

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

**Giuliano Moretti**

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

### **Riassunto**

Nella prima tabella riportata nel Sunto di Cannizzaro (Nuovo Cimento 7, 321-366 (1858), p.325) i valori delle densità di vapore relativi all'idrogeno (la *mezza molecola* d'idrogeno) per l'*ossigeno elettrizzato* (ozono) e lo *zolfo*, sotto e sopra 1000°C, sono rispettivamente 128, 192 e 64. Le rispettive formule molecolari sarebbero quindi O<sub>8</sub> per l'ozono, S<sub>6</sub> per lo zolfo sotto 1000°C e S<sub>2</sub> per lo zolfo sopra 1000°C.

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

### **Abstract**

In the first table reported in the Cannizzaro's Sunto (Nuovo Cimento 7, 321-366 (1858), p.325) the relative vapor density with respect to hydrogen (*half the hydrogen molecule*) for electrified oxygen (ozone) and sulphur, below and above 1000°C, are 128, 192 e 64, respectively. The molecular formulas would be O<sub>8</sub> for ozone, and S<sub>6</sub> and S<sub>2</sub> for sulphur below and above 1000°C, respectively. In this note we report our calculations on these simple molecular species, done with historical and didactical purposes, and recreational scope during the closure imposed to all of us by the supramolecule SARS-CoV-2.

### **Ozono**

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

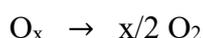
Cannizzaro include nella tabella il dato relativo all'ozono senza alcun commento, aggiungendo però un commento sui dati riguardanti lo zolfo, come discuteremo in questa stessa nota (vide infra). Osserviamo che Andrew in un precedente lavoro del 1855 [3] aveva dimostrato che l'ozono non poteva contenere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

luogo ad un incremento del volume del gas. Tale incremento, molto modesto e quindi difficile da misurare, era stato collegato alla decomposizione termica dell'ozono. La miscela ossigeno-ozono ("ossigeno elettrolitico") in contatto con una soluzione acquosa contenente KI e HCl ossidava lo ioduro a iodio elementare insieme a KCl e acqua, e lasciava in fase gassosa solo l'ossigeno che poteva lasciare la cella di reazione. L'aumento di peso della cella, che nella parte finale conteneva H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per evitare perdite di acqua, corrispondeva con buona approssimazione alla quantità di ossigeno attivo ottenuto dal peso dello iodio elementare mediante un calcolo stechiometrico basato ovviamente sui pesi di combinazione (pesi equivalenti). I dati di Andrew sono riportati nella seguente tabella:

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

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

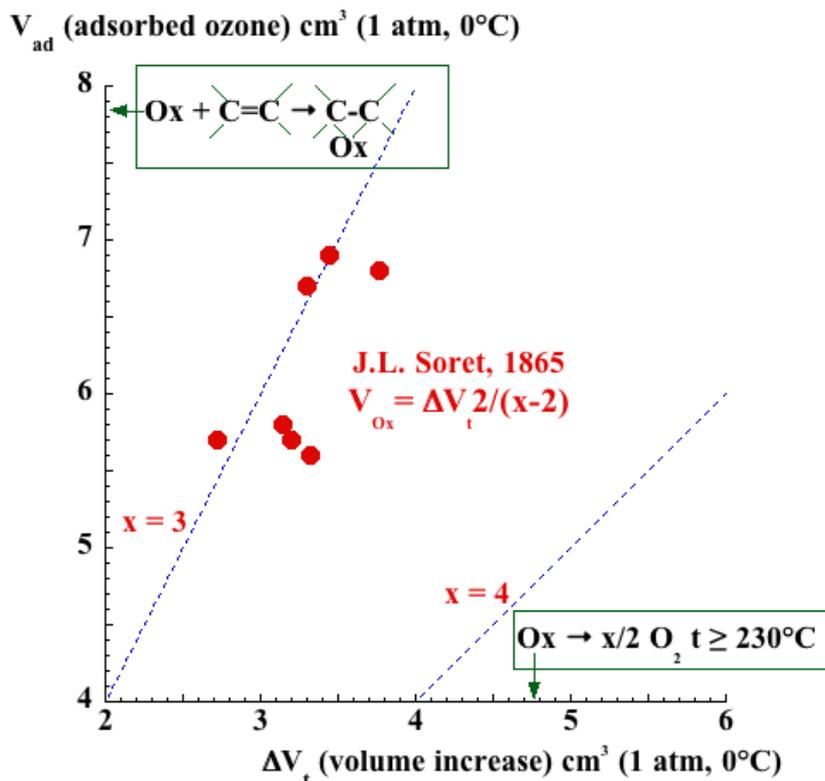
Nel lavoro del 1857 Andrew e Tait si propongono di misurare il volume di ozono presente nel volume totale di "ossigeno elettrolitico" confrontando uguali volumi di ossigeno elettrolitico prima e dopo il trattamento termico a  $t \geq 230^\circ\text{C}$ . Allo scopo utilizzano palloni di volume compreso tra 200 e 600 cm<sup>3</sup>, muniti di manometro ad U con diametro calibrato riempito con acido solforico. L'impresa è molto difficile per le correzioni che si devono apportare ai volumi misurati a causa delle variazioni di pressione atmosferica per le variabili condizioni meteorologiche nella stessa giornata. Tali correzioni infatti sono dello stesso ordine di grandezza di quelle previste per la variazione di volume del gas indotte dal trattamento termico per la reazione



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

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

Come ci informa Rubin [1] la formula corretta per l'ozono fu ricavata da Soret nel 1865 [4], diversi anni dopo la pubblicazione del Sunto. Soret riesce a misurare sia l'aumento di volume dell'"ossigeno elettrolitico" dovuto alla decomposizione dell'ozono per trattamento termico a  $\geq 230^\circ\text{C}$ , sia la diminuzione di volume per la reazione irreversibile dell'ozono con derivati terpenici insaturi (assorbimento dell'"ossigeno elettrolitico" su olii di cannella e trementina). I risultati delle misure di Soret, riportati in tabella nel lavoro originale vengono illustrati graficamente nella Figura 1. Come si vede dal 1865 risulta certa la formula dell'ozono: essa è O<sub>3</sub>, e non O<sub>4</sub> oppure O<sub>8</sub> come suggerivano i dati iniziali di Andrew e Tait!



**Figura 1.** Grafico ottenuto con i dati di Soret [5] ottenuti sottoponendo stesse quantità iniziali di “ossigeno elettrolitico” a due diversi trattamenti: 1) temperatura  $\geq 230^\circ\text{C}$  per decomporre l’ozono; 2) reazione irreversibile dell’ozono con olii di cannella o di trementina. I dati sono interpretati assumendo per l’ossigeno la formula  $\text{O}_2$ . Siamo negli anni ’60 dell’ottocento, dopo la pubblicazione del Sunto di Cannizzaro, e la pendenza della curva – uguale a  $y/(x-y)$  se si assume  $\text{O}_y$  e  $\text{O}_x$  per le formule per ossigeno e ozono – si può scrivere come  $2/(x-2)$ , da cui si ricava, come suggeriscono i dati sperimentali,  $x=3$ .

### Zolfo allo stato di vapore

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

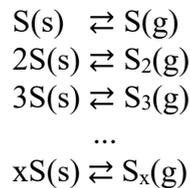
Cerruti ci ricorda che il rapporto di Cannizzaro con i lavori di Bineau fu complesso [1, p.62] e che la fonte dei dati di densità per lo zolfo di Cannizzaro fu un passo del testo didattico di Malaguti (“Leçons élémentaire de chimie”, Vol.1, Dezobry et E. Magdeleine, Paris 1853) a cui lo stesso Cannizzaro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

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

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

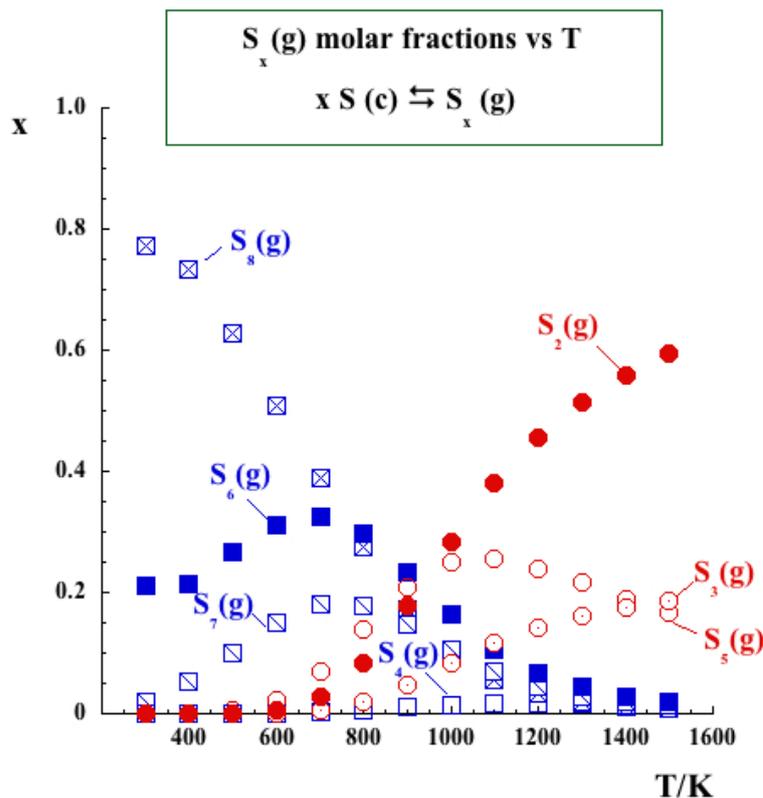
L'esercizio che ho svolto in questo caso si basa sulle tabelle termodinamiche in formato JANAF tratte dal data-base IVTANTHERMO del 2005 [7].

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



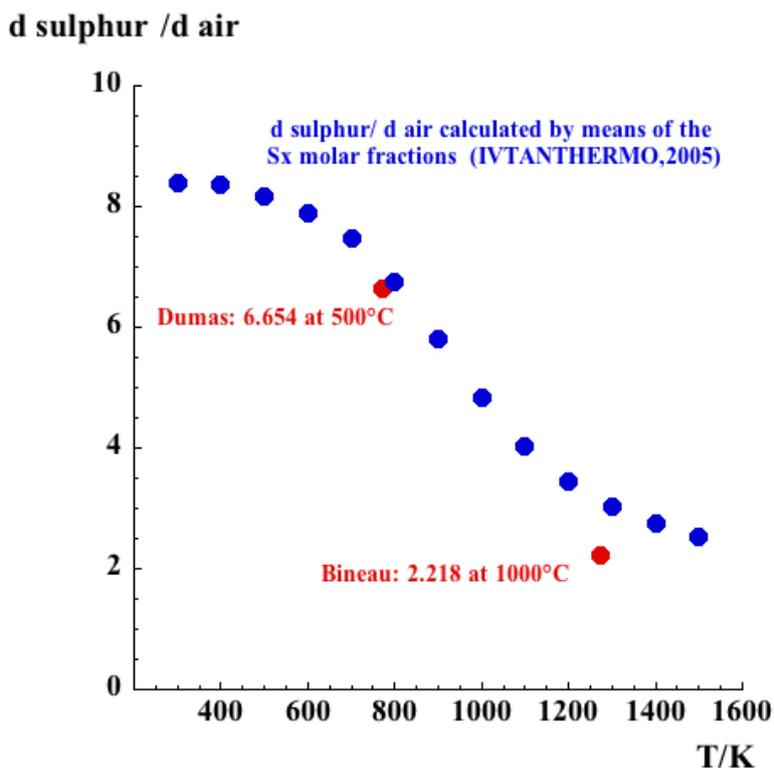
Visto che l'attività del solido è praticamente unitaria, le costanti di equilibrio di queste reazioni coincidono direttamente con le pressioni parziali delle varie specie, che sono quindi calcolabili dalla variazione di energia libera standard di ogni singolo processo, ad ogni temperatura, come  $\exp(-\Delta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

Dalla Figura 2 appare che le specie importanti, in ordine di frazione molare decrescente, sono  $S_8$ ,  $S_6$  e  $S_7$  a 500°C e  $S_2$ ,  $S_3$  e  $S_5$  a 1000°C.



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

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



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

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

zolfo sotto 1000°:

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

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

zolfo sopra 1000°:

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

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

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

## Conclusioni

Spero che lo svolgimento di questi esercizi sulla chimica delle semplici molecole O<sub>3</sub>, S<sub>6</sub> e S<sub>2</sub>, stimolati dalla rilettura del Sunto di Cannizzaro, siano di interesse sia per i miei colleghi sia per i nostri studenti del corso di laurea in Chimica e Chimica industriale.

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

## Ringraziamenti

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

## Bibliografia

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