

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

Chimica. — *Sopra la formazione elettrolitica degli iposolfiti* (1).  
Nota di M. G. LEVI e M. VOGHERA, presentata dal Corrispondente  
R. NASINI.

Da qualche tempo è oggetto di estese ed interessanti ricerche il comportamento elettrochimico dello zolfo, come pure la formazione e le trasformazioni che per via elettrochimica si possono ottenere con molti composti solforati: solfuri, solfiti, composti tionici, ecc., e la presente Nota ci darà occasione di passare brevemente in rassegna la letteratura sull'argomento, mano mano che se ne presenterà l'opportunità. Lo scopo delle nostre ricerche è quello di studiare i mezzi più opportuni per giungere alla formazione elettrochimica dell'acido iposolforoso o meglio dei suoi sali  $M_x S_2 O_3$ , composti che ancora per questa via non furono ottenuti o tutt'al più furono ottenuti per incidenza o per effetto di qualche reazione secondaria e sempre in minima quantità. Queste ricerche, che ci hanno già condotto a qualche risultato, ci sembrano avere un certo interesse sia dal punto di vista generale, pel contributo ch'esse possono portare a questo capitolo dell'elettrochimica dello zolfo, sia perchè l'acido iposolforoso ed i suoi sali per il modo di formazione e per il loro comportamento generale si presentano tra i più interessanti dei composti ossigenati dello zolfo, sia infine perchè ogni metodo nuovo di formazione elettrochimica serve a dimostrare sempre più l'alto significato che in tutto il campo delle trasformazioni chimiche hanno le reazioni e le trasformazioni degli ioni. Un accenno alla formazione elettrolitica dell'iposolfito sodico (2) si trova nel trattato di elettrochimica di Ahrens (3): si tratta di ricerche dovute ad Andreoli, secondo le quali si ottiene iposolfito sodico per elettrolisi « indiretta » o « secondaria » di soluzioni di cloruro sodico e di bisolfito sodico separate da diaframmi porosi; non è fatto però alcun cenno sui particolari quantitativi dell'elettrolisi e sul rendimento. Tracce di iposolfito ottenne F. W. Durkee (4) elettrolizzando con 3 Amp. soluzioni di solfuro e solfidrato sodico: si ottiene all'anodo quantitativamente solfato sodico e come prodotti intermedi polisolfuri e iposolfito; dapprima non si ha all'anodo quasi affatto sviluppo d'ossigeno, poi la soluzione si colora in giallo per la formazione di polisolfuri e più tardi lo zolfo-ione che migra, cessa di reagire col solfuro e si scarica

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

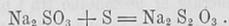
(2) Per non generar confusioni, notiamo che in tutto il corso del lavoro intendiamo identiche le denominazioni: iposolfito e tiosolfato corrispondenti alla formola  $M_x S_2 O_3$ , come del resto si trova nella maggior parte dei trattati.

(3) Ahrens, Handb. d. Elektrochemie (Stuttgart, Enke, 1903), pag. 449.

(4) F. W. Durkee, Ann. chem. Journ. 18, 525.

all'elettrodo precipitando al fondo del recipiente. La reazione è finita quando cessa il deposito di zolfo e comincia un forte sviluppo d'ossigeno. Il fatto della formazione di polisolfuro in quest'elettrolisi dimostra come in determinate condizioni lo zolfo anche allo stato di ione che migra o che si scarica, possa reagire o sciogliersi, se così si vuole, nel solfuro come fa quando si trova allo stato libero e come del resto era prevedibile data la maggiore tendenza a reagire degli elementi allo stato di ione. Interessantissime a questo proposito sono le ricerche di F. W. Küster sulla formazione dei polisolfuri per soluzione dello zolfo libero nei solfuri e sul comportamento di elettrodi a zolfo di fronte a soluzioni di solfuri (1). L'elettrolisi dei solfuri in condizioni diverse da quelle di Durkee già citate, eseguirono pure Brochet e Ranson (2) ottenendo la formazione di iposolfito in soluzioni diluite; e le soluzioni sono concentrate il processo all'anodo è essenzialmente diverso.

Il concetto direttivo delle nostre esperienze si basa appunto sul fatto prevedibile della maggior facilità a reagire dello zolfo allo stato di ione in confronto dello zolfo allo stato libero. È noto come il metodo fondamentale più semplice per preparare l'iposolfito sodico (prendiamo sempre questo iposolfito come tipo) sia quello di far bollire una soluzione di solfito in presenza di fiori di zolfo; avviene presso a poco quello che succede nel passaggio da solfuro a polisolfuro, e cioè lo zolfo si scioglie nel solfito secondo la semplicissima equazione:



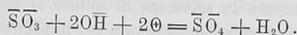
Si può anche in questo caso prevedere *a priori* che se lo zolfo viene fatto agire allo stato di ione, la reazione deve pure avvenire facilmente: sperimentalmente la cosa è realizzabile quando si elettrolizzino una soluzione di solfuro sodico ed una di solfito tenute separate da un diaframma in modo che il solfuro si trovi nello spazio catodico, il solfito nell'anodico; lo zolfo migrerà all'anodo dove reagirà col solfito. Si intravede immediatamente che il maggiore ostacolo in quest'elettrolisi sarà l'ossidazione anodica tanto del solfito quanto dell'eventuale iposolfito formatosi, come pure la possibilità di altre trasformazioni da parte dell'ione  $\text{SO}_3''$  che si scarica. E nell'accingerci allo studio di queste elettrolisi dovemmo appunto rivolgere particolarmente la nostra attenzione a tutte le possibili trasformazioni anodiche del solfito, che furono oggetto di estese ricerche da parte specialmente di F. Foerster e di A. Friessner (3). Le reazioni principali che possono avvenire all'anodo per elettrolisi di una soluzione di solfito, sono le seguenti:

(1) F. W. Küster e E. Heberlein, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 43, 53; F. W. Küster, *ibid.* 44, 431.

(2) Brochet e Ranson, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9, 509 e 531.

(3) F. Foerster e A. Friessner, *Berichte d. D. chem. Ges.* 35, II, 2515, 1902; A. Friessner, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10, 265.

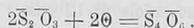
I. Ossidazione del solfito a solfato per azione depolarizzante degli  $\overline{S}O_3$ -ioni sulla scarica degli  $OH^-$ :



II. Formazione di ditionato per scarica parziale degli  $\overline{S}O_3$ -ioni e loro polimerizzazione:



Questa formazione di ditionato che, come fanno osservare Foerster e Friessner, è analoga alla formazione del persolfato, è legata ad un potenziale anodico più elevato; con anodi a perossido di piombo si può avere un rendimento in ditionato superiore al 50 %. Secondo le ricerche di Friessner poi sul comportamento nell'elettrolisi di soluzioni di bisolfito sodico senza diaframma, oltre al solfato che si forma all'anodo, si ha anche formazione catodica di idrosolfito e di iposolfito. Per quanto riguarda il comportamento anodico di soluzioni di iposolfito nell'elettrolisi, risulta dalle ricerche di F. Faktor<sup>(1)</sup>, di P. Pierron<sup>(2)</sup> e da quelle specialmente estesissime di C. I. Thatcher<sup>(3)</sup> che il prodotto principale di trasformazione anodica dell'iposolfito è il tetrationato:



Se altre trasformazioni avvengono, come deposito di zolfo, formazione di solfato, di solfito, ecc., esse sono tutte dovute a processi secondari che avvengono soltanto in soluzione acida o in soluzione notevolmente alcalina.

Per le nostre esperienze che furono eseguite seguendo il concetto fondamentale già esposto precedentemente, adoperammo sempre una soluzione di solfuro sodico ed una di solfito preparate secondo i soliti metodi: per la soluzione di solfuro si saturò con idrogeno solforato un determinato volume di soluzione di soda al 40 %, si aggiunsero 2 volumi d'acqua e poi un altro volume di soluzione di soda; per la soluzione di solfito si saturarono dapprima 500 gr. di carbonato sodico cristallizzato con anidride solforosa e si aggiunsero poi altri 500 gr. di carbonato facendo bollire la soluzione. In tal modo la soluzione di solfuro che contiene sempre un po' di polisolfuro risultò contenente circa il 32 % di  $Na_2S$ , quella di solfito titolata con iodio risultò al 20 % di  $Na_2SO_3$ . Ambedue reagiscono alcaline sia per idrolisi, sia per lieve eccesso di alcali aggiunti; nè l'una, nè l'altra contenevano iposolfito non solo, ma anche mescolate e fatte bollire non davano luogo a formazione di iposolfito. La cella elettrolitica era costituita da un bicchiere della capacità di

(<sup>1</sup>) F. Faktor, *Jahrb. d. Elektrochem.* IX, 177.

(<sup>2</sup>) P. Pierron, *Bull. Soc. chim. Paris*, 21, 477, 1899.

(<sup>3</sup>) C. I. Thatcher, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 47, 041.

circa  $\frac{1}{2}$  litro chiuso da un tappo di sughero: un diaframma poroso Puckall della capacità di ca. 100 cc. sostenuto da un trepiedi di vetro costituiva lo spazio catodico e conteneva la soluzione di solfuro, il diaframma era chiuso pure da un tappo di sughero a debole tenuta per impedire spruzzi dei liquidi e conseguente mescolamento: attraverso due fori corrispondenti praticati nel tappo del bicchiere e nel tappo del diaframma passava il catodo; nello spazio anodico pure attraverso fori praticati nel tappo del bicchiere penetravano l'anodo, un termometro ed un tubo aduttore di gas per il quale si faceva gorgogliare nel liquido anodico una lenta corrente di idrogeno: questa aveva il doppio scopo di tener rimescolato il liquido e di mantenere un'atmosfera riducente in tutta la cella; nello spazio anodico si poneva la soluzione di solfito che si aveva cura di mantenere sempre leggermente alcalina. Se non si ha questa precauzione succede che non ostante la migrazione degli  $\text{OH}'$  dal catodo e non ostante l'idrolisi del solfito, la soluzione anodica diventa acida principalmente per l'ossidazione degli  $\text{SO}_3''$  e la scarica degli  $\text{SO}_4''$  e notoriamente in soluzione acida l'iposolfito si decompone con deposito di zolfo; non si ha invece decomposizione alcuna in soluzione alcalina. Con la cella erano inseriti nel circuito di 10 a 30 Volt secondo i casi, un opportuno Voltmetro a rame ed un Volt-Amperometro Weston. Gli elettrodi adoperati furono sempre di platino liscio e la loro superficie di 12 cmq.

Eseguiamo dapprima diverse elettrolisi ed esperienze preliminari per orientarci sull'andamento generale delle cose e sui metodi analitici da seguire nell'esame del liquido anodico. Intanto nelle prime elettrolisi eseguite con intensità di due Ampères e a temperature varianti durante l'elettrolisi stessa da  $30^\circ$  a  $45^\circ$ , si notarono subito i fatti seguenti:

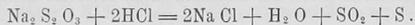
1) All'anodo non si ha che un debolissimo sviluppo d'ossigeno corrispondentemente alla prevedibile e preveduta ossidazione del solfito:

2) dopo anche 10 ore di elettrolisi non si riscontrano nel liquido anodico tracce di solfuro (reazione col nitroprussiato sodico) ed il liquido stesso rimane perfettamente limpido purchè sia fin dal principio nettamente alcalino;

3) dopo qualche ora di elettrolisi, le reazioni caratteristiche dell'iposolfito ne dimostrano la presenza nel liquido anodico in abbondante quantità.

Quali reazioni caratteristiche dell'iposolfito adottammo le seguenti che diedero tutte risultato positivo:

1) La soluzione anodica acidificata con acido cloridrico fino a scomposizione di tutto il solfito presente, diventa gialla e dà dopo qualche istante a freddo e più rapidamente a caldo un abbondante precipitato di zolfo:



Questa reazione ha valore soltanto nel caso di assenza di solfuro e polisolfuro, e questa veniva ogni volta accuratamente constatata e nel caso ancora di

assenza di acidi tionici superiori ed in modo speciale del tritironico, ma di ciò vedremo tra breve.

2) La soluzione acidificata con acido acetico e trattata con soluzione di solfato di rame, dà dopo un certo tempo a freddo un abbondante precipitato giallo che per riscaldamento diventa bruno: questo precipitato raccolto su filtro e poi scaldato in capsulina di porcellana va gradatamente imbrunendo fino ad assumere un colore azzurro-nero con sviluppo di  $\text{SO}_2$ ; riscaldando più fortemente si può vedere lo zolfo che abbrucia con fiamma azzurrognola. Il composto è un iposolfito doppio di rame e di sodio <sup>(1)</sup>.

3) La soluzione neutralizzata con HCl diluito e trattata con soluzione di cloruro ferrico, dà una colorazione bruno-violacea non persistente dovuta forse <sup>(2)</sup> ad iposolfito di ferro.

4) Trattando una soluzione di nitrato di bismuto con alcune gocce del liquido anodico previamente neutralizzato, aggiungendo poi 10-15 cc. d'alcool (e acqua sufficiente perchè non si abbia intorbidamento) ed infine alcune gocce di soluzione di cloruro potassico, si ha dopo un certo tempo la separazione di cristalli gialli aghiformi dovuti a iposolfito doppio di bismuto e potassio <sup>(3)</sup>.

Il problema più grave era quello di determinare quantitativamente l'iposolfito in presenza di solfato, di solfito, eventualmente di solfuro e di sali di acidi tionici: nelle prime elettrolisi non essendoci curati degli inconvenienti dovuti alla possibile formazione di questi ultimi, avevamo adottato come metodo di analisi il seguente consigliato nel caso di contemporanea presenza di solfuri, solfiti, iposolfiti, solfati <sup>(4)</sup>.

Nel liquido da analizzare veniva prima constatata la completa assenza di solfuri per mezzo del nitroprussiato sodico, e qualora tracce di solfuri si fossero trovate (il che non avvenne che in uno o due casi), il liquido stesso veniva agitato con carbonato di cadmio ripetutamente fino a che il carbonato stesso rimaneva perfettamente bianco, si filtrava il solfuro di cadmio formatosi ed il carbonato rimasto in eccesso ed il filtrato veniva portato a volume. Un'aliquota veniva trattata con acido cloridrico all'ebollizione in corrente di anidride carbonica previa aggiunta di bicarbonato sodico fino a che non si aveva più odore di  $\text{SO}_2$ ; si scomponavano così solfito e iposolfito presenti con deposito di zolfo; si filtrava e si determinava il *solfato* sotto forma di solfato di bario. Un'altra aliquota veniva completamente ossidata con acqua di bromo fino a colorazione gialla persistente; in tal modo il solfito e l'iposolfito vengono ossidati a solfato e determinando nel liquido risultante tutto il solfato

<sup>(1)</sup> A. Friessner, loc. cit. p. 283; Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie, I, p. 301 (Deuticke, Leipzig und Wien, 1899).

<sup>(2)</sup> Treadwell, loc. cit.

<sup>(3)</sup> Treadwell, loc. cit.

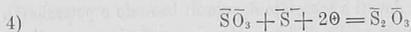
<sup>(4)</sup> Classen, Ausgewählte Meth. d. analyt. Chem. II, p. 266 (Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1903).

presente sotto forma di Ba SO<sub>4</sub> si ottiene lo *zolfo totale*. In un'altra aliquota infine neutralizzata con acido acetico si titolavano con soluzione di iodio il *solfito e l'iposolfito insieme*.

I calcoli di quest'analisi sono possibili se non ci sono altre sostanze presenti che possano intralciarli in qualche modo, come potevano essere nel nostro caso sali di acidi tionici. E ci accorgemmo subito dai risultati inammissibili delle analisi che qualche cosa di simile ci doveva essere. Infatti la possibilità elettrochimica di formazione di composti tionici nelle nostre elettrolisi si doveva ammettere per le seguenti reazioni possibili:

- 1)  $2\bar{S} \bar{O}_3' + 2\Theta = \bar{S}_2 \bar{O}_6$  (acido ditionico)
- 2)  $2\bar{S}_2 \bar{O}_3' + 2\Theta = \bar{S}_4 \bar{O}_6$  (acido tetrationico)
- 3)  $\bar{S}_2 \bar{O}_6 + \bar{S}^- + 2\Theta = \bar{S}_3 \bar{O}_6$  (acido tritionico)

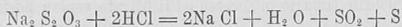
delle quali evidentemente la 2) e la 3) sono subordinate alla formazione già accertata di iposolfito secondo la reazione:



data poi la reazione 2) si potrebbe anche pensare alla seguente:



Una prova fatta per l'acido ditionico ci convinse che in realtà un po' di ditionato si formava nel liquido anodico corrispondentemente ai risultati di Friessner già citati; restava poi ancora la possibilità di formazione degli altri composti e non si poteva più quindi prestar fede ai risultati ottenuti col metodo d'analisi già esposto (1). Pensammo allora di ricorrere ad un altro metodo suggeritoci dalla solita equazione di scomposizione dell'iposolfito per mezzo degli acidi:



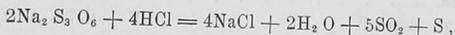
e precisamente pensammo di scomporre un'aliquota del liquido anodico con HCl a caldo in corrente di CO<sub>2</sub>: lo zolfo, la cui possibile ossidazione è impedita dall'atmosfera di CO<sub>2</sub>, si raccoglie in seguito all'ebollizione sotto forma facilmente filtrabile; lo si raccoglie su filtro pesato, lo si lava rapidamente con acqua (l'alcool non serve bene), si asciuga in stufa ad acqua e si ripesa

(1) La prova per il ditionato (che del resto vale anche per gli altri composti tionici) venne fatta nel modo seguente: 50 cc. del liquido anodico vennero ossidati con acqua ossigenata concentrata e in soluzione alcalina, in tal modo si ossidano solfito ed iposolfito ma non l'eventuale ditionato che, come risulta anche dalle ricerche stesse di Friessner, è assai difficilmente ossidabile: la soluzione venne portata a secco a bagno-maria ed il residuo seccato in stufa a 120° fino a costanza di peso. Arroventato poi in capsula di platino, sviluppò anidride solforosa  $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_6 = \text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{SO}_2$ .

il filtro. Prima naturalmente di adottare il metodo per il nostro scopo eseguiamo alcune prove su soluzioni di iposolfito titolate con iodio: una prima prova eseguita lavando lo zolfo filtrato con alcool e nella quale si prevede subito un po' di perdita perchè il liquido filtrava torbido, diede i seguenti risultati:

zolfo trovato = 12,1 %      zolfo calcolato = 12,9 %  
 per  $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2 \text{O}$ .

In una seconda prova eseguita lavando con acqua si trovò il 12,35 % quindi circa il 0,5 % in meno del teorico: per il nostro scopo speciale il metodo d'analisi si poteva quindi considerare soddisfacente e l'adottammo senz'altro. L'unico dubbio che poteva sorgere era che lo zolfo precipitato nell'analisi del nostro liquido anodico non fosse tutto dovuto ad iposolfito, ma fosse in parte dovuto a composti tionici, come per es. a tritonato:



ma di questo dubbio tratteremo più avanti; a solfuri e polisolfuri non poteva naturalmente lo zolfo essere dovuto, perchè questi composti o non erano presenti, o si eliminavano per trattamento con carbonato di cadmio.

Eseguite tutte queste necessarie prove preliminari, iniziammo lo studio sistematico della formazione elettrolitica dell'iposolfito, studio che stiamo tuttora continuando. Diamo qui i risultati delle nostre elettrolisi:

*Elettrolisi I<sup>a</sup> (con diaframma).*

Intensità di corrente. . . . .	I	4 Amp.
Densità anodica di corrente . . . . .	D <sub>A</sub>	<u>33,3 Amp.</u>
		1 dmq.
Temperatura . . . . .	T	60-70°
Tensione agli elettrodi . . . . .	V	10 Volt. ca.
Durata . . . . .		ore 5
Rame deposto nel Voltmetro . . . . .		gr. 22,6
Ampère — ora . . . . .		19
Iposolfito trovato ( $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ ) . . . . .		gr. 6,948
Iposolfito teorico (gr. 2,95 per Amp. ora) . . . . .		gr. 56,05
Rendimento . . . . .		12,4 %

*Elettrolisi II<sup>a</sup> (con diaframma).*

Intensità di corrente. . . . .	I	2 Amp.
Densità anodica di corrente . . . . .	D <sub>A</sub>	<u>16,6 Amp.</u>
		1 dmq.

Temperatura . . . . .	T	25°
Tensione agli elettrodi . . . . .	V	6,4 — 6 Volt.
Durata . . . . .		ore 10
Rame deposto . . . . .		gr. 22,40
Ampère — ora . . . . .		18,9
Iposolfito trovato . . . . .		gr. 7,414
Iposolfito teorico . . . . .		gr. 55,755
Rendimento . . . . .		13,3 %

*Elettrolisi III<sup>a</sup> (con diaframma).*

Intensità di corrente . . . . .	I	4-3,5 Amp.
Densità anodica di corrente . . . . .	D <sub>A</sub>	<u>33,3-29,2 Amp.</u>
		1 dmq.
Temperatura . . . . .	T	25°
Tensione agli elettrodi . . . . .	V	9-7,8 Volt.
Durata . . . . .		ore 4
Rame deposto . . . . .		gr. 17,67
Ampère — ora . . . . .		14,92
Iposolfito trovato . . . . .		gr. 5,77
Iposolfito teorico . . . . .		gr. 44,01
Rendimento . . . . .		13,1 %

*Elettrolisi IV<sup>a</sup> (con diaframma).*

Intensità di corrente . . . . .	I	2 Amp.
Densità anodica di corrente . . . . .	D <sub>A</sub>	<u>16,6 Amp.</u>
		1 dmq.
Temperatura . . . . .	T	10°
Tensione agli elettrodi . . . . .	V	7,5-7,8 Volt.
Durata . . . . .		ore 8
Rame deposto . . . . .		gr. 18,74
Ampère — ora . . . . .		15,81
Iposolfito trovato . . . . .		gr. 4,2
Iposolfito teorico . . . . .		gr. 46,64
Rendimento . . . . .		9 %

N. B. In causa della bassa temperatura si dovettero, per quest'elettrolisi, adoperare soluzioni più diluite per impedirne la cristallizzazione.

*Elettrolisi V<sup>a</sup> (senza diaframma).*

Per la determinazione dell'iposolfito un'aliquota del liquido elettrolizzato fu trattata ripetutamente con carbonato di cadmio, fino ad eliminazione di

tutto il solfuro (reazione col nitroprussiato), poi si determinò lo zolfo nel filtrato nel solito modo.

Intensità di corrente . . . . .	I	2 Amp.
Densità anodica di corrente . . . . .	$D_A$	16,6 Amp.
		1 dmq.
Temperatura . . . . .	T	20°
Tensione agli elettrodi . . . . .	V	6-7 Volt.
Durata . . . . .		ore 8
Rame deposto . . . . .		gr. 18,5
Ampère — ora . . . . .		15,61
Iposolfito trovato . . . . .		gr. 7,654
Iposolfito teorico . . . . .		gr. 46,05
Rendimento . . . . .		16,6 %

*Elettrolisi VI<sup>a</sup> (senza diaframma).*

Condizioni analoghe alle precedenti.

Rame deposto . . . . .		gr. 17,77
Ampère — ora . . . . .		15
Iposolfito trovato . . . . .		gr. 7,051
Iposolfito teorico . . . . .		gr. 44,25
Rendimento . . . . .		15,9 %

Dato che sia tutto iposolfito quello che si forma, o per meglio dire dato che lo zolfo che si precipita nell'analisi sia tutto dovuto ad iposolfito, i risultati delle nostre elettrolisi si lasciano brevemente così riassumere:

1) Non ostante la forte ossidazione anodica, la velocità della reazione  $\overline{S}O_3 + \overline{S}^- + 2\Theta = \overline{S}_2O_3$  è tale da permettere la formazione di iposolfito in notevole quantità.

2) La densità anodica di corrente non sembra avere una grande influenza sul rendimento, l'elevarsi o l'abbassarsi troppo della temperatura sembrano diminuirlo (1); il migliore rendimento fu ottenuto a 25° (con diaframma).

3) L'elettrolisi senza diaframma sembra, dal punto di vista del rendimento, essere più proficua di quella con diaframma.

Stiamo ora attendendo allo studio più particolareggiato della nostra reazione elettrolitica e dei diversi fattori che la possono influenzare: renderemo conto dei risultati in una prossima Nota; intanto riportiamo alcune altre espe-

(1) Nell'elettrolisi a temperatura più bassa (10°) bisogna tener conto che le soluzioni vennero diluite, e questa diminuzione di concentrazione può influenzare il rendimento per conto suo.

rienze che si resero necessarie a complemento delle nostre ricerche. Per avere dei dati di immediato confronto tra quella che chiameremo velocità di formazione elettrochimica e la velocità di formazione chimica dell'iposolfito, eseguiamo due prove a temperature diverse lasciando per diverse ore a contatto in recipienti chiusi una quantità pesata di fiori di zolfo depurato e lavato con soluzione di solfito sodico e determinando poi l'iposolfito formatosi sia col nostro solito metodo, sia raccogliendo e ripesando lo zolfo rimasto in eccesso: entro i limiti degli errori d'osservazione si trovarono risultati coincidenti:

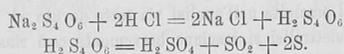
I prova: gr. 0,988 di zolfo vennero lasciati per 24 ore a contatto con 50 cc. di soluzione di solfito sodico al 16 % agitando frequentemente alla temperatura ambiente (ca. 30°). Si formarono gr. 0,564 di iposolfito.

II prova: gr. 0,990 di zolfo con 50 cc. della stessa soluzione di solfito alla temperatura di 50° per 8 ore. Si formarono gr. 1,012 di iposolfito.

La velocità di formazione chimica è quindi molto inferiore a quella elettrochimica nei limiti di temperatura osservati.

Restava ora da risolvere la questione della possibile presenza di sali di acidi tionici oltre all'iposolfito nel liquido anodico e soprattutto la questione se lo zolfo che si precipitava a scopo analitico fosse tutto dovuto ad iposolfito; qualora ciò non fosse stato i nostri calcoli di rendimento venivano naturalmente ad essere affetti da errore.

Constatata già la presenza dell'iposolfito e del ditionato, i dubbi più forti potevano essere per il tri- ed il tetrionato (vedi le equazioni a pag. 439), sali tutti e due che trattati poi con acido cloridrico danno deposito di zolfo, il tritionato con facilità per reazione diretta, come già abbiamo accennato, il tetrionato probabilmente per azione indiretta:



Ma forse anche direttamente, perchè è noto che le soluzioni di tetrionati si scompongono anche in soluzione neutra concentrata con deposito di zolfo ed in soluzione diluita si scompongono pure rapidamente quando essa sia acida o alcalina.

Ora pur non potendo escludere affatto la presenza del tetrionato nei nostri casi, certo essa pare assai poco probabile se si pensa che le nostre soluzioni anodiche fortemente alcaline, anche lasciate a sè per parecchi giorni, non accennavano minimamente ad intorbidarsi per deposito di zolfo; di più, date le speciali condizioni dell'elettroliti<sup>(1)</sup>, non potrebbe essere che assai piccola la quantità di tetrionato formabile.

Ci occuperemo in ogni modo accuratamente della questione.

(<sup>1</sup>) Evidentemente essendo la formazione del tetrionato dovuta se mai ad ossidazione anodica dell'iposolfito, bisogna ricordare che nel nostro caso quest'ossidazione non può essere mai tanto notevole data l'azione depolarizzante del solfito presente.

Possiamo invece escludere assolutamente la presenza del tritionato, e questo in base ai fatti seguenti. Prima di tutto il tritionato sodico è un composto assai instabile in soluzione e che pare non acquisti una certa stabilità se non quando è cristallizzato (1), in secondo luogo poi, e questo lo sperimentammo noi, non si forma tritionato quando si elettrolizzano soluzioni di ditionato e solfuro separate da diaframma. Per fare quest'esperienza ci preparammo del ditionato di bario secondo il metodo di Welther e Gay-Lussac, facendo gorgogliare anidride solforosa in una sospensione di biossido di manganese in acqua; la soluzione filtrata venne trattata con soluzione di idrato di bario fino a reazione alcalina e riltrata fu fatta cristallizzare ripetutamente. Del composto ottenuto si determinò la perdita di peso per arroventamento e si trovò una corrispondenza sufficiente per il nostro scopo (circa l'1% in meno) con la perdita che avrebbe subito il sale  $Ba_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ . La soluzione di una quantità pesata di questo sale fu trattata con l'equivalente quantità di solfato sodico e si ottenne così una soluzione di ditionato sodico ca. al 5% che fu adoperata nella solita cella elettrolitica come liquido anodico; come liquido catodico nel diaframma si adoperò la solita soluzione di solfuro. Si eseguirono due elettrolisi alla temperatura di 25°, con intensità di 2 Amp., continuandole per 8 ore e mantenendo sempre alcalino il liquido anodico: si osservò all'anodo un abbondante precipitato di zolfo e dopo l'elettrolisi si notò, a differenza dei casi precedenti, nel liquido anodico filtrato una notevole reazione di solfuro; separato questo, per trattamento con carbonato di cadmio e fatta bollire la soluzione filtrata, con acido cloridrico non si ebbe neanche intorbidamento, segno questo evidente della mancanza di iposolfito e di tritionato.

Stiamo ora continuando le nostre esperienze e speriamo di poter render conto in una seconda Nota assai prossima dei risultati ottenuti.

*Fisiologia. — Ricerche sulla respirazione dei pesci.* Nota del dott. G. VAN RYNBERK (2), presentata dal Socio L. LUCIANI.

#### IL MECCANISMO RESPIRATORIO.

Pochissimo, in complesso, si conosce della respirazione dei pesci. Gli antichi autori, anatomici e fisiologi, si limitarono alla descrizione morfologica degli organi periferici che concorrono ad essa e diedero poche e succinte osservazioni sul meccanismo della aspirazione e dell'espulsione dell'acqua dalla cavità orale e branchiale, e sul ritmo respiratorio. A queste notizie ben poco aggiunsero gli autori posteriori. Nulla o quasi si sa ancora

(1) Graham Otto, Lehrbuch d. Chemie, II, I, p. 754 (1878).

(2) Dall'Istituto di Fisiologia della R. Università di Roma. Lavoro eseguito nell'estate 1905, nella sezione di fisiologia della Stazione Zoologica di Napoli.