ELEONORA AQUILINI*

Gay-Lussac, Humboldt e le combinazioni gassose. Itinerario storico-didattico

Summary – Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) linked his fame to his research on gaseous combinations. His interest in gases was certainly strengthened by his partnership with Alexander Humboldt, who was a member of the Société d'Arcueil, founded by both Berthollet and Laplace. The work of these two scientists led to several experiences with the eudiometer, in order to determine the amount of oxygen in air and the combination between volumes of hydrogen and oxygen which together form water. A possible historical-educational module suitable for high school starts from the analysis of these data and goes on with the calculation of the combination in weight between hydrogen and oxygen using the specific weights used by Dalton as well as those used today, obtaining therefore different values of oxygen atomic weight. On 31 December 1808 Gay-Lussac delivered the mémoire wich proposed to prove in this way that gaseous substances combine together in simple ratios to the Société Philomatique.

Key words: gas, oxygen, hydrogen, water

Riassunto – Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) ha legato la sua fama alle ricerche sulla combinazioni gassose. Il sodalizio con Alexander Humboldt, anch'egli membro della Société d'Arcueil, fondata da Berthollet e Laplace, sicuramente ha rafforzato l'interesse di Gay-Lussac per i gas. Il lavoro dei due scienziati portò ad esperienze con l'eudiometro di Volta per determinare la quantità di ossigeno presente nell'aria e il rapporto di combinazione fra i volumi di idrogeno e ossigeno per formare l'acqua. Un possibile itinerario storico-didattico, adatto alla scuola secondaria di secondo grado può iniziare dall'analisi di questi dati e prosegue con il calcolo della combinazione in peso fra idrogeno e ossigeno impiegando i pesi specifici utilizzati da Dalton e quelli contemporanei, ricavando quindi valori diversi per il peso atomico dell'ossigeno. Il 31 Dicembre 1808 Gay-Lussac consegna alla Société Philomatique il mémoire con cui si propone così di dimostrare che le sostanze gassose si combinano tra loro in rapporti semplici.

Parole chiave: gas, ossigeno, idrogeno, acqua

* Liceo Artistico «F. Russoli», Via San Frediano 13, Pisa. E.mail: ele.aquilini@tin.it

1. Introduzione

Lo studio dei gas ha portato a teorie particellari fondamentali per la chimica. Il significato rivoluzionario della teoria atomistica di Dalton consiste nella formulazione di un concetto di atomo strettamente connesso alla scienza chimica a lui contemporanea, ossia con uno degli aspetti costitutivi della chimica di Lavoisier, il concetto operativo di sostanze semplici (elementi) e composte. Il fondamento della nuova teoria è costituito dall'ipotesi di una relazione precisa tra la composizione costante dei composti (Proust) ed il valore del peso atomico degli elementi costituenti. L'origine di tale teoria va rintracciata, secondo la maggior parte degli storici della chimica, nelle ricerche fisiche di Dalton sui gas [2]. Analogamente, l'origine delle ipotesi particellari di Avogadro va ricercata negli studi sulle proporzioni di combinazioni fra gas di Gay-Lussac. Amedeo Avogadro nel 1811, nell'*Essai d'une manière de determiner les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et le proportions selon lequelles elles entrent dans ces combination* [1], elabora i risultati sperimentali di Gay-Lussac, riportati nei «Mémoires de la société d'Arcueil» del 1805. È importante sottolineare che sia nel caso di Dalton che in quello di Avogadro le elaborazioni di teorie microscopiche emergono da riflessioni su regolarità sperimentali. Entrambe le elaborazioni portano ad un trasferimento delle proprietà macroscopiche della materia a quelle microscopiche. Gli atomi di cui parla Dalton non sono più entità indefinibili, ma sono contraddistinti dalla proprietà fondamentale del peso atomico. Le particelle di Avogadro, molecole integranti e elementari hanno un peso che è riferibile ai pesi atomici di Dalton. Ad Avogadro dobbiamo la legge che porta il suo nome e la nascita del concetto moderno di molecola, formalizzato successivamente da Cannizzaro; Avogadro deve a Gay-Lussac lo studio dei rapporti di combinazione volumetrici fra gas [8].

Data l'importanza dei lavori di Gay-Lussac, si richiamano i passaggi storici da prendere in considerazione per percorsi didattici da costruire a vari livelli di complessità nella scuola secondaria di secondo grado. In essi si mostra come Gay-Lussac e Humboldt hanno determinato il rapporto di combinazione fra i volumi di idrogeno e di ossigeno nella formazione dell'acqua e come da questi dati è possibile ricavare un diverso peso per l'atomo di ossigeno, rispetto a quello trovato da Dalton. Un altro importante risultato che viene qui menzionato, riguarda il rapporto di combinazione fra anidride solforosa e ossigeno per dare anidride solforica. Entrambi sono risultati importanti che hanno portato Gay-Lussac a dimostrare che le sostanze gassose si combinano in rapporti semplici.

2. Gay-Lussac e Humboldt

Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) e Alexander von Humboldt (1796-1859), si incontrano ad Arcueil, sede della società scientifica fondata da Berthollet e Laplace. Gay-Lussac vi è introdotto in quanto brillante allievo di Berthollet,

Humboldt in quanto già noto scienziato poliedrico e dedito a viaggi importanti per motivi scientifici [7]. Entrambi sono appassionati al volo aerostatico; fanno insieme un viaggio in Italia in cui incontrano Alessandro Volta a Como. Humboldt era interessato all'analisi dell'aria prima di Gay-Lussac e aveva pubblicato nel 1789 tre brevi memorie nel Bulletin des Sciences par la Societé Philomatique. In questi lavori lo scopo era quello di determinare la quantità di ossigeno nell'aria, usando le prestazioni del gas nitroso come mezzo eudiometrico. Il risultato trovato, non troppo lusinghiero, era compreso fra il 23 e il 29%. Successivamente fu trovato da Cavendish, Marti, Berthollet, Fourcroy e Davy l'intervallo 20-23% [8]. Con lo scopo di trovare risultati meno ampi, Gay-Lussac e Humboldt studiarono la reazione di formazione dell'acqua da ossigeno e idrogeno puri. I risultati vennero riportati poi nel saggio del 1805: *Expériences sur les moyens eudiomètriques, et sur la proportion des principes constituants de l'atmosphère* [4].

3. La determinazione del rapporto in volume tra idrogeno e ossigeno

3.1 *Preparazione dei reagenti*

Gay-Lussac ed Humboldt prepararono i reagenti ricavando l'ossigeno per riscaldamento del clorato di potassio e l'idrogeno dalla reazione di dissoluzione dello zinco in acido cloridrico. Si posero innanzitutto il problema di disporre dei due gas al massimo grado di purezza. Ritennero che la causa fondamentale delle impurezze andasse ricercata nella presenza di aria nei recipienti; adottarono conseguentemente degli accorgimenti per evitarne il più possibile la presenza.

Per la preparazione dell'ossigeno, collocarono nella storta insieme al clorato di potassio dell'acqua, in modo tale che la storta risultasse riempita d'acqua di circa ¼.

La decomposizione del clorato di potassio aveva inizio dopo che tutta l'acqua se ne era andata, bollendo, sotto forma di vapore, e così eliminando dalla storta l'aria contenuta. L'ossigeno, che a questo punto si sviluppava, si veniva a trovare in un ambiente privo di aria. Gay-Lussac ed Humboltd non si accontentarono di questo accorgimento, impiegarono infatti anche una storta sufficientemente lunga, tale da andare a terminare nella parte alta della campana di raccolta dell'ossigeno. La preparazione dell'idrogeno venne effettuata con accorgimenti simili, e nonostante tutto ciò, i due scienziati constatarono che i due gas contenevano ancora piccole impurità, del 4/1000 nel caso dell'ossigeno e del 6/1000 nel caso dell'idrogeno.

3.2 *Esperimenti di combustione*

Gay-Lussac ed Humboldt effettuarono un primo gruppo di esperimenti di combustione, mantenendo costante la quantità di idrogeno ed aumentando sempre più la quantità di ossigeno. Come strumento veniva impiegato l'eudiometro, ossia un bagno pneumatico così modificato: nella parete terminale della campana erano

fissati due contatti metallici che, collegati ad una macchina elettrostatica, erano in grado di fare scoccare delle scintille e di dare così innesco alla combustione [3].

Gli esperimenti consistevano:

– nel collocare sotto la campana dei volumi precisi di idrogeno e di ossigeno;
– nel fare avvenire la combustione per mezzo di scintille;
– nel misurare la diminuzione del volume dei gas.

Poiché l'idrogeno e l'ossigeno si trasformano, reagendo, *in acqua liquida*, la diminuzione di volume dei gas corrisponde evidentemente alla quantità di idrogeno ed ossigeno che si sono combinati.

Riportiamo i valori ricavati dai primi nove esperimenti:

Tab. 1. Dati volumetrici ottenuti dagli esperimenti fra idrogeno e ossigeno

	Idrogeno (ml)	Ossigeno (ml)	Diminuzione di volume (ml)
1	100	200	146
2	100	300	146
3	100	600	146
4	100	900	146
5	100	950	68
6	100	1000	55
7	100	1200	24
8	100	1400	14
9	100	1600	0

Il confronto dei primi *quattro* permette di ipotizzare che l'idrogeno abbia reagito *completamente* già nel primo esperimento, in quanto, nonostante aumenti la quantità di ossigeno, la diminuzione del volume è sempre la stessa e che, essendo la diminuzione di volume sempre di 146, il rapporto di combinazione tra idrogeno ed ossigeno sia nei primi 4 esperimenti *costante*.

Gli altri esperimenti, inutilizzabili ai fini del rapporto di combinazione, permettono di comprendere un altro importante concetto: se si soffia dell'aria sopra un combustibile che sta bruciando, la combustione può cessare od essere ravvivata a seconda che l'aria venga soffiata con violenza o con moderazione. Gay-Lussac ed Humboldt, effettuando altri esperimenti (mantenendo, per esempio, costante l'ossigeno e variando la quantità di idrogeno), arrivarono a conclusioni del tutto simili a quelle ricavate dal primo gruppo di esperimenti, furono cioè in grado di affermare che *il rapporto di combinazione in volume tra idrogeno ed ossigeno era costante*. Compresero anche che la combustione era completa soltanto quando i due gas erano presenti in determinati rapporti (infatti la combustione non era più completa o addirittura non avveniva se uno dei due era troppo in eccesso rispetto all'altro).

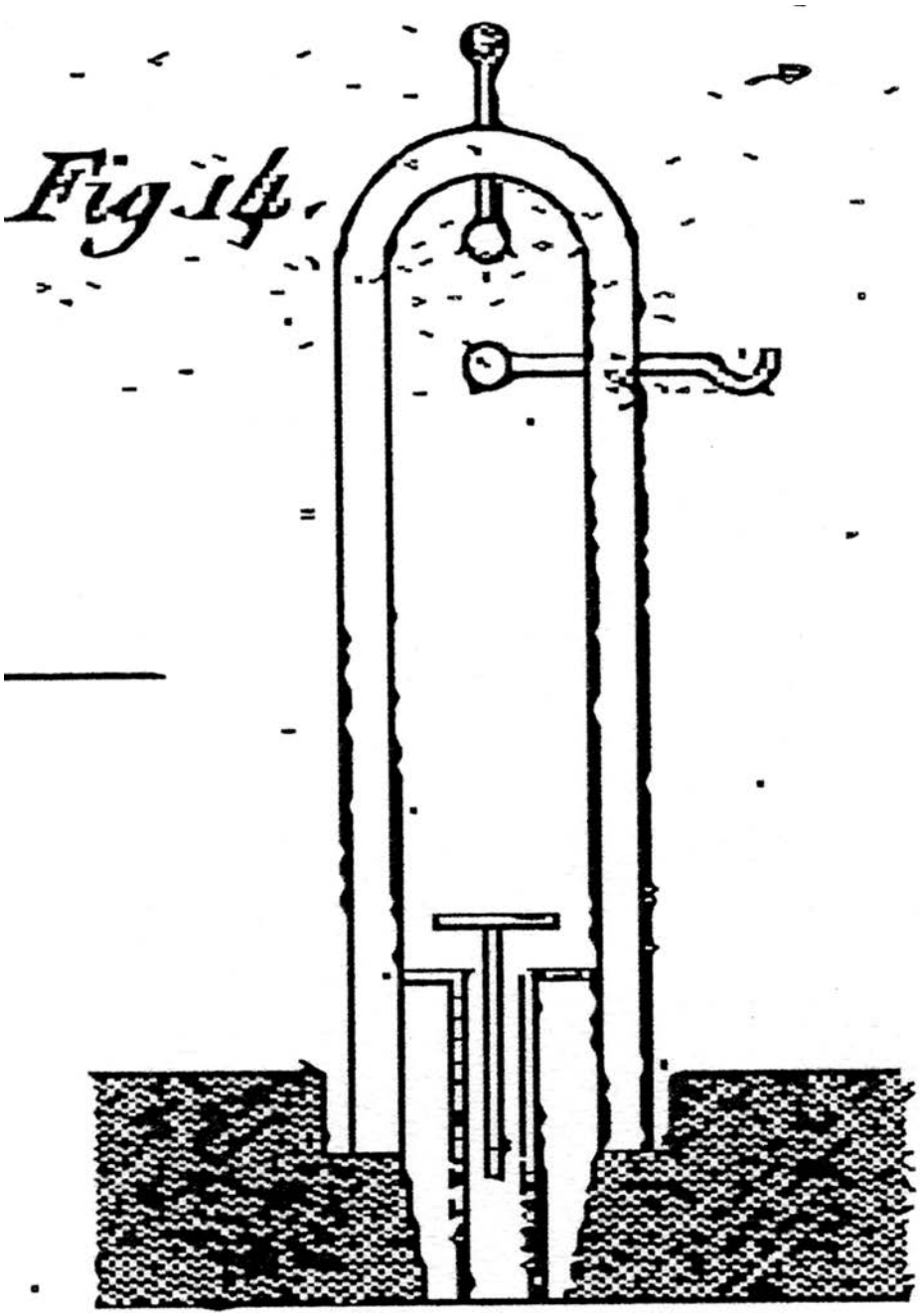

Fig. 1. Eudiometro utilizzato da Gay-Lussac e Humbolt.

I due scienziati si posero a questo punto il problema di determinare il valore del rapporto costante di combinazione nel modo più preciso possibile. Effettuarono, a questo scopo, molti altri esperimenti.

Effettuarono, tra gli altri, 12 esperimenti con 100 parti in volume di ossigeno e 300 parti in volume di idrogeno, dai quali ricavarono i seguenti valori di gas residuo:

Tab. 2. Dati volumetrici ottenuti per il gas residuo.

Gas residuo (ml)		
100,8	100,1	102,0
101,4	101,7	102,0
100,5	102,0	101,0
101,0	101,5	101,5

Il valore medio di gas residuo risulta 101,3. È possibile quindi calcolare il rapporto di combinazione in volume, che risulta di 100 parti di ossigeno a 198,7 parti di idrogeno.

Gay-Lussac ed Humboldt non si accontentarono di questo valore, ma ottennero un risultato ancora più preciso, tenendo anche conto delle impurità ancora presenti nell'ossigeno (4/1000).

L'ossigeno che reagiva in quei 12 esperimenti non era 100 parti in volume, ma 100 – 0,4, poiché i 4/1000 erano impurità, che rimanevano conseguentemente nel residuo.

Il residuo 101,3 è costituito anche di queste impurità dell'ossigeno. Per calcolare quindi l'idrogeno che ha reagito, occorre togliere a 300 non 101,3, ma 101 – 0,4:

101,3 – 0,4 = 100,9 idrogeno residuo

300 – 100,9 = 199,1 idrogeno che ha reagito

Il rapporto di combinazione in volume è conseguentemente il seguente:

99,6 di ossigeno a 199,1 di idrogeno

Infine con una semplice proporzione può essere così indicato:

100 di ossigeno a 199,89 di idrogeno

Gay-Lussac ed Humboldt, ricavato questo valore, ritennero sensato approssimarlo al rapporto di 100 a 200, arrivarono cioè alla conclusione che il rapporto di combinazione in volume tra idrogeno ed ossigeno fosse di 2 a 1.

3.3 *Il rapporto di combinazione in peso tra idrogeno ed ossigeno*

La composizione dell'acqua si può ricavare sulla base del rapporto di combinazione in volume di 2 a 1 ed utilizzando i pesi specifici dei due gas.

Usando i valori di densità dell'ossigeno e dell'idrogeno, rispettivamente 1,1254 g/l e 0,0885 g/l, si ottiene il rapporto in peso fra ossigeno e idrogeno pari a 6,62 e il peso atomico dell'ossigeno pari a 13,24. Usando invece i valori attuali: 1,429 . 10^{-3}g/ml per l'ossigeno e 0,0899 . 10^{-3}g/ml per l'idrogeno, si ottiene il rapporto in peso fra idrogeno e ossigeno pari a 7,94 e il peso atomico per l'ossigeno pari a 15,99.

4. Esperimenti di decomposizione dei solfati (1807)

Durante il Settecento, i chimici si erano accorti che il comportamento dei diversi solfati durante la calcinazione non era lo stesso; avevano infatti constatato che tutti i solfati metallici venivano decomposti dal calore, ma che le sostanze che si ottenevano (i prodotti di reazione), oltre al residuo solido basico, variavano dall'acido solforico puro, ad una miscela di anidride solforosa ed ossigeno, oppure ad una miscela delle tre sostanze.

Nel 1807, Gay-Lussac effettuò esperimenti dei decomposizione dei solfati [5] con l'obiettivo di fornire una spiegazione di questo diverso comportamento. Le conclusioni cui pervenne furono le seguenti: il diverso comportamento dei solfati dipende dalla temperatura alla quale avviene la decomposizione; l'acido solforico si ottiene da quei solfati che si decompongono a basse temperature; la miscela delle tre sostanze si ha da quei solfati che si decompongono a temperature intermedie, quali il solfato ferroso; ed infine la miscela di anidride solforosa (acido solforoso) ed ossigeno viene ricavata da quei solfati che si decompongono ad alte temperature, quali il solfato rameico e l'allume.

Dalla decomposizione di questo ultimo gruppo di solfati, Gay-Lussac fu in grado di ricavare un'altra importante conoscenza: il rapporto di combinazione in volume tra anidride solforosa ed ossigeno nel dare anidride solforica.

Nel caso dell'allume lo decompose ad alte temperature, e raccolse in quattro campane la miscela gassosa costituita da anidride solforosa ed ossigeno. Dopo aver misurato il volume di ciascun campione di gas, aggiunse sotto le quattro campane una soluzione di potassa caustica e determinò il volume di gas residuo. Nella tabella sottostante sono riportati questi ultimi valori, corrispondenti per ciascun campione a 100 parti in volume della miscela di ossigeno ed anidride solforosa presenti all'inizio.

Tab. 3. Volumi di gas residuo.

	Gas residuo
1° campione	32,33
2° campione	33,23
3° campione	32,53
4° campione	32,64

I valori della tabella precedente permettono di risalire alla composizione della miscela: se il gas residuo corrisponde alla quantità di ossigeno, per differenza a 100 si può calcolare il valore dell'anidride solforosa.

Gay-Lussuc, avendo ottenuto dei quattro campioni quantità di ossigeno molto simili, concluse, generalizzando, che la composizione della miscela gassosa fosse costante; prese quindi come valore dell'ossigeno la media dei quattro risultati sperimentali (cioè 32,68), e attribuì la seguente composizione in volume alla miscela gassosa:

ossigeno	anidride solforosa
32,68	67,32

È evidente che la quantità in volume dell'anidride solforosa è circa il doppio di quella dell'ossigeno. Volendo tuttavia essere precisi, si riporta a numero intero una delle due quantità e si calcola conseguentemente l'altra:

$$32{,}67 : 67{,}32 = X : 100$$

Gay-Lussac, effettuando questi passaggi, ricavò questi valori come composizione della miscela:

ossigeno	anidride solforosa
48,54	100

Non si limitò tuttavia a questo risultato: ipotizzò inoltre che 100 parti in volume di anidride solforosa si combinino con 48,54 parti in volume di ossigeno per convertirsi in anidride solforica (in acido solforico).

La miscela di anidride solforosa ed ossigeno era ricavata dalla decomposizione dell'allume, secondo questo schema di reazione:

$$\text{allume} \xrightarrow{\text{calcinazione}} \text{ossidi di allumino e potassio + anidride solforosa + ossigeno}$$

Ora l'allume è un solfato, e quindi, in teoria, si dovrebbe ottenere oltre gli ossidi di alluminio e potassio l'anidride solforica. Ma al posto di questa si formano, evidentemente dalla sua decomposizione, anidride solforosa ed ossigeno

$$\text{Anidride solforica} \longrightarrow \text{anidride solforosa + ossigeno}$$

Si può quindi concludere che la composizione della miscela che si ricava indica anche il rapporto di combinazione tra anidride solforosa ed ossigeno per dare anidride solforica.

In altre parole, Gay-Lussac fu in grado di ipotizzare il rapporto di combinazione in volume tra anidride solforosa ed ossigeno, senza esser in grado di realizzare questa reazione:

anidride solforosa	ossigeno		anidride solforica
100	48,54	$\longrightarrow$	

Gay-Lussac nel 1807 non ritenne opportuno approssimare 48,54 a 50. Avendo ripetuto questi esperimenti e questi ragionamenti con altri solfati, che si decomponevano ad alte temperature, era arrivato a conclusioni coincidenti con le precedenti, pur trovando dei valori leggermente diversi. Effettuando la media di tutti gli esperimenti, calcolò questo rapporto di combinazione:

anidride solforosa	ossigeno
100	47,79

4.1. *La legge di Gay-Lussac*

Nel 1809, Gay-Lussac portò a conoscenza della comunità scientifica la scoperta di una nuova ipotesi, che ricevette immediatamente conferme sperimentali così decisive da assurgere nell'arco di pochi anni al rango delle leggi fondamentali della chimica.

Gay-Lussac la enunciò nel seguente modo: «Così mi pare evidente che tutti i gas agendo gli uni sugli altri, si combinano sempre nei rapporti più semplici; e abbiamo visto, in effetti, in tutti gli esempi precedenti, che il rapporto di combinazione è di 1 a 1, di 1 a 2, o di 1 a 3…Non solamente i gas si combinano in proporzioni molto semplici… ma ancora la contrazione apparente del volume che essi provano con la combinazione, ha pure un rapporto semplice con il volume dei gas, o meglio con quello di uno di loro» [6].

A conferma di questa ipotesi riportò innanzitutto una tabella contenente una ventina di reazioni tra gas, per le quali era stato possibile constatare sperimentalmente l'esistenza di numeri interi e piccoli. Gay-Lussac, nel suo articolo del 1809 riportò come conferma dell'ipotesi anche le seguenti considerazioni sui pesi specifici dei gas: se l'ipotesi di combinazione in volume tra i gas è corretta, il peso specifico del gas che si ricava, in una reazione in cui da due gas se ne ottiene un terzo, può essere calcolato banalmente dal peso specifico dei due gas iniziali. Perciò se risulta confermato sperimentalmente che il peso specifico gassoso calcolato (sulla base dell'ipotesi) è uguale al valore sperimentale, ne risulta confermata l'ipotesi. Gay-Lussac, effettuati i calcoli, li ritenne *sufficientemente* uguali da confermare le sue ipotesi.

6. Conclusioni

L'ipotesi di Gay-Lussac sui rapporti di combinazione in volume fra gas, esprimibili da numeri interi viene esplicitata nell'articolo del 1809. I numeri interi non furono ricavati sperimentalmente, ma furono ottenuti con approssimazioni consistenti dei dati sperimentali. Tali approssimazioni non erano state fatte nel caso dello studio della decomposizione dei solfati. La legge di Gay-Lussac fu presto considerata una delle leggi più importanti della chimica. I calcoli con i pesi specifici permi-

Densités de diverses substances gazeuses, simples ou composées.

SUBSTANCES.	Densités déterminées par l'expérience.		Densités calculées d'après la proportion des élémens et la contraction de volume.
Air atmosphérique...	1,00000	Biot et Arago.	
Gaz oxigène.....	1,10359		
Gaz azote.....	0,96913		
Gaz hydrogène.....	0,07321		
Gaz acide carbonique.	1 5196		
Gaz ammoniacal....	0,59669	.....	0,59438 en supposant que la contraction des élém soit de la moitié du volume total.
Gaz muriatique.....	1,278	Biot et Gay Lussac	
Gaz oxide d'azote...	1,61414	Davy.	1,52092 en supposant la contraction des élém. de tout le volume du gaz oxigène.
	1,36293	Berthollet.	
Gaz nitreux.....	1,0 88	Bérard, à Arcueil..	1,03636 en supposant la contraction des élém. de moitié du volume total.
Gaz sulfureux.....	2,265	Kirwan....	
Gaz oxide de carbone.	0,9569	Cruickshanks.	0,96782 en suppos'. que 100 d'acide carbon. produisent 100 de gaz ox. carbon., en perdant 50 d'oxig.
Vapeur d'eau.....	0,6896	Tralès.....	0,625 en supposant la contraction des gaz de tout le vol. du gaz oxigène.
Gaz muriat. oxigéné.	2,470	Thenard et Gay-Lussac.	2,468 en supposant que la condensation soit de la moitié du volume total.

Fig. 2. Gay-Lusac J.L., 1809, Mémoire de Phisique et de Chemie de la Société d'Arcueil, 2, p. 252.

sero di ricavare i rapporti di combinazione gassoso fra gas, per quelle reazioni nelle quali questo rapporto non era possibile misurarlo sperimentalmente. I risultati ottenuti da Gay-Lussac furono oggetto delle importanti e decisive ipotesi di Avogadro.

BIBLIOGRAFIA

[1] Avogadro A., 1811, Essai d'une manière de determiner les masses relatives des molecoles élémentaires des corpes, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combination, *Journal de Phisique, de Chimie, et d'histoire naturelle*, 58-76.
[2] Ciardi M., 2006, *Amedeo Avogadro - Una politica per la scienza*, Roma, Carocci.
[3] Fiorentini C., Aquilini E., Colombi D., Testoni A., 2007, *Leggere il mondo oltre le apparenze*, Roma, Armando.
[4] Gay-Lussac J.L., Humboldt A., 1805, Expériences sur les moyens eudiomètriques et sur la proportion des principes constituants de l'atmosphère, *Journal de Phisique*, 60, 129-168.
[5] Gay-Lussac J.L., 1807, Mèmoire sur la decomposition des sulfates par la chaleur, *Mèmoires de Phisique et de Chimie de la Società d'Arcueil*, 1, 215-251.
[6] Gay-Lussac J.L., 1809, Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres*, Mémoire de phisique et de chimie de la societé d'Arcueil*, 2, pp. 218.
[7] Taddia M., 2005, Chimica, Vulcanologia e…una raccomandazione, *La chimica e l'Industria*, 4, pp. 56-60.
[8] Taddia M., 2005, E l'approssimazione divenne legge, le combinazioni gassose di Gay-Lussac, *La Chimica e l'Industria*, 6, pp. 142-146.