

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

due tappi di paraffina; per mezzo dei due tubi *S* e *V* il recipiente così formato poteva riempirsi di ipoazotide e di aria a piacere. La punta *p* poi era in comunicazione col suolo attraverso un galvanometro convenientemente shuntato.

La misura del potenziale a cui avviene la scarica si faceva così: si allontanavano i bottoni della macchina, posta in rotazione uniforme da un motore elettrico a campo rotante, e si cominciavano, grazie al filo *AB*, a caricare lentamente i condensatori *C*, contemporaneamente si osservava l'elettrometro *E* e si faceva lettura della deviazione subita dall'ago di questo nell'istante preciso in cui il galvanometro *G* accennava al passaggio di una corrente. Il risultato fu il seguente: mentre nell'aria la scarica comincia ad effettuarsi per una differenza di potenziale corrispondente a una distanza esplosiva di 0,50 mm., nell'ipoazotide essa si inizia per una differenza di potenziale corrispondente ad una distanza esplosiva di 0,75 mm. fra palline di 37 mm. di diametro.

Questi sono naturalmente numeri solo approssimativi; mi riservo di studiare in appresso più minutamente questo fenomeno e il suo andamento colla dissociazione del gas ipoazotico.

Risulta dunque dalle mie esperienze che il potere isolante dell'ipoazotide alla dispersione lenta è del medesimo ordine di quello dell'aria; che la distanza esplosiva però in detto gas è minore che non nell'aria e che il potere isolante dell'ipoazotide per la scarica detta *per convezione* fra punta e piano è maggiore che non quello dell'aria; l'effetto osservato dall'Hempel deve dunque ricondursi a una causa affatto secondaria e non a una proprietà specifica dell'ipoazotide.

Mineralogia. — *Dati analitici su alcuni campioni di Manganesi di Sardegna.* Nota del dott. C. RIMATORI, presentata dal Socio STRUEVER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sulle anidridi solforica e disolforica.* Nota di G. ODDO (1), presentata dal Socio PATERNÒ.

Le notizie che si possiedono finora sull'anidride solforica sono poco precise e talune anche contraddittorie.

Secondo Marignac (2) esistono due modificazioni isomere d'anidride, di cui una, liquida a temperatura ordinaria, bolle a 46° e cristallizza a 18° in prismi trasparenti; l'altra fibrosa, come amianto, si ottiene dalla prece-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari.

(2) Arch. scienc. phys. nat. 22, 225 (1853); 52, 236 (1875).

dente col riposo, è infusibile e distilla a 100° allo stato d'anidride liquida. Nelle analisi che esegui di queste due modificazioni non trovò difatti alcuna differenza di composizione.

Quest'affermazione, contraddetta da Buff⁽¹⁾, nel 1870 fu confermata in gran parte da Schultz-Sellak⁽²⁾, il quale diede per punto di fusione della prima varietà 16°, disse che la fibrosa si liquefa a poco a poco al di là di 50°, e osservò inoltre questi due fatti interessanti: 1° che la trasformazione della varietà liquida nella fibrosa avviene quando si conserva a 25° e al di là di 27° non continua; 2° che l'anidride liquida subisce dilatazione considerevole col calore e il suo coefficiente tra 25 e 45° è uguale a 0,0027, cioè più di $\frac{2}{3}$ di quello dei gas. Ma non ritenne le due sostanze isomere, bensì credette la fibrosa risultasse dalla liquida per polimerizzazione, come l'acido cianurico dal cianico.

Malgrado questo lavoro, Weber nel 1876⁽³⁾ ritornò a negare l'esistenza di due anidridi isomere o una polimera dell'altra: egli dimostrò che la fibrosa si forma dalla liquida quando questa assorbe acqua, assorbimento che riesce difficile evitare del tutto; la credette quindi un prodotto d'idratazione. È un concetto questo che non si capisce come sia potuto sorgere nella sua mente, poichè egli aveva spesso osservato che bastano tracce d'acqua per compire la trasformazione. La vera anidride solforica pura invece si conserva secondo Weber liquida per un tempo indefinito in tubo chiuso. Egli difatti riuscì ad ottenerla assolutamente anidra, p. f. 15°, facendola ricadere in tubo chiuso per 6 o 8 ore su anidride fosforica e raccogliendola poi nella branca del tubo che l'anidride solforica aveva lavato nel ricadere, ed era quindi esente d'ogni traccia d'umidità. Così preparata si è conservata liquida per anni.

Quest'opinione sulla natura della sostanza fibrosa non poteva essere accettata da Marignac⁽⁴⁾, il quale nel 1877 fece osservare che anche i prodotti preparati con tutte le regole prescritte da Weber per evitare ogni traccia d'umidità, dopo alcuni giorni si trasformano nella modificazione fibrosa.

Weber in una pubblicazione del 1886⁽⁵⁾, ritornando a descrivere il metodo di preparazione dell'anidride solforica liquida, mostrò che il fatto osservato da Marignac è d'attribuirsi alla qualità del vetro e asserì d'aver ottenuto un campione d'anidride solforica che si è conservata liquida per 8 anni; ma non si occupò più dell'anidride fibrosa. Più recentemente, nel 1889, Rebs⁽⁶⁾ ha confermato l'opinione di Weber, ammettendo ch'esista una sola

(1) Liebig's, Ann. Ch., 4 suppl., 127.

(2) Bull. Soc. Chim. 14, 154, Ber. deut. chem. Ges. III, 215.

(3) Poggendorff, Ann. 159, 313; Ber. deut. chem. Gesell. XIX (1886) 3187.

(4) Arch. scienc. phys. nat. [2], 58, 278 (1877).

(5) Ber. deut. chem. Gesell. XIX, 3187.

(6) Bull. Soc. chim. (1889), 1. 717; Liebig', Ann. ch. 246, 356-382.

anidride solforica, la quale bolle a $46^{\circ}2$ e fonde a $14^{\circ}8$; ed egli l'ha potuto conservare liquida per due anni.

I trattatisti evidentemente dovevano dividersi tra opinioni così disparate, e, per citarne alcuni, mentre Dammer (1), per l'indole della sua opera riporta le opinioni di tutti senza commenti, Mendeleeff (2) e Richter-Piccini accettano l'opinione di Weber (3), Erdmann (4) quella di Schultz-Sellak, e Ostwald (5) pare ritenga si possa trattare d'un caso di polimorfismo, come per i due monocloruri di iodio e per lo zolfo, con la differenza che le due forme non hanno un punto di trasformazione nel quale la loro stabilità si possa permutare, ma una è sempre stabile e l'altra sempre instabile.

Che dire poi del comportamento chimico? Non si sa mai, perchè non sempre se ne fa esattamente la distinzione, se le proprietà siano loro comuni o no, e in questo caso se le reazioni che si descrivono appartengano ad una modificazione od all'altra, a meno che non fosse espressamente detto nelle memorie originali.

Questa discrepanza d'opinioni e confusione nella parte descrittiva su corpi che s'imparano subito a conoscere, è senza dubbio censurabile.

Io credo d'essere riuscito a definire la questione. Determinando la grandezza molecolare delle due varietà in soluzione nell'ossicloruro di fosforo, ho potuto dimostrare che la modificazione liquida a temperatura ordinaria, p. f. $13^{\circ}8$, ha il peso molecolare corrispondente alla formola SO_3 , mentre invece la modificazione fibrosa infusibile ha la formola doppia S_2O_6 . Differenze pure alquanto notevoli ho constatato nel loro comportamento chimico.

Nell'espore le mie esperienze chiamerò quindi la prima anidride solforica e la seconda anidride disolforica.

Parte sperimentale.

Anidride solforica.

Per prepararla ho riscaldato a bassissima temperatura a bagno di sabbia l'acido solforico fumante cristallizzato di Kalbaum, raccogliendo in un collettore saldato alla storta che conteneva l'acido solforico fumante, e all'altra estremità era tirato in punta sottile, che veniva chiusa con valvola ad H_2SO_4 . Durante la distillazione lo teneva immerso in bagno ad acqua a $27-30^{\circ}$ e, raccolto il prodotto, le due estremità del collettore venivano chiuse alla lampada, separandolo così dalla storta. Avveniva sempre che, dopo una notte di

(1) Band I, 627.

(2) Grundl. der Ch. übers. Jawein-Thillot. 913.

(3) Tratt. chim. inorg. III. Ed. ital. 178.

(4) Lehrb. anorg. Ch. II, Auf. 244.

(5) Grundlin. anorg. Ch. 292.

riposo a temperatura ordinaria, si trovava l'anidride solforica trasformata nella disolforica fibrosa.

Per cercare d'ottenerla allo stato di liquido persistente, tentai far uso d'un metodo diverso da quello consigliato da Weber: alla storta, cioè, che conteneva l'acido solforico fumante saldai non uno, ma una serie di cinque palloncini Erlenmeyer ad angolo retto fra di loro e l'ultimo saldato con un tubo ad U, che riempiva di pomice asciutta imbrattata d'anidride fosforica, dopo aver disseccato bene tutto l'apparecchio riscaldandolo fortemente in corrente d'aria secca.

Versato quindi rapidamente l'acido, raccoglieva nel primo palloncino Erlenmeyer l'anidride solforica, lo distaccava dalla storta fondendo alla lampada il tratto di tubo intermedio, sovrariscaldava gli altri palloncini ancora vuoti per scacciare ogni traccia d'umidità e farla assorbire, nel caso ve ne fosse ancora, dall'anidride solforica che si trovava ad una estremità dell'apparecchio o dall'anidride fosforica che era all'altra estremità, e dopo averli lasciati raffreddare, faceva subire all'anidride solforica una serie di 3 o 4 distillazioni, raccogliendo sempre nei palloncini successivi e separando alla lampada quelli già usati. Ma non raggiunsi lo scopo, e sempre dopo una notte di riposo l'anidride solforica s'era polimerizzata nella disolforica fibrosa. Il metodo di Weber, che ho accennato sopra, resta quindi sempre da preferirsi per ottenerla allo stato di liquido persistente.

Per determinare il peso molecolare, raccoglieva in due collettori separati due frazioni diverse d'anidride solforica e l'uno e l'altro chiudeva alla lampada conservandoli sempre a bagno d'acqua alla temperatura di 30°. Ne pesava uno soltanto, l'anidride dell'altro mi serviva invece per aggiungerne poche gocce al solvente, senza pesarla, allo scopo di disidratarlo completamente; poichè, come ho detto nel descrivere il comportamento crioscopico dell'ossicloruro di fosforo, questo, per quanto si cerchi di purificarlo, mantiene sempre una certa quantità d'idrati (o forse anche di acqua). Avviene perciò che le prime gocce d'anidride solforica aggiunta, secondo l'idratazione minore o maggiore del solvente, o non vi determinano affatto abbassamento nel punto di congelazione, o possono dare anche un leggero innalzamento, perchè tendono a formare dei prodotti insolubili nel solvente stesso, i quali agiscono come corpi indifferenti.

Quando però si è raggiunto il momento in cui resta nel solvente dell'anidride solforica inalterata, gli abbassamenti si succedono in modo regolare e le determinazioni non vanno più soggette, possiamo dire, a nessuna causa d'errore, se nella manualità per versare l'anidride nel tubo crioscopico si saprà evitare che avvenga idratazione.

E operando nel modo da me seguito si raggiunge pienamente anche questo scopo: io costruiva il collettore, nel quale pesava poi l'anidride solforica, con un'estremità lunga circa un dm. e tirata in tubo sottile circa un mm. As-

sieme ad esso pesava un pesafiltri: raggiunto il momento in cui l'anidride solforica dell'altro collettore, che aveva versata, senza pesarla, nel solvente, vi determinava un abbassamento alquanto notevole, assumeva questo come punto di congelamento del solvente, e non più l'altro ch'esso aveva prima di disidratarlo per mezzo dell'anidride solforica; quindi da un assistente svelto faceva tagliare con la lima un pezzo di tubo del recipiente pesato, che conteneva l'anidride solforica, e mentre io, capovolgendolo in modo che per la sua punta ancora lunga e sottile venisse a funzionare come una pipetta Beckmann, faceva gocciolare l'anidride solforica dentro il tubo crioscopico che chiudeva poi subito con turacciolo di sughero, l'assistente chiudeva nel pesafiltri il pezzettino di tubo tagliato al collettore e quindi alla lampada il collettore stesso, e si ritornava a pesare collettore e pesa filtro.

Si possono impiegare senza alcun inconveniente i turaccioli di sughero per il tubo crioscopico; poichè, come dirò più tardi, i vapori d'anidride solforica non si sollevano fino alla loro altezza.

Ecco i risultati ottenuti:

1^a *Determinazione.* — Il solvente solo cristallizzava a 3,928 del termometro differenziale. Dopo averlo disidratato per l'aggiunta d'anidride solforica non pesata nel cristallizzare raggiunse i gradi 3,458: questo valore fu adottato come temperatura di cristallizzazione del solvente.

Aggiungendo successivamente anidride solforica in quantità pesata si ebbe 1,362. Quindi:

Concentrazione	Abb. punto cong.	Peso molecolare
2,2902	2°,096	75,4

2^a *Determinazione.* — Il solvente solo cristallizzava a 3,812 e dopo l'aggiunta di SO₃ non pesata, per disidratarlo, a 2,310, che fu preso come suo punto di congelamento. Aggiungendo successivamente anidride solforica pesata si ebbe 0,488.

Concentrazione	Abb. punto cong.	Peso molecolare
2,0643	1°,822	78,1

Per SO₃ si calcola *p. m.* = 80,06.

Anidride disolforica.

Per prepararla e poterne disporre a piacimento, ho trovato che il metodo più comodo è far arrivare il prodotto della distillazione a blando calore dell'acido solforico fumante in un tubo lungo circa cm. 50, largo 1 cm. e più: per un'estremità esso viene saldato alla storta che contiene l'acido, estremità che si chiude poi alla lampada, quando la preparazione è finita; l'altra invece, di un diametro un po' inferiore a quella del tubo, è smerigliata in modo che

vi si possano adattare una valvola ad acido solforico, durante la preparazione, o dopo, un turacciolo a tenuta perfetta.

Durante la preparazione manteneva il tubo all'aria (temp. 15-18°): la solidificazione del prodotto nella massa fibrosa poteva così avvenire subito, ma non era mai completa; ed anche quando con un po' di riposo aveva preso tutto l'aspetto d'amianto, la polimerizzazione era parziale; difatti i valori per il peso molecolare che si ottengono con un prodotto preparato di recente, come mostrerò, sono alquanto inferiori a quelli calcolati per S_2O_6 . Si completa invece col riposo: aspettando che ciò avvenga, conviene tenere il tubo capovolto con l'estremità a turacciolo sotto; usando tale cura, se questo per poco perde, l'acido solforico che si forma impedisce per capillarità l'ingresso d'altra umidità e il prodotto si può conservare a lungo inalterato. Si constata intanto che mentre esso si era depositato durante la preparazione nella parte più declive del tubo, poscia, sublimando, arriva a tappezzarlo completamente di lunghe fibre splendenti, d'aspetto d'amianto.

Volendo poi adoperare il prodotto, difficilmente si riesce ad averlo in piccoli pezzi per strappamento. Io ho trovato invece più conveniente di tirarne dal tubo una certa quantità per mezzo d'un filo di ferro ben pulito e robusto terminante ad uncino, e farla cadere in un mortaio di porcellana profondo: la nubecola bianca che subito si solleva impedisce, come dirò meglio più oltre, l'attacco dell'umidità per tutta la massa, che si può comodamente ridurre in pezzi della grandezza desiderata, senza alcun inconveniente, pigliandola con una pinza di platino, o, in mancanza di questa, anche con una a punte d'osso, che non vengono alterate, e tagliandola con una forbice d'acciaio ben pulita, esente d'ossido.

È bene poi avvertire che dei pezzettini così ottenuti non conviene metterne assieme parecchi in un medesimo pesa filtro, perchè ritornano a saldarsi molto facilmente. Conviene quindi isolarli in singoli pesa filtri; e con questa cura si eviterà ogni perdita di tempo e quindi di prodotto nel passare la sostanza dal pesafiltro nel crioscopio. Per rendere agevole quest'operazione ed evitare ogni causa d'errore o renderle trascurabili, io ricorrevo al seguente processo: un assistente apriva il pesafiltro in vicinanza del tubo laterale del crioscopio, io per mezzo d'una pinza a punte d'osso toglieva rapidamente il pezzo d'anidride da un oggetto e lo passava nell'altro; e mentre l'assistente chiudeva il pesafiltro, io chiudeva il crioscopio e le perdite diventavano quasi nulle.

Debbo poi accennare che appena introdotto il pezzo d'anidride nel crioscopio, cessa la sublimazione di essa, anche lasciando il crioscopio aperto, e quindi non è necessaria una fretta eccessiva.

L'anidride disolforica si scioglie nell'ossicloruro di fosforo con una certa lentezza; occorre agitare per alcuni minuti, tenendo il tubo crioscopico fuori del bagno freddo.

Per le determinazioni ho seguito il metodo descritto per l'anidride solforica: ho aggiunto cioè prima dei pezzettini non pesati d'anidride (talvolta era sufficiente uno) sino ad ottenere la completa disidratazione del solvente, e quindi un abbassamento notevole nel punto di congelamento di esso. Anche in questo caso, se il peso d'anidride aggiunta al solvente non era sufficiente alla completa disidratazione di esso, notai che la temperatura di congelamento o non si abbassava, o anche talvolta aumentava d'un poco.

Ecco i risultati ottenuti con anidride disolforica preparata da lungo tempo.

Il solvente solo cristallizzava a 4,2122. Dopo l'aggiunta di S_2O_6 non pesata cristallizzava a 2,929, che fu adottato come punto di congelamento del solvente. Aggiungendo successivamente anidride disolforica in quantità pesata, cristallizzò a 2,145. Perciò:

Concentrazione	Abb. punto cong.	Peso molecolare
1,9322	0,784	170,05

Le seguenti determinazioni furono eseguite in serie; i valori ottenuti tuttavia sono abbastanza concordanti, ciò che dimostra l'esattezza del metodo.

Il solvente solo cristallizzava a 4,898. Dopo l'aggiunta di S_2O_6 non pesata cristallizzava a 4,569, che fu preso come punto di congelamento di esso.

Concentrazione	Abb. punto cong.	Peso molecolare
2,0360	0°,843	166,6
3,1505	1 ,347	161,38
3,8400	1 ,682	157,5

Per S_2O_6 si calcola *p. m.* = 160,12.

Questi risultati non lasciano alcun dubbio che la modificazione fibrosa sia dimerica della liquida.

Riporto finalmente una serie d'esperienze eseguite con anidride disolforica preparata di recente.

Il solvente solo cristallizzava a 3,625. Dopo aver aggiunto l'anidride non pesata cristallizzava a 3,155, valore che adottai come punto di congelamento di esso.

Concentrazione	Abb. punto cong.	Peso molecolare
1,9893	1°,119	122,66
4,0609	2 ,365	118,47
4,4510	2 ,543	120,77

Caratteri differenziali tra l'anidride solforica e la disolforica.

Caratteri fisici. — Queste due anidridi si differenziano sia per caratteri fisici che per alcuni caratteri chimici. Sui caratteri fisici io debbo ripetere quanto in parte si conosce. L'anidride solforica cristallizza in prismi alquanto

trasparenti, p. f. 14°.8. In quanto al suo punto d'ebollizione da Mitscherlich fu dato 35°, da Schultz-Sellak 46°, da Buff 46°-47°, da Fischer 52°-56°. Io non ho ancora l'apparecchio adatto per darne con esattezza la cifra; vi ritornerò in occasione di altri lavori su questa sostanza. Si conserva bene inalterata in bagno a 27-30°.

L'anidride disolforica invece non fonde ma si decompone. Se si riscalda a pressione ordinaria, a circa 50°, incomincia a fornire SO_3 , che si può raccogliere; ma a questa temperatura la dissociazione è molto lenta e dopo circa mezz'ora di riscaldamento, anche operando con discreta quantità di sostanza, se ne raccoglie appena qualche goccia; progredisce più rapidamente coll'innalzarsi della temperatura e a 100° ha acquistata tale celerità da potersi raccogliere l'anidride solforica come quasi in una distillazione ordinaria, senza che mai la disolforica arrivi a fondere. Se si riscalda in tubo chiuso, pieno quasi per un terzo, a bagno di H_2O bollente, con molta lentezza va diventando liquida, sino a fondere completamente; ma la lentezza con la quale si compie il fenomeno ci avvisa che non si tratta di semplice fusione, senza alterazione della sostanza, bensì della solita dissociazione; difatti tolto il tubo dal bagno caldo, lasciandolo raffreddare sino a temperatura ordinaria di 20-25°, rimane liquida per molto tempo e mostra tutte le proprietà dell'anidride solforica.

Anche nel vuoto non si riesce a distillarla senza dissociazione: se si mette nel primo della serie dei palloncini Erlenmeyer saldati fra di loro, che ho descritto avanti, dell'anidride disolforica, e si fa il vuoto, a temperatura ordinaria, a poco a poco sparisce, il palloncino che la contiene si ricopre di rugiada, raffreddandosi; ma nulla si condensa nei palloncini successivi, se sono tenuti a temperatura ordinaria; se invece vengono raffreddati con miscuglio frigorifero, vi si può raccogliere piccola quantità d'anidride solforica cristallizzata nei prismi caratteristici.

Caratteri chimici. — Farò cenno in questa prima Memoria soltanto di pochi caratteri differenziali, riservandomi un'ampia trattazione in lavori successivi.

Il fatto più appariscente delle due anidridi è quello d'agire come forti disidratanti; però la solforica si comporta molto più attivamente della disolforica, come mostrano le seguenti esperienze:

1°. Se una goccia d'anidride solforica cade su un pezzo di stoffa o su un tessuto organico, li carbonizza immediatamente e negli animali produce assieme ulcerazioni profonde. Al contrario l'anidride disolforica, cadendo sulle stoffe, non le altera, a meno che non vi resti tanto tempo da idratarsi all'aria; e si può prendere non solo, come ho avuto occasione di dire, con pinze a punte d'osso, senza che queste si alterino, ma anche con le dita; e tra queste perfino l'ho potuta premere come per impastarla, senza risentirne alcun danno.

2°. Era stato osservato da Schultz-Sellak che l'anidride solforica si scioglie immediatamente nell'acido solforico, e invece la disolforica molto lentamente; io ho constatato che se l'acido solforico si raffredda e si gettano dentro di esso dei pezzi d'anidride solforica e quindi pezzettini di ghiaccio, anche numerosi, non avviene alcuna reazione violenta, e occorrono parecchi minuti e una continua agitazione affinché sparisca.

Tali caratteri differenziali di grande rapidità di reazione con l'anidride solforica e maggiore lentezza con la disolforica, si ripetono con le sostanze organiche definite, purchè si abbia cura d'evitare ogni innalzamento brusco di temperatura, che, provocando una rapida dissociazione dell'anidride disolforica in solforica, farebbe attribuire a quella il comportamento di questa. E così, per citare qualche esempio, se si versa anidride solforica su polvere di canfora, reagisce energicamente, fluidificandola in parte ed in parte anche carbonizzandola; viceversa se si mescolano intimamente a temperatura ordinaria anidride disolforica e polvere di canfora, nulla avviene; e soltanto quando si è premuto per un po' di tempo il miscuglio, incomincia la reazione: ma appena insorta, lo sviluppo di calore è tale da provocare la dissociazione istantanea di tutta l'anidride disolforica in solforica e quindi una reazione energica e brusca, con risultato finale uguale al precedente.

E senza andare più oltre per ora, terminerò accennando qualche altro fatto interessante delle due anidridi.

L'anidride solforica non reagisce con nessun metallo: io ne ho versato parecchie gocce in vari tubi da saggio asciutti e in ciascuno ho fatto cadere un metallo diverso: ho osservato che il potassio ed il sodio galleggiano sull'anidride, rimanendo inalterati; gli altri metalli, come Mg, Zn, Cu, Sn, Pb, Hg, Ni, Cd, anche se in polvere, vi restano al fondo ugualmente inalterati.

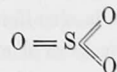
Ma ancora più inaspettato è il fatto che nemmeno gli ossidi vi reagiscono: ho eseguito l'esperienze mettendo l'ossido in polvere in fondo al tubo da saggio, e versandovi sopra l'anidride in notevole quantità: constatatai che con ossido di sodio avviene subito reazione, che con eccesso d'anidride non continua. L'ossido impiegato però proveniva da ossidazione lenta del sodio in vaso che non chiudeva bene ed era esente di petrolio, ed evidentemente doveva contenere dell'idrato: e a ciò si deve se reagì solo in parte. Gli ossidi di Hg, Sn, Cu, Zn, Pb, Ba, non reagiscono affatto o danno origine al momento del contatto ad un leggero sibilo, forse dovuto a traccia d'idrati o d'umidità; ma anche con un eccesso d'anidride restano inalterati e null'altro si osserva nel miscuglio, anche agitandolo.

Dirò finalmente che l'anidride disolforica resta inalterata per giorni interi, quando se ne metta qualche pezzo al fondo d'un tubo da saggio aperto: essa in parte si sublima sino a raggiungere una piccola altezza del tubo, ma al disopra si forma una nube bianca, in forma di menisco convesso, che se non è agitata non si solleva a riempire tutto il tubo, ma protegge l'anidride sot-

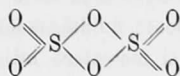
tostante dall'attacco dell'umidità dell'aria. Se invece si tiene in vaso slargato, continua a spargere sempre densa nube bianca finchè si consuma.

L'anidride solforica invece conservata al fondo d'un tubo da saggio aperto, si trasforma presto nella disolforica.

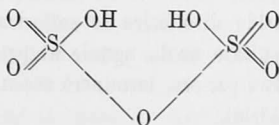
Se ammettiamo l'atomo di zolfo essavalente, essendo la formola dell'anidride solforica:



quella della disolforica possiamo rappresentarla con l'altra:



Il suo primo termine d'idratazione è quindi l'acido disolforico:



Riguardo poi alla stabilità di queste due anidridi in funzione della temperatura, essendo la solforica stabile a temperatura superiore ai 27° e la disolforica a temperatura inferiore, e riguardo alla maggiore avidità che mostra SO₃ a combinarsi, avidità che la fa quasi paragonare ad un composto non saturo, accennerò un mio concetto che vale molto per lo meno come mezzo mnemonico. Ammettiamo che gli atomi d'ossigeno abbiano la forma d'un ellissoide, e siano disposti simmetricamente attorno all'atomo di zolfo come sui lati d'un triangolo equilatero, di cui lo zolfo occupa il centro: vibrando a bassa temperatura vengono ad urtarsi per gli estremi nelle loro escursioni: ne risulterà una tensione esterna — per adottare l'espressione in uso — paragonabile a quella che Baeyer ammise per i composti trimetilenici: da ciò la grande tendenza alle combinazioni che possiede l'anidride solforica; e quando non può aggiungere altri corpi, perchè o non ne trova, o non si prestano, basta una causa perturbatrice qualunque, come tracce d'umidità, per far ruotare un atomo d'ossigeno e dare l'anidride disolforica, addizionando un'altra molecola di sè stessa: ciò avviene difatti a temperature inferiori a 25°. Se invece si riscalda, gli atomi si allontanano e nelle vibrazioni non si urtano; finisce quindi la tensione esterna nell'anidride solforica ed il corpo diventa stabile. Ciò avviene difatti a partire da 27° in su, temperature alle quali riesce facile conservare l'anidride solforica inalterata.

Ripetendo il ragionamento inverso per l'anidride disolforica, ci spieghiamo ugualmente perchè sia stabile a bassa temperatura e tenda a dissociarsi alle temperature alle quali SO_2 è stabile; e perchè inoltre alle temperature alle quali è stabile non mostri l'avidità di combinazione dell'anidride solforica e si avvicini per i suoi caratteri, a confronto di essa, quasi ad un composto saturo e senza tensione.

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Segretario CERRUTI, a nome del Corrispondente NASINI, relatore, e del Socio CIAMICIAN, legge le Relazioni sulle seguenti Memorie: *Influenza del solvente sopra i numeri di trasporto*, del dott. G. CARRARA; *Sul comportamento e sul punto di fusione di alcune sostanze organiche a bassissima temperatura*, dei dottori G. CARRARA e A. COPPADORO. Le relazioni concludono col proporre l'inserzione dei due precedenti lavori negli Atti accademici.

Le conclusioni della Commissione esaminatrice, messe ai voti dal VICE-PRESIDENTE, sono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario CERRUTI presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci COCCHI, DALLA VEDOVA, D'OVIDIO, RICCÒ, BOUSSINESQ, KLEBS, KÖLLIKER, NANSEN; fa inoltre particolare menzione di una recente edizione dell'opera: *De Nova Stella* di TYCHO BRAHE, dono della R. Accademia danese delle scienze, e del vol. IX delle *Opere complete* di CHRISTIAAN HUYGENS, dono della Società olandese delle scienze di Harlem.

Il Socio TACCHINI presenta il 1° e 2° volume della 3ª serie delle *Memorie del R. Osservatorio del Collegio Romano*, che contengono i lavori eseguiti dopo il passaggio dell'Osservatorio alla dipendenza del Ministero della Pubblica Istruzione. Oltre alla memorie astronomiche dei professori Tacchini e Millosevich, vi sono in questi volumi osservazioni dei signori Cerulli, Peyra e Palazzo. I volumi sono corredati di tavole e di figure.

Il Corrispondente CUBONI presenta, discorrendone, il volume intitolato: *L'Italia agricola alla fine del secolo XIX*, contenente 35 monografie inviate alla Società degli Agricoltori di Francia in occasione della Esposizione internazionale di Parigi, del 1900.