gli uni agli altri. Le ragioni che ci hanno guidato nella nostra scelta saranno sufficientemente illustrate da ciò che segue. Per il momento diremo solo che non c'è valore da noi selezionato che non sia in accordo con le più sicure analogie chimiche”.***

**Il tipo di controllo incrociato sottinteso nell'ultima affermazione può essere illustrato nel caso dello zolfo. Le analogie di comportamento chimico tra zolfo e ossigeno, soprattutto nei loro composti, erano considerate abbastanza evidenti. Tale analogia di comportamento chimico portava a pensare che anche le formule dei composti analoghi fossero correlabili. Per il composto tra ossigeno ed idrogeno, l'acqua, Berzelius, utilizzando i dati sui volumi di combinazione di Gay-Lussac (e accettando per gli elementi e solo per essi l'ipotesi di Avogadro), aveva proposto la formula  $H_2O$ . Sembrava quindi coerente con quanto detto che il composto tra idrogeno e zolfo avesse formula  $H_2S$ . Accettata tale formula e dato che il rapporto di combinazione tra zolfo e idrogeno risultava 16, per lo zolfo risultava un peso atomico di 32, valore confermato dalla legge empirica che Dulong e Petit si accingevano a enunciare.**

**(Sulla sinistra la tabella originale in cui i pesi atomici sono nella scala di Berzelius con  $O = 1$ ; a destra in una versione moderna che riporta i pesi atomici rispetto a  $O = 16$ )**

CHALEURS SPÉCIFIQUES (1).	POIDS RELATIFS des atomes (2).	PRODUITS du poids de chaque atome par la capa- cité correspondante.
Bismuth, 0,0288	13,30	0,3830
Plomb, 0,0293	12,95	0,3794
Or, 0,0298	12,43	0,3704
Platine, 0,0314	11,16	0,3740
Etain, 0,0514	7,35	0,3779
Argent, 0,0557	6,75	0,3759
Zinc, 0,0927	4,03	0,3736
Tellure, 0,0912	4,03	0,3715
Cuivre, 0,0949	3,957	0,3755
Nickel, 0,1035	3,69	0,3819
Fer, 0,1100	3,392	0,3731
Cobalt, 0,1498	2,46	0,3685
Soufre, 0,1880	2,011	0,3780

[Element]	Specific heat (relative to water)	Relative weights of the atoms	Products of the weight of each atom multiplied by the corresponding specific heat
Bismuth	0.0288	212.8	6.128
Lead	.0293	207.2	6.070
Gold	.0298	198.9	5.926
Platinum	.0314	178.6	5.984
Tin	.0514	117.6	6.046
Silver	.0557	108.0	6.014
Zinc	.0927	64.5	5.978
Tellurium	.0912	64.5	5.880
Copper	.0949	63.31	6.008
Nickel	.1035	59.0	6.110
Iron	.1100	54.27	5.970
Cobalt	.1498	39.36	5.896
Sulfur	.1880	32.19	6.048

***“Anche un primo esame dei valori riportati in tabella rivela una relazione così notevole nella sua semplicità che in essa si può immediatamente riconoscere l’esistenza di una legge fisica in grado di essere generalizzata ed estesa a tutti gli elementi.*”**



***Infatti il prodotto [tra il peso atomico ed il calore specifico per unità di peso] che esprime la capacità termica dei differenti tipi di atomi, appare praticamente costante per i vari elementi, in maniera tale che anche alcune piccole lievi differenze possono ritenersi imputabili ad errori sperimentali o nella determinazione dei calori specifici o delle masse atomiche”.***

**N.B. L'affermazione di Dulong e Petit è in realtà ottimistica: la loro “legge” è ben lungi dall'essere completamente esatta.**

***“Il numero e la diversità delle sostanze con le quali abbiamo lavorato esclude la possibilità che la relazione da noi trovata sia casuale e giustifica la deduzione della seguente Legge:***

***Gli atomi degli elementi hanno esattamente la stessa capacità termica.”***

**Dalla visione dei seguenti filmati:**

**<https://www.youtube.com/watch?v=8gHFAL2990U>**

**<https://www.youtube.com/watch?v=UCrWx5KCUDQ>**

**si può comprendere come ricavare in maniera non complicata dati di calore specifico e come la regola di Dulong e Petit poteva essere utilizzata per la determinazione dei pesi atomici e delle formule molecolari.**

## **J. B. Dumas e le misure di densità di vapori (1827)**

**Molti fattori contribuirono nel periodo successivo all'enunciazione dell'ipotesi di Avogadro alla nascita di un certo scetticismo nei confronti dell'intera teoria atomica. Su uno in particolare va fermata l'attenzione. Avogadro aveva postulato che fosse possibile determinare i pesi relativi delle particelle degli elementi gassosi dalle corrispondenti densità relative dei gas. Il suo metodo sino al 1826 aveva in realtà una piuttosto limitata applicazione poiché solo 4 degli elementi allora conosciuti erano gassosi nelle normali condizioni di temperatura e di pressione (idrogeno, ossigeno, azoto e cloro). D'altro canto la legge di Dulong e Petit non poteva essere applicata per questi elementi allo stato gassoso per cui non poteva esserci un controllo reciproco tra i pesi atomici derivanti dalla "legge" dei due francesi e quelli derivanti dai dati di densità dei gas.**

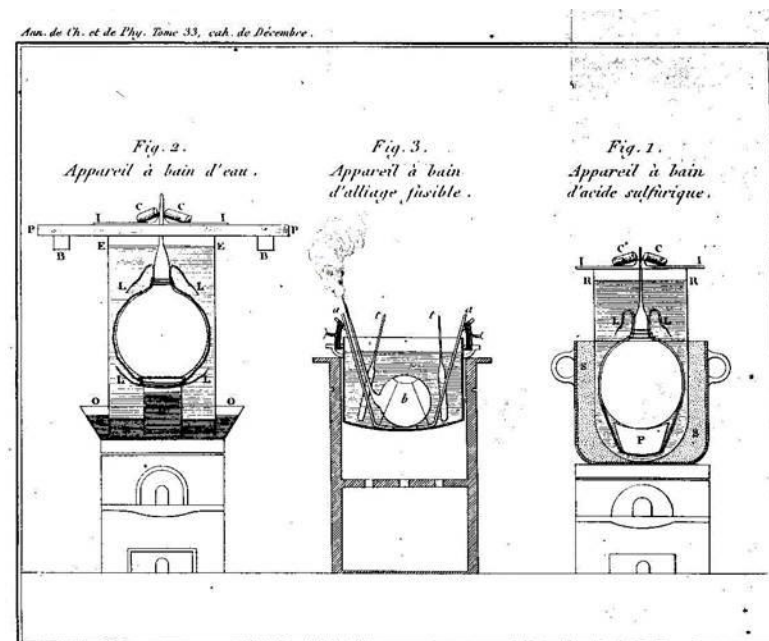
**Nel 1827 però divenne possibile un sia pur limitato confronto tra i pesi atomici provenienti indipendentemente da questi due metodi. I risultati ottenuti però, lungi dal mostrare concordanze, manifestarono una apparente incompatibilità che scosse dalle fondamenta la teoria atomica. L'artefice, in parte involontario, di tale terremoto fu il chimico francese J. B. Dumas, allora agli esordi di una lunga e fortunata carriera scientifica.**

Dumas partì nelle sue ricerche dal tentativo di estendere le possibilità sperimentali di applicare il metodo delle densità gassose. Mise a punto una procedura sperimentale efficace (ed usata da allora in poi per molti anni) che consentiva di determinare le densità dei gas a temperature assai elevate, il ché permetteva di aumentare notevolmente il numero di elementi che potevano essere studiati allo stato gassoso.

Tale procedura fu illustrata dall'autore con la figura riportata qui a fianco. Il filmato all'indirizzo:

<https://www.youtube.com/watch?v=0UJXa9Hd88I>

fa capire la maniera di procedere per arrivare a determinare una massa molecolare (in termini moderni applicando la legge di stato dei gas)



**I problemi sorsero proprio allorché egli applicò il metodo ad elementi quali il mercurio, lo zolfo l'arsenico e il fosforo.**

**La densità dei vapori di mercurio fu trovata pari a 100 volte quella dell'idrogeno, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione. L'applicazione dell'idea di Avogadro, almeno nel caso degli elementi, avrebbe portato a concludere che una particella di mercurio pesasse 100 volte quella dell'idrogeno. Ma il peso di combinazione del mercurio e la legge di Dulong e Petit avevano invece dato per questo elemento un peso atomico di 200.**

**Il problema nasceva dal fatto che per Berzelius, ma anche per quasi tutti i chimici del tempo, le particelle costituenti gli elementi dovessero essere gli atomi (la teoria dualistica, allora ancora pienamente in voga, impediva l'accettazione dell'idea di molecole di sostanze semplici costituite da più atomi dello stesso elemento). Quindi il dato di densità gassosa venendo interpretato come un rapporto di massa atomica tra l'atomo di mercurio e l'atomo di idrogeno appariva in contraddizione col dato derivante dalla legge di Dulong e Petit.**

**La soluzione che Berzelius propose per risolvere il problema fu di pensare che l'idea di "uguali volumi-uguale numero di particelle" valesse solo per gli elementi naturalmente gassosi a temperatura ambiente e non per gli elementi meno volatili come quelli studiati da Dumas.**

**Una discrepanza simile, anche se in opposta direzione, a quella adesso raccontata per il mercurio, nasceva per lo zolfo. Abbiamo visto come il peso di combinazione, l'analogia chimica con l'ossigeno e la legge di Dulong e Petit avessero portato a dare allo zolfo un peso atomico di 32. La misura della densità del vapore dello zolfo dava invece un valore pari a 96 volte quello dell'idrogeno, tre volte il valore stabilito in base ad altri metodi. Anche per fosforo ed arsenico si ebbero analoghe discrepanze.**

**Una possibile soluzione per l'apparente contraddizione venne proposta nel 1833 da un altro francese, M. A. Gaudin (1804-1880).**

Questi fu una figura abbastanza eclettica negli interessi e nelle ricerche. Lavorò al “Bureau des longitudes” di Parigi per finanziare i suoi studi e i suoi progetti. Si dedicò dapprima alla cristallografia; utilizzando fiamme molto calde riuscì a sintetizzare per la prima volta zaffiri e rubini artificiali. Sperimentò e brevettò molte invenzioni in ottica e meccanica. Si interessò di dagherrotipia e può essere considerato un pioniere delle tecniche fotografiche di impressione e sviluppo. Insieme al fratello Alexis iniziò un’attività commerciale nel campo della fotografia a partire dal 1851.

Dal punto di vista chimico a posteriori interessante fu un articolo che pubblicò nel 1833, sulla rivista “”Annales de Chimie et Physique” (Vol. LII, pp.113-133” dal titolo “*Nouvelle manière d’envisager les corps gazeux, avec son application à la détermination du poids relatif des atomes*”.

Egli ipotizzò che effettivamente le particelle contenute in volumi uguali fossero nello stesso numero, che esse fossero a loro volta costituite da più atomi, ma aggiunse l’ulteriore ipotesi che il numero di atomi che costituivano queste particelle poliatomiche fosse diverso per i vari elementi.

Facciamo un esempio concreto: immaginiamo che le particelle costituenti i vapori di mercurio ed idrogeno siano rispettivamente  $\text{Hg}$  e  $\text{H}_2$ .

Quindi in uguali volumi ci sarà un uguale numero  $n$  di particelle ma se la particella elementare di idrogeno è costituita da 2 atomi. In uguali volumi ci saranno  $n$  atomi di mercurio e  $2n$  atomi di idrogeno (raggruppati a due a due). Accettando ora per l'atomo di mercurio rispetto all'atomo di idrogeno il peso atomico di 200, derivante dalla legge di Dulong e Petit, si avrà:

$$\frac{\text{Peso del mercurio per unità di volume di vapore}}{\text{Peso dell'idrogeno per unità di volume del gas}} = \frac{n \times 200}{2n \times 1} = 100$$

Così era possibile spiegare il dato ottenuto da Dumas.

Per zolfo, arsenico e fosforo, analogamente, era necessario introdurre l'idea di particelle costituenti formate da 6 o 4 atomi ( $S_6$ ,  $As_4$ ,  $P_4$ ).

Una simile spiegazione richiedeva però un'assunzione quanto mai forte: bisognava non solo accettare l'idea di molecole di sostanze semplici, formate da più atomi uguali, ma oltre tutto l'ulteriore idea che queste molecole poliatomiche fossero costituite da un diverso numero di atomi per vari elementi. Già era inimmaginabile al tempo la spiegazione della stabilità di tali molecole.

A tale difficoltà concettuale si aggiungeva ora l'incapacità di spiegare perché mai elementi differenti contenessero nelle loro molecole un numero di atomi diverso. La diversità delle formule sopra scritte sembrava un'incongrua e palese violazione dell'idea di semplicità della natura.

Ancora interessante nell'articolo è la distinzione netta che egli fa tra le parole atomo "*un piccolo corpo sferico omogeneo, un punto materiale essenzialmente indivisibile*" e molecola "*un gruppo isolato di atomi in numero qualunque ed di natura qualunque*". In fondo all'articolo, in base alle considerazioni scritte sopra egli riportò una tabella di pesi atomici (che ritrascriviamo anche nella scala con  $O = 16$ ) e delle raffigurazioni con cui egli interpretava la formazione di  $HCl$ ,  $H_2O$  e  $NH_3$



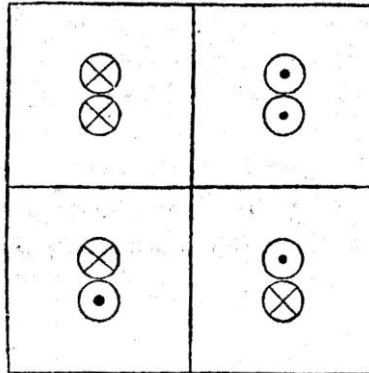
*Poids atomique relatif de quelques corps simples,  
l'atome d'oxygène étant pris pour unité.*

Hydrogène....	0,062398	Titane.....	3,60000
Bore*.....	0,68102	Cuivre.....	3,95695
Carbone.....	0,76438	Zinc.....	4,03226
Oxygène.....	1,00000	Potassium....	4,89916
Magnésium....	1,58352	Sélénium.....	4,94583
Aluminium...	1,71166	Étain.....	7,35294
Silicium.....	1,84874	Barium.....	8,5688
Soufre.....	2,01165	Platine.....	12,33499
Calcium.....	2,560019	Mercure.....	12,65823
Fer.....	3,39205	Plomb.....	12,94498

Idrogeno	1.00	Titanio	57.6
Boro	10.9	Rame	63.3
Carbone	12.2	Zinco	64.5
Ossigeno	16.0	Potassio	78.4
Magnesio	25,3	Selenio	79.1
Alluminio	27.4	Stagno	117.6
Silicio	29.6	Bario	137.1
Zolfo	32.2	Platino	197.4
Calcio	41.0	Mercurio	203.0
Ferro	54.3	Plombo	207.1

FIGURE I.

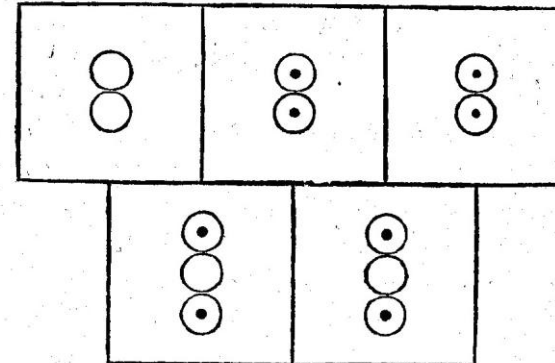
*Chlore et hydrogène.*



donnent gaz hydrochlorique.

FIGURE II.

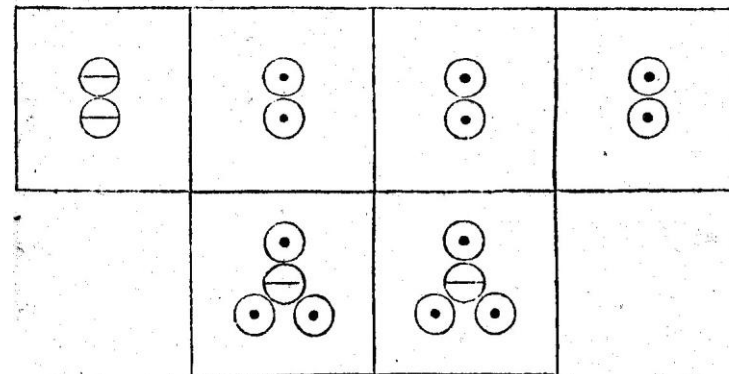
*Oxigène. Hydrogène.*



Vapeur d'eau.

FIGURE III.

*Azote. Hydrogène.*



Gaz ammoniac.

## **Confusione ed inizio di chiarificazione della teoria atomica nel periodo 1827-1857**

**Sottolineiamo qui tre caratteristiche dello schema di Avogadro da tenere in conto in conto nel ripensare alla sorte della teoria atomica negli anni 1827-1857.**

**1) Innanzi tutto la teoria atomica in generale e l'ipotesi di Avogadro in particolare avevano un carattere profondamente congetturale. Questo aspetto inevitabilmente causò in non pochi scienziati un certo scetticismo, cresciuto sicuramente con i lavori di Dumas sulle densità gassose. In qualche maniera anche il declino della teoria dualistica di Berzelius, tenuto conto del ruolo che Berzelius aveva ricoperto nel determinare il successo iniziale delle idee di Dalton, trascinò inizialmente con sé anche la teoria atomica.**

**Tuttavia proprio negli anni tra il 1827 e il 1857 si svilupparono evidenze più o meno indirette che riportarono in auge la “correttezza” della visione corpuscolare della materia. Molte nuove proprietà e fenomeni dei composti del carbonio furono spiegate proprio in termini di teoria atomica. In particolare nella determinazione delle densità di vapore di molti composti del carbonio apparvero delle evidenti regolarità.**

**Negli anni tra il 1843 e il 1856 Gerhardt e Laurent ad esempio evidenziarono esplicitamente come queste regolarità potevano essere comprese in termini del principio di Avogadro “uguali volumi, uguale numero di particelle”, principio che vedeva quindi esteso ed accresciuto il proprio valore.**

**Inoltre nel 1857 nel versante fisico si arrivò a completare il progetto di derivare le proprietà dei gas dalle leggi della meccanica . Tra le altre cose, la nuova “teoria cinetica dei gas” indicava con forza che i gas consistevano di piccole particelle di materia, a grande distanza le une dalle altre e presenti in uguale numero in volumi uguali sia per elementi che per composti. Appariva anche possibile che le molecole degli elementi fossero poliatomiche come ipotizzato da Avogadro.  
Sunto in italiano di articoli di A. Kroenig e R. Clausius su “Il Nuovo Cimento”**

SOPRA UNA NUOVA TEORIA DEI GAS; DI M. KRÖENIG  
E SULLA NATURA DEL MOVIMENTO DETTO CALORE, DI CLAUSIUS.

(*Ann. der Chem. u. Pharm. T. c. p. 576 e Poggendorff's Ann., T. c. p. 555.*).

I sigg. Kröenig e Clausius hanno tentato una teoria dei gas, nella quale partendo dal principio che il calore sia movimento, e facendo alcune ipotesi sulla costituzione molecolare dei corpi, ed in particolare dei gas, le leggi stesse di Mariotte e Gay-Lussac ne derivano come una conseguenza matematica.

Se il calore risulta dal moto molecolare dei corpi la quantità totale di calore contenuto in un corpo, deve essere uguale alla forza viva di cui sono animate le sue molecole.

Ora la ipotesi intorno alla natura dei gas, da cui partono i due fisici tedeschi, è la seguente:

Un gas si può considerare come un aggregato di molecole sferiche, solide e perfettamente elastiche e i corpi solidi e liquidi urtati dalle molecole dei gas si comportano siccome forniti di un elaterio perfetto, allorchè il gas è in uno stato di equilibrio o almeno in uno stato permanente.

Supponendo che un dato numero di sfere solide e perfettamente elastiche occupino una piccola parte della capacità di un recipiente solido a pareti elastiche, che si agiti fortemente, in guisa da porre in moto tutte le sfere; quando il recipiente ritornerà allo stato di riposo, le sfere conserveranno indefinitamente il loro movimento, sebbene questi moti cambiano continuamente per gli urti continui delle sfere tra loro o contro le pareti. Le molecole di un gas contenuto in un vaso solido si comportano come queste sfere.



Se per due gas differenti  $p, v, t$ , hanno lo stesso valore, deve avere parimente lo stesso valore.

In altri termini alla stessa pressione ed alla stessa temperatura, volumi uguali di gas differenti, debbono contenere lo stesso numero di molecole. Dal che segue che la massa  $m$  di una molecola è proporzionale alla gravità specifica del gas.

2)

Un altro fattore che iniziò a giocare a favore di una ripresa di interessi per la visione atomica fu l'accresciuta consapevolezza da parte del mondo scientifico della fruttuosità e sovente della correttezza di un gran numero di altri schemi speculativi. Intorno alla fine degli anni '50 tali schemi possono avere diminuito la diffidenza nei confronti del carattere congetturale della teoria atomica, schema concettuale di riconosciuta incomparabile utilità.



**3) Un terzo iniziale punto debole dell'ipotesi di Avogadro, la mancanza di una adeguata spiegazione dell'esistenza delle molecole poliatomiche per le sostanze semplici, poté essere parzialmente superato proprio dal declino della teoria dualistica.. Cominciavano al contrario a moltiplicarsi gli indizi, che tali particelle sembravano poter esistere. Per la loro stabilità non c'era ancora una convincente spiegazione, tuttavia il fatto che in qualche maniera esistevano non sembrava più una congettura da rigettare.**

### **S. Cannizzaro**

**Concludiamo tale sommaria presentazione del problema della determinazione delle masse atomiche e molecolari nella prima metà del XIX secolo con un breve estratto dal celebre “Sunto di un corso di filosofia chimica”, in cui l'italiano S. Cannizzaro (1826-1910) nel 1858 presentò la soluzione del problema. Come noto le idee di Cannizzaro vennero presentate al congresso di Karlsruhe del 1860. Tale data quindi, in una ricostruzione storica, può essere presa come primo punto di arrivo del processo di sistemazione della teoria atomica chimica nel secolo scorso.**

Sunto di un corso di filosofia chimica / Stanislao Cannizzaro ; commento e nota storica di Luigi Cerruti ; introduzione di Leonello Paoloni. - Palermo : Sellerio, 1991

Dall'esame storico delle teorie chimiche, oltreché dagli studi dei fisici, traggio la conclusione che per porre in armonia tutti i rami della chimica, è mestieri tornare ad applicare completamente la teoria di Avogadro e di Ampère per comparare i pesi delle molecole ed il loro numero; proponendomi in seguito di mostrare che le conclusioni che se ne ricavano sono sempre concordanti con tutte le leggi fisiche e chimiche sin'ora scoperte.

Incomincio <sup>24</sup> nella quinta lezione ad applicare l'ipotesi di Avogadro e di Ampère per determinare i pesi delle molecole, prima <sup>25</sup> anche che se ne conoscesse la composizione.

Stando alla ipotesi sopra citata, i pesi delle molecole sono proporzionali alle densità dei corpi nello stato aeriforme. Volendo che le densità dei vapori esprimano i pesi delle molecole, giova riferirle tutte alla densità di un gas semplice presa per unità, piuttosto che al peso di un miscuglio di due gas, come è l'aria.

Essendo l'idrogeno il gas più leggero, potrebbe prendersi come unità a cui riferire le densità degli altri corpi aeriformi, le quali in tal caso esprimono i pesi delle molecole, comparati al peso della molecola dell'idrogeno fatto = 1.

Siccome io preferisco prendere per unità comune ai pesi delle molecole e delle loro frazioni il peso non di una intera ma di mezza molecola d'idrogeno; così riferisco le densità dei varii corpi aeriformi a quella dell'idrogeno fatta = 2.

NOMI DEI CORPI	DENSITÀ ossia pesi di un volume, fatto = 1 quello di un volume d'idrogeno, os- sia pesi delle molecole comparati al peso di una intera molecola d'idro- geno considerata come unità.	DENSITÀ riferite a quella del- l'idrogeno = 2, ossia pesi delle molecole comparati al peso del- la mezza molecola <sup>27</sup> d'idrogeno preso per unità.
Idrogeno	1	2
Ossigeno ordinario	16	32
Ossigeno elettrizzato <sup>28</sup>	64	128
Solfo sotto 1000°	96	192
* Solfo sopra 1000°	32	64
Cloro	35,5	71
Bromo	80	160
Arsenico	150	300
Mercurio	100	200
Acqua	9	18
Acido cloridico	18,25	36,50* *
Acido acetico	30	60

\* Questa determinazione è stata fatta da Bineau,<sup>29</sup> ma credo richieda una conferma.

\*\* I numeri esprimenti la densità, sono approssimativi; si giunge ad una approssimazione maggiore,<sup>30</sup> confrontandoli con quelli dedotti dai dati chimici, e ponendoli d'accordo.



Suppongo <sup>33</sup> che si sia incominciato lo studio dei vari corpi, determinando i pesi delle loro molecole, ossia le loro densità, allo stato aeriforme, senza curarsi neppur di conoscere se sieno semplici o composti.

Si viene in seguito all'esame della composizione di queste molecole. Se il corpo è indecomponibile, siamo costretti ad ammettere che la sua molecola è tutta fatta dal peso di una medesima qualità di materia.<sup>34</sup> Se il corpo è composto, se ne fa l'analisi elementare, ossia si scoprono i rapporti costanti tra' pesi componenti; quindi si divide il peso della molecola in parti proporzionali ai numeri esprimenti i pesi relativi dei componenti, e così si hanno le quantità di loro contenute nella molecola del composto, riferite alla medesima unità alla quale sono riferiti i pesi di tutte le molecole.<sup>35</sup> Con questo metodo fo il quadro [vedi pagina] seguente.

NOME DEL CORPO	PESO di un volume, ossia peso della mole- cola riferito al peso della mezza mole- cola di idro- geno = 1.	PESI			
		componenti un volume, <sup>39</sup> ossia pesi componenti la molecola, tutti riferiti al peso della mezza molecola d'i- drogeno = 1.			
Idrogeno	2	2	d'idrogeno.		
Ossigeno ordinario	32	32	d'ossigeno.		
Ossigeno elettrizzato	128	128	d'ossigeno.		
Solfo sotto 1000°	192	192	di solfo.		
Solfo sopra 1000° (?)	64	64	di solfo.		
Fosforo <sup>40</sup>	124	124	di fosforo.		
Cloro	71	71	di cloro.		
Bromo	160	160	di bromo.		
Jodo	254	254	d'iodo.		
Azoto	28	28	d'azoto.		
Arsenico	300	300	d'arsenico.		
Mercurio	200	200	di mercurio		
Acido cloridrico	36,5	35,5	di cloro	1	d'idrogeno
Acido bromidrico	81	80	bromo	1	»
Acido iodidrico	128	127	d'iodio	2	»
Acqua	18	16	d'ossigeno	2	»
Ammoniaca	17	14	d'azoto	3	»
Idrogeno arsenicato	78	75	d'arsenico	3	»
Idrogeno fosforato	35	32	di fosforo	3	»
Calomelano	235,5	35,5	di cloro	200	di mercurio
Sublimato	271	71	»	200	»
Cloruro d'arsenico	181,5	106,5	»	75	d'arsenico
Protocloruro di fosforo	138,5	106,5	»	32	di fosforo
Percloruro di ferro	325	213	»	112	di ferro
Protossido d'azoto	44	16	d'ossigeno	28	d'azoto
Biossido d'azoto	50	16	»	14	»
Ossido di carbonio	28	16	»	12	di carbonio
Acido carbonico	44	32	»	12	»
Eterene	28	4	d'idrogeno	24	»
Propilene	42	6	»	36	»
Acido acetico idrato	60	4	»	32	d'ossig. 24 di carb.
Acido acetico anidro	102	6	»	48	48
Alcool	46	6	»	16	24
Etere	74	10	»		24

Una volta che si è reso familiare ai giovani il valore dei numeri come sono disposti nel quadro precedente, è facile condurli a scoprire<sup>41</sup> la legge che risulta dalla loro comparazione. Comparete, dico loro, le varie quantità dello stesso elemento, contenute sia nella molecola del corpo libero, sia in quelle di tutti i diversi suoi composti, e non vi potrà sfuggire la seguente legge:<sup>42</sup> *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.*<sup>43</sup>

Difatto:

Una molecola	di idrogeno libero	contiene	2	di idrogeno	=	2 × 1
»	di acido cloridrico	»	1	»	=	1 × 1
»	di acido bromidrico	»	1	»	=	1 × 1
»	di acido iodidrico	»	1	»	=	1 × 1
»	di acido cianidrico	»	1	»	=	1 × 1
»	di acqua	»	2	»	=	2 × 1
»	di idrogeno solforato	»	2	»	=	2 × 1
»	di acido formico	»	2	»	=	2 × 1
»	di ammoniaca	»	3	»	=	3 × 1
»	di gas idrogeno fosforato	»	3	»	=	3 × 1
»	di acido acetico	»	4	»	=	4 × 1
»	di eterene	»	4	»	=	4 × 1
»	di alcool	»	6	»	=	6 × 1
»	di etere	»	10	»	=	10 × 1



Dunque tutti i varii pesi d'idrogeno contenuti nelle diverse molecole son tutti multipli interi di quello contenuto nella molecola di acido cloridrico; ciò giustifica averlo preso per unità comune dei pesi degli atomi e delle molecole. L'atomo d'idrogeno è contenuto due volte <sup>44</sup> nella molecola di idrogeno libero.

Collo stesso modo si dimostra che le varie quantità di cloro esistenti in diverse molecole son tutte multiple intere di quella contenuta nella molecola di acido cloridrico cioè di 35,5, e che le quantità di ossigeno esistenti nelle varie molecole son tutte multiple intere di quella contenuta nella molecola dell'acqua, cioè di 16, la qual quantità è metà di quella contenuta nella molecola di ossigeno libero, ed un ottavo di quella contenuta nella molecola dell'ossigeno elettrizzato (ozono).

Difatto:

Una molecola	di ossigeno libero	contiene	32	di ossigeno	= 2 × 16
»	ozono	»	128	»	= 8 × 16
»	acqua	»	16	»	= 1 × 16
»	etere	»	16	»	= 1 × 16
»	acido acetico	»	32	»	= 2 × 16
»	ec. ec. ec.				
Una molecola	di cloro libero	contiene	71	di cloro	= 2 × 35,5
»	acido cloridrico	»	35,5	»	= 1 × 35,5
»	sublimato corrosivo	»	71	»	= 2 × 35,5
»	cloruro d'arsenico	»	106,5	»	= 3 × 35,5
»	cloruro di stagno	»	142	»	= 4 × 35,5
»	ec. ec. ec.				

NOMI DEI CLORURI	PESI di volumi eguali allo stato gassoso in eguali condizioni riferiti al peso di 1/2 volume d'idrogeno = 1; ossia pesi delle molecole riferiti al peso dell'atomo d'idrogeno = 1.	COMPOSIZIONE DI VOLUMI	FORMULE
		eguali allo stato gassoso in eguali condizioni; ossia composizione delle molecole; essendo i pesi dei componenti riferiti tutti al peso dell'atomo d'idrogeno preso per unità; cioè <sup>70</sup> all'unità comune adottata per i pesi degli atomi e delle molecole.	esprimenti la composizione delle molecole; ossia di volumi eguali allo stato gassoso in eguali condizioni.
Cloro libero	71	71 di cloro	Cl <sup>2</sup>
Acido cloridrico	36,5	35,5 » 1 di idrogeno	HCl
Protocloruro <sup>71</sup> di mercurio ossia calomelano	235,5	35,5 » 200 di mercurio	HgCl
Deutocloruro di mercurio ossia sublimato corrosivo	271	71 » 200 »	HgCl <sup>2</sup>
Cloruro di etile	64,5	35,5 » 5 d'idrog. 24 carb.	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> Cl
Cloruro di acetile	78,5	35,5 » 3 24 16 d'idrog. carb. ossig.	C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> OCl
Cloruro di eterene	99	71 » 4 » 24 carb.	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> Cl <sup>2</sup>
Cloruro di arsenico	181,5	106,5 » 75 d'arsenico	AsCl <sup>3</sup>
Protocloruro di fosf.	138,5	106,5 » 32 di fosforo	PhCl <sup>3</sup>
Cloruro di boro	117,5	106,5 » 11 di boro	BoCl <sup>3</sup>
Deutoclor. di stagno	259,6	142 » 117,6 di stagno	SnCl <sup>4</sup>
Deutoclor. di titanio	198	142 » 56 di titanio	TiCl <sup>4</sup>
Cloruro di silicio	170	142 » 28 di silicio	SiCl <sup>4</sup>
Cloruro di zirconio	231	142 » 89 di zirconio	ZrCl <sup>4</sup>
Cloruro di alluminio	267	213 » 54 di alluminio	Al <sup>3</sup> Cl <sup>6</sup>
Percloruro di ferro	325	213 » 112 di ferro	Fe <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup>
Sesquicloruro di cromo <sup>72</sup>	319	213 » 106 di cromo	Cr <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup>

← Tabella 1 - Masse molecolari di composti del cloro secondo Cannizzaro

Tabella 2 - Masse atomiche di alcuni elementi secondo Cannizzaro

NOMI DEI CORPI	SIMBOLI E PESI degli atomi	CALORICI SPECIFICI dell'unità di peso	CALORICI SPECIFICI degli atomi
Jodo	I = 127	0,05412	6,87324
Mercurio solido	Hg = 200	0,03241	6,48200
Rame	Cu = 63	0,09515	6
Zinco	Zn = 66	0,09555	6,30630
Piombo	Pb = 297	0,0314	6,4998
Ferro	Fe = 56	0,11379	6,37224
Manganese <sup>78</sup>	Mn = 55	0,1181	6,4955
Stagno	Sn = 117,6	0,05623	6,612648
Platino	Pt = 197	0,03243	6,38871
Calcio	Ca = 40		
Magnesio	Mg = 24		
Bario	Ba = 137		