

## **IL PROBLEMA DELLA DETERMINAZIONE DELLE MASSE MOLECOLARI NELLA SECONDA METÀ DEL XIX SECOLO**

**Grazie all'affermazione delle idee di S. Cannizzaro, l'applicazione del principio di Avogadro permise, a partire dagli anni '60 del secolo XIX, la misura della massa molecolare per le sostanze gassose a temperatura ambiente o volatizzabili senza decomposizione a temperatura non troppo elevata.**

**Diverso era il caso per tutte le sostanze, solide o liquide a temperatura ambiente, che non potevano essere portate allo stato di vapore senza decomposizione. Per esse non esisteva un metodo fisico di determinazione della massa molecolare, per cui si doveva ricorrere a considerazioni di tipo chimico.**

**Vediamo come si procedeva (illustrando parallelamente il procedimento con un caso concreto abbastanza semplice)**

## PROCEDIMENTO

1) Una volta isolata la sostanza in esame, si procedeva all'analisi elementare, vale a dire si determinavano, mediante analisi chimica, le percentuali degli elementi chimici che la costituivano.

2) Dividendo i dati relativi alla composizione in grammi per i rispettivi pesi atomici degli elementi costituenti si ricavava il rapporto in atomi tra gli elementi

3) Si riportavano i numeri esprimendo il rapporto in atomi tra gli elementi costituenti a numeri interi, ottenendo quindi la formula minima della sostanza in esame

4) La formula minima permetteva solo di stabilire il rapporto minimo in interi di composizione in atomi, ma non dava informazioni circa l'effettiva formula della molecola (che poteva essere un multiplo della formula minima)

## ESEMPIO

1) Acido butirrico (sostanza liquida a temperatura ambiente, che congela a  $-4.5^\circ$ , solubile in alcool, in grado di reagire con le basi dando un solo tipo di sali). L'analisi elementare rivela che in 100 grammi di acido butirrico sono contenuti:  
C 54.5%  
H 9.1%  
O 36.4%

2) I pesi atomici di C, H e O sono rispettivamente 12, 1 e 16. Il rapporto di composizione in atomi risulta quindi

$$\text{C} \dots\dots 54.5/12 = 4.54$$

$$\text{H} \dots\dots 9.1/1 = 9.1$$

$$\text{O} \dots\dots 36.4/16 = 2.28$$

3) Dividendo i numeri esprimendo il rapporto di composizione in atomi per il piú piccolo dei tre si ottiene

$$\text{C} \dots\dots 4.54/2.28 = 1.99 \quad 2$$

$$\text{H} \dots\dots 9.1/2.28 = 3.99 \quad 4$$

$$\text{O} \dots\dots 2.28/2.28 = 1 \quad 1$$

Quindi dall'analisi elementare la formula minima dell'acido butirrico risulta essere  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

4) La molecola dell'acido butirrico può essere  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  ma anche  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  oppure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$  o ancora  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$  ecc.

5) Si doveva ricorrere a altre reazioni chimiche che permettessero l'univoca determinazione della massa molecolare e quindi della formula molecolare

5) L'acido butirrico come detto reagisce con le basi dando un solo tipo di sali (esiste un solo butirrato di sodio come esiste un solo cloruro di sodio o un solo acetato di sodio, mentre ad esempio esistono due carbonati di sodio, il carbonato e il bicarbonato).

Trattando opportunamente l'acido butirrico si può ottenere il butirrato di argento, la cui analisi elementare fornisce i seguenti dati

C ..... 24.6%  
H ..... 3.6%  
O ..... 16.4%  
Ag..... 55.4%

Da questi dati analogamente a sopra si arriva ad un rapporto in atomi

C .....  $24.6/12 = 2.05$   
H .....  $3.6/1 = 3.6$   
O .....  $16.4/16 = 1.03$   
Ag.....  $55.4/108 = 0.513$

o, espresso in interi:

C .....  $2.05/0.513 = 4$   
H .....  $3.6 /0.513 = 7$   
O .....  $1.03/0.513 = 2$   
Ag.....  $0.513/0.513= 1$

da cui la formula minima del butirrato di argento appare essere  $C_4H_7O_2Ag$ . D'altro canto sono escluse in questo caso formule multiple quali  $C_8H_{14}O_4Ag_2$  in quanto in tale caso dovrebbe esistere un altro butirrato di argento di formula  $C_8H_{15}O_4Ag$ .

Quindi se  $C_4H_7O_2Ag$  è l'unica formula possibile per il butirrato di argento, l'acido butirrico, da cui il sale deriva per sostituzione di un H con Ag, deve avere la formula molecolare  $C_4H_8O_2$ , a cui corrisponde una massa molecolare di 88.

**Come si vede dall'esempio sopra riportato (per chi ha avuto la pazienza di seguire il ragionamento), anche in un caso semplice il metodo chimico appare abbastanza laborioso. Inoltre se la sostanza non era un acido o una base, le reazioni a cui doveva essere sottoposta per essere ricondotta ad una sostanza, la cui formula fosse determinabile con certezza, erano più complesse e non sempre poi la relazione che univa le due sostanze era tale da essere certi di una attribuzione univoca di una formula molecolare alla sostanza incognita, da cui risalire alla massa molecolare.**

**Si capisce quindi come, ad esempio, in un testo del periodo, "The New Chemistry" (II ed., London 1874) di J. P. Cooke si possa trovare la seguente affermazione (pag. 83):**

***"In molti casi siamo in grado di inferire con considerevole certezza il peso molecolare dei corpi non volatili da una conoscenza della loro composizione e da altre considerazioni chimiche; ma nondimeno ci sono numerosi esempi in cui le conclusioni così ottenute non sono univoche e da tale circostanza proviene una gran fonte di incertezza che ancora rende oscura la filosofia della nostra scienza".***

**Questo spiega come, negli anni '70 e '80 dello scorso secolo, si sviluppassero ricerche di metodi per la determinazione della massa molecolare per le sostanze non volatili.**

Ricordiamo ad esempio come S. Arrhenius affermasse che i suoi primi interessi sulla conducibilità delle soluzioni acquose fossero derivati da una sua idea di utilizzare "*metodi elettrici*" per risolvere il problema della determinazione dei "pesi molecolari", problema che "*ricopre un ruolo estremamente fondamentale nella Chimica*" (S. Arrhenius, "Electrolytic Dissociation", J. Am. Chem. Soc., 1912, 34, 353-364).

#### LE RICERCHE DI F. M. RAOULT

Una soluzione al problema nacque con lo studio dell'abbassamento del punto di congelamento delle soluzioni intrapreso a partire dal 1878 dal chimico francese F.M. Raoult.

Nella sua ricerca, iniziata in realtà con la finalità pratica di mettere a punto un metodo per la determinazione della forza alcoolica di vini e liquori, Raoult estese le prime osservazioni che altri ricercatori avevano fatto sull'argomento nei decenni precedenti (tra i più significativi ricordiamo i lavori di C. Blagden, "Experiment on the Effect of various Substances in lowering the Point of Congelation in Water", Phil. Trans., 1788, 78, 277-312, F. Rüdorff, "Ueber das Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen", Pogg. Ann., 1861, 114, 63-81, L. C. De Coppet, "Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines", Ann. Chim. Phys., 4° S., 1871, 23, 366-405) limitate peraltro a dissoluzioni acquose di sostanze inorganiche.

**Raoult inizialmente trovò che per soluzioni non troppo concentrate (fino ad una quantità in grammi corrispondente ad una massa molecolare disciolta in un chilogrammo di acqua) un notevole numero di sostanze organiche rispettava la cosiddetta legge di Blagden, vale a dire una proporzionalità diretta tra quantità in grammi di soluto disciolto e abbassamento del punto di inizio di congelamento della soluzione rispetto al punto di congelamento del solvente puro (quello che più tardi nel 1885 definirà abbassamento crioscopico). In formule:**

$$C/P = \text{costante}$$

**C = abbassamento crioscopico (in gradi)**

**P = grammi di soluto disciolti in 100 grammi di acqua**

**La ricerca di una costanza dei rapporti C/P per diverse sostanze organiche disciolte in acqua, portò Raoult ad osservare che l'abbassamento crioscopico per quantità in grammi di soluto pari alla massa molecolare, era praticamente costante per tutte le sostanze e pari a circa 18,5**

**("Loi de congélation des solutions aqueuses des matières organiques", Compt. Rend, 1882, 94, 1517-19) (Vedi Figura 1. Notare come in essa e nelle figure successive le formule siano ancora scritte in maniera non conforme a quanto enunciato da Cannizzaro al congresso di Karlsruhe)**

Substance.	Formule.	Poids moléculaire.	Abaissement du point de congélation, par gramme de substance dans 100 <sup>es</sup> d'eau.	Produit du poids moléc. par l'abaissement d'à un gramme de substance.
Alcool méthylique.....	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup>	32	— 0,541	17,3
» éthylique.....	C <sup>4</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup>	46	0,376	17,3
» butylique.....	C <sup>8</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup>	74	0,232	17,2
Glycérine.....	C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> O <sup>3</sup>	92	0,186	17,1
Mannite.....	C <sup>12</sup> H <sup>14</sup> O <sup>12</sup>	182	0,099	18,0
Sucre interverti.....	C <sup>12</sup> H <sup>12</sup> O <sup>12</sup>	180	0,107	19,3
» de lait.....	C <sup>24</sup> H <sup>24</sup> O <sup>24</sup>	360	0,050	18,1
» de canne.....	C <sup>24</sup> H <sup>22</sup> O <sup>22</sup>	342	0,054	18,5
Salicine.....	C <sup>16</sup> H <sup>18</sup> O <sup>14</sup>	286	0,060	17,2
Phénol.....	C <sup>12</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup>	94	0,165	15,5
Pyrogallol.....	C <sup>12</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup>	126	0,129	16,3
Chloral (hydraté).....	C <sup>2</sup> HCl <sup>3</sup> O <sup>2</sup> + H <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	165,5	0,114	18,9
Acétone.....	C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup>	58	0,294	17,1
Acide formique.....	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	46	0,419	19,3
» acétique.....	C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup>	60	0,317	19,0
» butyrique.....	C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> O <sup>4</sup>	88	0,212	18,7
» oxalique.....	C <sup>4</sup> H <sup>2</sup> O <sup>8</sup> + 2 H <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	126	0,182	22,9
» lactique.....	C <sup>6</sup> H <sup>8</sup> O <sup>6</sup>	90	0,213	19,2
» malique.....	C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> O <sup>10</sup>	134	0,139	18,7
» tartrique.....	C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> O <sup>12</sup>	150	0,130	19,5
» citrique.....	C <sup>12</sup> H <sup>8</sup> O <sup>14</sup> + H <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	210	0,092	19,3
Éther.....	C <sup>2</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup>	74	0,224	16,6
Éther acétique.....	C <sup>6</sup> H <sup>8</sup> O <sup>4</sup>	88	0,202	17,8
Acide cyanhydrique....	HAzC <sup>2</sup>	27	0,718	19,4
Acétamide.....	C <sup>4</sup> H <sup>7</sup> AzO <sup>2</sup>	59	0,301	17,8
Urée.....	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> Az <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	60	0,286	17,2
Ammoniaque.....	AzH <sup>3</sup>	17	1,117	19,9
Éthylamine.....	C <sup>2</sup> H <sup>7</sup> Az	45	0,411	18,5
Propylamine.....	C <sup>6</sup> H <sup>9</sup> Az	59	0,312	18,4

Figura 1 – Tabella tratta dall'articolo di Raoult su Compt. Rend. del 1882 in cui sono riportati i valori di *abbassamento molecolare* per 29 sostanze organiche disciolte in acqua.

Il fatto che "le molecole delle differenti sostanze organiche, dissolte nella stessa quantità di acqua" portassero in pratica "allo stesso ritardo nel punto di congelamento" mostrava, secondo Raoult, che "nella maggior parte dei casi le molecole dei corpi sono semplicemente separate nell'atto della dissoluzione e portate ad uno stesso stato nel quale esse esercitano la stessa influenza sulle proprietà fisiche dell'acqua". Malgrado non fosse lo scopo iniziale delle sue ricerche, Raoult si rese immediatamente conto del valore della sua scoperta per determinare le masse molecolari.

Nella stessa memoria del 1882 egli affermava infatti:

**"LA DETERMINAZIONE DEL PUNTO DI CONGELAMENTO DELLE SOLUZIONI DELLE SOSTANZE ORGANICHE ACQUISTA, DA QUANTO ABBIAMO DETTO, UNA GRANDE IMPORTANZA PRATICA... LA SUA APPLICAZIONE PIU' IMPORTANTE SARA' LA DETERMINAZIONE DEI PESI MOLECOLARI, NEI NUMEROSI CASI IN CUI LA MISURA DELLE DENSITA DI VAPORE E' IMPOSSIBILE. SE OCCORRE SCEGLIERE TRA PIU' PESI MOLECOLARI MULTIPLI SI SCEGLIERA' QUELLO CHE MOLTIPLICATO PER L'ABBASSAMENTO CAUSATO DA 1 GRAMMO DELLA SOSTANZA CONSIDERATA DARA' IL PRODOTTO PIU VICINO A 18,5, CHE RAPPRESENTA L'ABBASSAMENTO MOLECOLARE MEDIO DI CONGELAMENTO DELLE SOSTANZE ORGANICHE".**

**L'ESTENSIONE DEGLI STUDI DI RAOULT**

**Negli anni immediatamente successivi Raoult estese le sue considerazioni ad altri soluti e ad altri solventi.**

**C'è da dire però che, se si esamina la letteratura chimica tra il 1882 e il 1886, non si trova traccia di un uso del metodo di Raoult, peraltro di non difficile esecuzione pratica, da parte degli altri scienziati del tempo.**



La ragione di ciò va probabilmente cercata nel fatto che l'insieme dei dati raccolti in quegli anni da Raoult appariva troppo variegato per poter essere interpretato come derivante da una legge generale. In tali dati si ritrovavano troppe deviazioni o particolarità.

- 1) Anche nei solventi organici (benzina, acido formico, acido acetico ecc.) Raoult trovò in realtà due valori di abbassamento molecolare per ogni solvente uno all'incirca doppio dell'altro.
- 2) In acqua le sostanze inorganiche (acidi, basi, sali) presentavano spesso valori diversi tra loro e comunque non riconducibili al valore 18,5, trovato utilizzando sostanze organiche.
- 3) Preso un solvente e una sostanza disciolta in esso, la costanza del rapporto tra quantità in grammi di soluto e abbassamento crioscopico misurato non era in realtà verificato per qualunque concentrazione. Il rapporto  $C/P$  in funzione di  $C$  non risultava cioè realmente costante.

Vediamo in maggior dettaglio quanto ora affermato.

In primo luogo, dopo il 1882, Raoult estese lo studio dell'abbassamento del punto di congelamento ad altri solventi (benzene, nitrobenzene ecc.). Per alcuni dei solventi organici esaminati trovò che si potevano osservare due diversi abbassamenti molecolari l'uno da Raoult considerato "normale", l'altro, di valore all'incirca pari alla metà del precedente, "anormale« (Fig. 2).

Substances dissoutes dans la benzene.	Formules.	Poids molé- culaires M.	Coef-	Abais-
			ficients d'abais- sement A.	sements molé- culaires T = MA.
Sulfure d'éthyle.....	C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> S	90	0,576	51,8
Cyanure d'éthyle.....	C <sup>3</sup> H <sup>5</sup> Az	55	0,938	51,6
Formiate d'éthyle.....	C <sup>3</sup> H <sup>5</sup> O <sup>2</sup>	74	0,666	49,3
Valérianate d'éthyle.....	C <sup>7</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup>	130	0,384	50,0
Sulfocyanure d'allyle.....	C <sup>4</sup> H <sup>5</sup> AzS	99	0,519	51,4
Nitroglycérine.....	C <sup>3</sup> Az <sup>3</sup> H <sup>5</sup> O <sup>9</sup>	227	0,220	49,9
Tributyryne.....	C <sup>15</sup> H <sup>26</sup> O <sup>8</sup>	302	0,161	48,7
Trioléine.....	C <sup>57</sup> H <sup>104</sup> O <sup>6</sup>	884	0,056	49,8
Aldéhyde.....	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O	44	1,107	48,7
Chloral anhydre.....	C <sup>2</sup> HOCl <sup>2</sup>	147,5	0,342	50,3
Aldéhyde benzoïque.....	C <sup>7</sup> H <sup>6</sup> O	106	0,473	50,1
Camphre.....	C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O	152	0,338	51,4
Acétone.....	C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> O	58	0,850	49,3
Valérone.....	C <sup>9</sup> H <sup>18</sup> O	142	0,359	51,0
Anhydride acétique.....	C <sup>4</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup>	102	0,460	47,0
Santonine.....	C <sup>18</sup> H <sup>18</sup> O <sup>8</sup>	246	0,204	50,2
Acide picrique.....	C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> Az <sup>3</sup> O <sup>7</sup>	229	0,217	49,9
Aniline.....	C <sup>6</sup> H <sup>7</sup> Az	93	0,498	46,3
Narcotine.....	C <sup>22</sup> H <sup>32</sup> AzO <sup>7</sup>	413	0,126	52,1
Codéine.....	C <sup>18</sup> H <sup>24</sup> AzO <sup>3</sup>	299	0,162	48,7
Thébaïne.....	C <sup>18</sup> H <sup>24</sup> AzO <sup>3</sup>	311	0,154	48,0
Protochlorure de soufre.....	S <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	135	0,378	51,1
Chlorure d'arsenic.....	AsCl <sup>3</sup>	181,5	0,273	49,6
Trichlorure de phosphore....	PhCl <sup>3</sup>	137,5	0,343	47,2
Pentachlorure de phosphore..	PhCl <sup>5</sup>	208,5	0,241	51,6
Chlorure stannique.....	SnCl <sup>4</sup>	260	0,187	48,8

Abaissements  
anormaux.

Alcool méthylique.....	CH <sup>3</sup> O	32	0,791	25,3
» éthylique.....	C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> O	46	0,613	28,2
» butylique.....	C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O	74	0,583	43,2
» amylique.....	C <sup>5</sup> H <sup>12</sup> O	88	0,451	39,7
Phénol.....	C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> O	94	0,344	32,4
Acide formique.....	CH <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	46	0,504	23,2
» acétique.....	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup>	60	0,421	25,3
» valérianique.....	C <sup>5</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup>	102	0,265	27,1
» benzoïque.....	C <sup>7</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup>	122	0,208	25,4

Egli attribuì questo andamento al fatto che l'abbassamento del punto di congelamento era determinato dalle molecole fisiche.

Però alcuni soluti in determinati solventi (esempio sostanze ossidrilate in benzene) potevano presentare l'aggregazione due a due di molecole chimiche a formare una unica molecola fisica, il ché spiegava il dimezzamento apparente dell'abbassamento molecolare.

Figura 2 - Valori di *abbassamento molecolare* per sostanze organiche disciolte in benzene

Acides (1 <sup>er</sup> groupe).	Formules.	Abaissements du point de congélation		
		Poids moléculaires.	par gramme d'acide dans 100 <sup>es</sup> d'eau.	Abais- sements culinaires.
		M.	A.	M × A.
Fluosilicique .....	H <sup>2</sup> Si <sup>3</sup> Fl <sup>6</sup>	144	0,317	45,6
Azotique .....	HO, AzO <sup>5</sup>	63	0,568	35,8
Chlorique .....	HO, ClO <sup>5</sup>	84,5	0,431	36,4
Perchlorique .....	HO, ClO <sup>7</sup>	100	0,387	38,7
Sulfurique .....	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , S <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	98	0,389	38,2
Sélénieux .....	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , Se <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	129	0,291	37,6
Sélénique .....	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , Se <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	145	0,268	38,9
Orthophosphorique .....	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , PhO <sup>5</sup>	98	0,438	42,9
Métaphosphorique .....	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , Ph <sup>2</sup> O <sup>10</sup>	160	0,264	42,2
<b>(2<sup>e</sup> groupe.)</b>				
Sulfureux .....	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , S <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	82	0,232	19,1
Sulfhydrique .....	H <sup>2</sup> S <sup>2</sup>	34	0,560	19,2
Hypochloreux .....	HO ClO	52,5	0,304	16,0
Iodique .....	HO, IO <sup>5</sup>	176	0,136	24,0
Azoteux .....	HO, AzO <sup>3</sup>	47	0,404	19,0
Phosphoreux .....	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , PhO <sup>3</sup>	82	0,291	23,9
Arsénieux .....	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , AsO <sup>3</sup>	126	0,143	18,1
Arsénique .....	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , AsO <sup>5</sup>	142	0,160	22,8
Borique .....	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , BoO <sup>3</sup>	62	0,330	20,5
Cyanhydrique .....	H. AzC <sup>2</sup>	27	0,718	19,4
Formique .....	HO, C <sup>2</sup> HO <sup>3</sup>	46	0,419	19,3
Acétique .....	HO, O <sup>4</sup> H <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	60	0,317	19,0
Butyrique .....	HO, C <sup>4</sup> H <sup>7</sup> O <sup>3</sup>	88	0,212	18,7
Oxalique .....	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , C <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	90	0,257	23,2
Tartrique .....	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , C <sup>4</sup> H <sup>6</sup> O <sup>10</sup>	150	0,130	19,5
Citrique .....	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , C <sup>12</sup> H <sup>2</sup> O <sup>11</sup>	192	0,100	19,3

Bases (Premier groupe).	Formules.	Abaissements du point de congélation dû à 1 <sup>er</sup> de base		
		Poids moléculaires	dans 100 <sup>es</sup> d'eau	Abaissements moléculaires
		M.	A.	M × A.
Hydrate de baryum .....	Ba <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	171	0,290	49,7
» de strontium .....	St <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	121,5	0,396	48,2
» de calcium .....	Ca <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	74	0,648	48,0
» de lithium .....	LiO, HO	24	1,558	37,4
» de sodium .....	NaO, HO	40	0,905	36,2
» de potassium .....	KO, HO	56	0,630	35,3
» de thallium .....	TlO, HO	221	0,150	33,1
» de césium .....	CsO, HO	149,6	0,237	35,5
» de rubidium .....	RbO, HO	102,4	0,360	36,9
» de tétraméthylammonium .....	AzC <sup>4</sup> H <sup>12</sup> O, HO	91	0,404	36,8
» de triméthyléthylammonium .....	AzC <sup>3</sup> H <sup>11</sup> , HO	105	0,353	37,1
<b>(Deuxième groupe.)</b>				
Ammoniaque .....	AzH <sup>3</sup>	17	1,117	16,9
Méthylamine .....	AzC <sup>2</sup> H <sup>5</sup>	31	0,638	19,8
Triméthylamine .....	AzC <sup>3</sup> H <sup>9</sup>	59	0,342	20,2
Éthylamine .....	AzC <sup>2</sup> H <sup>7</sup>	45	0,411	18,5
Propylamine .....	AzC <sup>3</sup> H <sup>9</sup>	59	0,312	18,4
Aniline .....	AzC <sup>12</sup> H <sup>7</sup>	93	0,164	15,3
Nicotine .....	Az <sup>2</sup> C <sup>10</sup> H <sup>14</sup>	162	0,124	20,2

Per le soluzioni acquose la situazione si presentava più complessa: soluzioni acquose di acidi, basi sali monobasici o bibasici di metalli mono, bivalenti ecc. mostravano in realtà un andamento dei valori di abbassamento molecolare assai variato (Figure 3 e 4).

Raoult cercò di trovare delle regolarità in questo "ginepraio". Ad esempio stabilì che era possibile dividere gli acidi e le basi in due categorie:

la prima, comprendente acidi quali il cloridrico, il bromidrico, il perclorico, il solforico, con un abbassamento molecolare pari a 40;

l'altra, comprendente ad esempio gli acidi solfidrico e ipocloroso, con un abbassamento molecolare pari a 20.

Figura 3 - Valori di *abbassamento molecolare* per soluzioni acquose di acidi e basi

Formules.	Poids moléculaires. M.	Abaissements du point de congélation pour 100 <sup>es</sup> de sel dans 100 <sup>es</sup> d'eau.		Abais- sements molé- culaires. M × A.
		M.	A.	
<b>PREMIER GROUPE — Sels monométalliques.</b>				
Azotate de potassium.....	K, AzO <sup>6</sup>	101	0,305	30,8
Azotate de sodium.....	Na, AzO <sup>6</sup>	85	0,396	33,7
Azotate d'ammonium.....	Am, AzO <sup>6</sup>	80	0,400	32,0
Azotate d'argent.....	Ag, AzO <sup>6</sup>	170	0,174	29,6
Perchlorate d'ammonium.....	Am, ClO <sup>3</sup>	117,5	0,252	29,7
Iodate de sodium.....	Na, IO <sup>6</sup>	198	0,153	30,3
Permanganate de potassium.....	K, Mn <sup>2</sup> O <sup>8</sup>	158,2	0,197	31,3
Hypochlorite de sodium.....	Na, ClO <sup>2</sup>	74,5	0,454	33,9
Formiate de potassium.....	K, C <sup>2</sup> H O <sup>2</sup>	84	0,419	35,2
Acétate de potassium.....	K, C <sup>4</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	98	0,352	34,5
Acétate de sodium.....	Na, C <sup>4</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	82	0,390	32,0
Chlorure de potassium.....	K, Cl	74,5	0,451	33,6
Chlorure de sodium.....	Na, Cl	58,5	0,600	35,1
Chlorure de lithium.....	Li, Cl	42,5	0,866	36,8
Chlorure de césium.....	C <sup>3</sup> , Cl	159,5	0,211	23,6
Chlorure d'ammonium.....	Am, Cl	53,5	0,650	34,8
Bromure de potassium.....	K, Br	119	0,295	35,1
Iodure de potassium.....	K, I	166	0,212	35,2
Iodure de triméthyléthylammonium..	AzC <sup>10</sup> H <sup>14</sup> , I	215	0,160	34,4
Cyanure de potassium.....	K Cy	65	0,495	32,2
Sulfocyanure de potassium.....	K, Cy S <sup>2</sup>	97	0,342	33,2
Sulphydrate de sodium.....	Na, H, S <sup>2</sup>	56	0,648	36,3
Sulphydrate d'ammonium.....	Am, H, S <sup>2</sup>	51	0,703	35,9
Sulfite monopotassique.....	K, H, S <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	120	0,270	32,5
Sulfate monopotassique.....	K, H, S <sup>2</sup> O <sup>8</sup>	104	0,334	34,8
Tartrate monosodique.....	Na, H, C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>12</sup>	172	0,181	31,2
Phosphite monosodique.....	Na, H <sup>2</sup> , Ph O <sup>6</sup>	104	0,307	32,0
Arséniate monopotassique.....	K, H <sup>2</sup> , As O <sup>8</sup>	180	0,168	30,2
Orthophosphate monosodique.....	Na, H <sup>2</sup> , Ph O <sup>8</sup>	120	0,225	27,0
Citrate monosodique.....	Na, H <sup>2</sup> , C <sup>12</sup> H <sup>2</sup> O <sup>14</sup>	214	0,125	26,8
<b>DEUXIÈME GROUPE. — Sels bimétalliques.</b>				
Hyposulfite de sodium.....	Na <sup>2</sup> , S <sup>4</sup> O <sup>6</sup>	158	0,252	39,9
Sulfite de potassium.....	K <sup>2</sup> , S <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	158	0,285	45,1
Sulfate de potassium.....	K <sup>2</sup> , S <sup>2</sup> O <sup>8</sup>	174	0,224	39,0
Sulfate de sodium.....	Na <sup>2</sup> , S <sup>2</sup> O <sup>8</sup>	142	0,249	35,4
Sulfate d'ammonium.....	Am <sup>2</sup> , S <sup>2</sup> O <sup>8</sup>	132	0,280	37,0
Séleniate d'ammonium.....	Am <sup>2</sup> , Se <sup>2</sup> O <sup>8</sup>	179	0,215	38,6
Chromate de potassium.....	K <sup>2</sup> , Cr <sup>2</sup> O <sup>8</sup>	194,5	0,200	38,9
Bichromate de potassium.....	K <sup>2</sup> , Cr O <sup>14</sup>	298	0,146	43,7
Tungstate de sodium.....	Na <sup>2</sup> , W <sup>2</sup> O <sup>8</sup>	294	0,148	43,6
Carbonate de potassium.....	K <sup>2</sup> , C <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	138	0,303	41,8
Carbonate de sodium.....	Na <sup>2</sup> , C <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	106	0,380	40,3
Oxalate de potassium.....	K <sup>2</sup> , C <sup>4</sup> O <sup>8</sup>	166	0,271	45,0
<b>TROISIÈME GROUPE. — Sels trimétalliques.</b>				
Phosphate trisodique.....	Na <sup>3</sup> , Ph O <sup>8</sup>	164,0	0,298	48,9
Citrate trisodique.....	Na <sup>3</sup> , C <sup>12</sup> H <sup>2</sup> O <sup>14</sup>	258,0	0,186	48,0

Figura 4. Valori di *abbassamento molecolare* di soluzioni acquose per differenti classi di sali

Egli osservò anche che tutti gli acidi del secondo gruppo erano spostati dai loro sali da quelli del primo gruppo, trovando quindi una correlazione "inattesa ma evidente" tra l'affinità degli acidi per le basi alcaline e l'abbassamento che essi determinavano nel punto di congelamento dell'acqua. Eseguì quindi osservazioni analoghe per le basi, giungendo a risultati dello stesso tipo.

Per le varie classi di sali l'indagine fu più laboriosa. Alla fine la notevole mole di dati raccolti venne interpretata da Raoult ipotizzando che "la legge generale della crioscopia" non si applicasse ai sali ma "ai loro radicali costitutivi". In un articolo del 1885 egli affermava:

**«Ogni radicale conserva, in tutti i sali in cui entra, circa lo stesso ruolo e la stessa costituzione ed esercita sull'abbassamento del punto di congelamento una influenza sempre uguale e quasi indipendente dalla natura e dal numero degli altri radicali con cui può essere unito... l'abbassamento molecolare di congelamento dei sali, formati da acidi monobasici e bibasici forti è sostanzialmente pari alla somma degli abbassamenti molecolari parziali dei loro radicali elettropositivi ed elettronegativi».**

**Dal punto di vista teorico questo sembrava suggerire che «i radicali elettropositivi e elettronegativi dei sali fossero semplicemente mescolati in soluzione acquosa e costituissero altrettante molecole di cui ciascuna agisse sull'acqua conformemente alle leggi generali della congelazione». Una simile conclusione fu da Raoult messa relazione coi dati precedenti di Favre e Valson su alcune proprietà fisiche delle soluzioni saline e con quelli più recenti trovati da H. de Vries nei suoi studi sui fenomeni osmotici. Raoult concludeva che «la diminuzione delle altezze capillari, l'accrescimento delle densità, la contrazione del protoplasma, l'abbassamento del punto di congelamento, in breve la maggior parte degli effetti fisici prodotti dai sali sull'acqua dissolvente sono la somma degli effetti prodotti separatamente dai radicali elettropositivi e elettronegativi».**

**Notiamo in tali riferimenti l'assenza di qualsiasi delle ipotesi avanzate sul versante fisico da Clausius, sulla almeno parziale dissociazione degli elettroliti in soluzione acquosa, come pure dei dati di conducibilità di Kohlraush e delle sue evidenze sperimentali sulla indipendente migrazione degli ioni.**

**Come vedremo nel prossimo paragrafo, proprio la unificazione dei dati di Raoult con quelli di Kohlraush avrebbe costituito un nucleo importante per la forma definitiva della teoria della dissociazione elettrolitica di Arrhenius.**

**Di fatto dopo questi articoli Raoult prese a soffermarsi su un altro aspetto della crioscopia, la apparente non costanza del rapporto C/P a soluzioni molto diluite. Ancora successivamente a partire dal 1886 Raoult spostò i suoi interessi agli studi sulla tensione di vapore delle soluzioni (per i quali è generalmente più noto) in cui cercò di applicare con sistematicità lo stesso programma di ricerca che aveva seguito nel campo della crioscopia. Le ricerche in crioscopia vennero da lui riprese solo negli anni '90 del XIX secolo, soprattutto con lo scopo di rileggere i dati da lui raccolti alla luce della teoria della dissociazione elettrolitica. Per altro in questi più tardi articoli è possibile ancora notare una certa ritrosia dello scienziato francese nell'accettare pienamente il nuovo impianto teorico che pure, almeno indirettamente, i suoi dati avevano contribuito a far nascere.**

**Prima di passare ad un'altra scenario di questa intrecciata vicenda concludiamo brevemente la parte relativa all'uso delle misure di abbassamento crioscopico per la determinazione delle masse molecolari. Esse presero piede come accennato sopra soprattutto dopo il 1887 (anno della enunciazione della teoria della dissociazione elettrolitica da parte di Arrhenius) che consentì di trovare alcune prime spiegazioni ai diversi comportamenti che si avevano per diverse soluzioni.**

**Tra i primi ad applicare il metodo di Raoult, può essere citato E. Paternò, un allievo di Cannizzaro all'epoca professore a Palermo (più tardi raggiungerà il suo maestro a Roma) che già nel 1886 applicò la crioscopia per la determinazione della masse molecolari. Ad esempio trovò che l'acido maleico e l'acido fumarico presentavano la stessa massa molecolare e non erano l'uno un polimero dell'altro, concludendo da ciò che la loro differenza doveva quindi essere imputata alla «diversità delle formule di struttura nello spazio»**

## **Pressione osmotica**

**Il fenomeno era stato osservato già in secoli precedenti utilizzando vesciche di bue e notando come esse fossero permeabili ad esempio all'acqua e non all'alcool (questo era stato anche applicato per rafforzare bevande alcoliche) già a cavallo tra il '700 e l'800. Osservazioni di carattere più quantitativo si ebbero con la preparazione di membrane più selettive, usando sostanze quali l'esacianoferrato(II) di rame. Pfeffer ad esempio (1877) preparò un tale tipo di membrana riempiendo un vaso di creta con una soluzione di esacianoferrato(II) di potassio e immergendola in un recipiente contenente una soluzione acquosa di solfato di rame. Le due sostanze venivano a contatto all'interno delle pareti del recipiente e si formava quindi una membrana che mostrava le desiderate capacità. Con tale dispositivo sperimentale, collegato ad un manometro, un diverso metodo venne utilizzato negli stessi anni dal già citato botanico Hugo de Vries, il quale sfruttò la contrazione di cellule vegetali poste in soluzioni acquose concentrate (la membrana esterna di tali cellule presenta proprietà di semipermeabilità). Osservando al microscopio le cellule si potevano ottenere soluzioni che non causavano mutamenti nelle dimensioni delle cellule stesse che quindi erano isotoniche tra loro ed anche con la "soluzione" protoplasmatica. De Vries notò che in genere le soluzioni isotoniche avevano disciolte quantità equimolecolari di soluto o frazioni di esso, nel caso che i soluti fossero dei sali.**



Fu il contatto con il suo conterraneo De Vries che favorì l'attenzione di Jacobus van't Hoff verso i risultati di Pfeffer ed in generale verso il fenomeno dell'osmosi. Van't Hoff in anni precedenti (1874) aveva già affrontato il tema della struttura spaziale dei composti del carbonio, giungendo ad ipotizzare la geometria tetraedrica nella disposizione delle quattro "affinità" del carbonio. Successivamente a partire da un suo approfondimento nella termodinamica (favorito dalle sue basi matematiche, certamente non del tutto frequenti per i chimici del tempo) si era occupato di equilibri chimici e di cinetica studiando tra l'altro la dipendenza della velocità di una reazione dalla temperatura e enunciando in una prima forma il cosiddetto principio dell'equilibrio mobile (qualche anno più tardi generalizzato da Le Châtelier). Passò quindi allo studio delle soluzioni per mostrarne l'analogia con il comportamento delle miscele gassose e in questo ambito prese appunto a studiare il fenomeno dell'osmosi.

L'idea di fondo di van't Hoff in questi studi fu di stabilire una analogia tra la pressione esercitata dai gas e la pressione osmotica. Non si trattava per lui di una analogia forzata ma profondamente insita nella natura dei due fenomeni. "Il meccanismo in base a cui, in accordo con le nostre presenti concezioni, è prodotta la pressione elastica dei gas essenzialmente lo stesso che dà luogo alla pressione osmotica nella soluzioni.

Dipende infatti nel primo caso dall'impatto delle molecole del gas contro le pareti del recipiente; nel secondo dall'impatto delle molecole della sostanza disciolta contro la membrana semipermeabile dal momento che le molecole del solvente, essendo presenti su entrambi i lati della membrana attraverso cui sono libere di passare, non sono da prendere in considerazione".

La conseguenza di tale analogia era che si potevano applicare le leggi della termodinamica, valide per i gas, anche per le soluzioni. Van't Hoff quindi derivò matematicamente che la pressione osmotica doveva seguire la stessa legge stabilita nel caso dei gas che, come noto, legava la pressione al volume e alla temperatura mediante la relazione  $PV = RT$ . Egli elaborò quindi i dati di Pfeffer e di de Vries per mostrare che effettivamente anche dal punto di vista sperimentale appariva una proporzionalità diretta tra pressione osmotica e concentrazione e tra pressione osmotica e temperatura. Continuando con questa trattazione che alternava derivazione teorica di leggi e analisi di dati sperimentali che suffragavano la bontà dell'approccio, egli mostrò come teoricamente era possibile calcolare (dal calore latente di fusione del solvente, dalla sua temperatura di congelamento e dal suo peso molecolare) l'abbassamento molecolare normale, trovato da Raoult nei suoi esperimenti crioscopici (ad esempio per l'acqua 18.5).

**Proprio i dati abbondanti ed accurati di Raoult mostravano però che il valore dell'abbassamento molecolare normale non si ritrovava affatto per molte soluzioni acquose di acidi, basi e sali. Anche dai dati di pressione osmotica a disposizione si ricavava che la legge  $PV = RT$  non era sempre rispettata per ogni soluzione.**

**Van't Hoff inizialmente (1886) si limitò, come si usa matematicamente in casi del genere ad esprimere questa deviazione dal comportamento ideale tramite un fattore di correzione da inserire nella legge. La relazione matematica per la pressione osmotica diveniva quindi più in generale  $PV = iRT$ , in cui il fattore  $i$  valeva 1 per tutti i casi di comportamento ideale, ma aveva valore diverso e variabile negli altri casi. Di nuovo egli utilizzò prevalentemente i dati di Raoult per valutare  $i$ , ottenendolo semplicemente dal valore di abbassamento molecolare effettivamente misurato per una data soluzione acquosa e il valore normale di 18.5 (vedi Tabella). C'è da dire che, anche da questa elaborazione dei dati non è facile trarre alcuna indicazione e così al momento lasciamo il problema. Storicamente fu Arrhenius nel marzo del 1887 a far convergere questa linea di ricerca con le misure di conducibilità effettuate da lui stesso e prima di lui da Hittorf, Kohlraush e da altri su soluzioni di acidi, basi e sali. Per arrivare ad esse è però necessario dare prima un sia pur sommario quadro delle ricerche di tipo elettrochimico che si erano sviluppate per tutto l'ottocento.**

Valeurs de  $i$  pour les solutions aqueuses.

Acides.		Carbonates.	
$NO_3 H$	1,94	$CO_3 K_2$	2,26
$Cl H$	1,98	$CO_3 Na_2$	2,18
$C_2 O_4 H_2$	1,25	$(CO_3 H)_2 Ba$	2,66
$C_6 H_5 \cdot CO_2 H$	0,93	$(CO_3 H)_2 Ca$	2,56
$H_2 S$	1,04	$(CO_3 H)_2 Mg$	2,64
$CO_2$	1	Sulfates.	
$BO_3 H_3$	1,11	$SO_4 K_2$	2,11
Bases.		$SO_4 Na_2$	1,91
$BaO_2 H_2$	2,69	$SO_4 Zn$	0,98
$Ca O_2 H_2$	2,59	$K_2 Al_2 (SO_4)_4$	4,45
$C_6 H_5 NH_2$	0,83	$SO_4 Na H$	1,88
Chlorures.		$SO_4 Ca$	1,04
$Ca Cl_2$	2,52	$SO_4 Hg$	0,98
$Hg Cl_2$	1,11	Corps organ. etc.	
$Zn Cl_2$	2,53	$C_6 H_5 OH$	0,84
Nitrates.		$C_5 H_{11} OH$	0,93
$NO_3 Na$	1,82	$C_6 H_{13} O_6$	0,97
$N_2 O_6 Ba$	2,19	$C_2 O_4 KH$	1,84
$N_2 O_6 Ca$	2,02	$Cr_2 O_7 K_2$	2,36
		$ClO_3 K$	1,78
		$B_3 O_7 Na_2$	3,57