

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

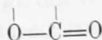
ed è completa in capo a qualche ora (1). Anche in questo caso dunque ha luogo dapprima la formazione di un composto solubile, che solo lentamente si trasforma nel solito perossido; e probabilmente un simile passaggio intermedio ha luogo, con maggiore o minore rapidità, tutte le volte che l' H_2O_2 agisce sopra un sale di uranile. È pure da credere che sotto forma di un composto di questo genere si trovi anche l' H_2O_2 rimasto in soluzione nelle esperienze soprariportate, poichè la piccola quantità di acido acetico liberato non è certo sufficiente a risciolgere il perossido che si formerebbe; nè questo d'altra parte possiede sensibile tensione di dissociazione, costituendo esso un composto assai stabile, come risulta anche dal presente studio.

Rientriamo così nel campo dei perossidi solubili di uranio, dei quali mi occuperò in un successivo lavoro.

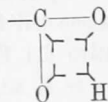
Chimica — *Sulla mesoidria*. Nota di GIUSEPPE ODDO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

B. — ACIDI ORGANICI.

Enumerando le varie triadi di elementi polivalenti capaci di fornire nuclei mesoidrici, sono stato condotto a pigliare in considerazione anche questa:



non contemplata da Laar (2), che troviamo nel carbossile; e mi sono quindi domandato se anche gli acidi organici sono da ritenersi come composti mesoidrici, contenenti il gruppo caratteristico:



L'analisi di tutto il loro comportamento chimico-fisico, fatto seguendo i tre concetti fondamentali « 1° funzione come pseudoacidi; 2° formazione di due o tre serie di derivati di costituzione diversa dalla propria; 3° influenza dei radicali sulla stabilità del nucleo mesoidrico » che ho applicato finora in tutti i ragionamenti, mi ha confermato pienamente questa ipotesi.

Io ho preso come termini di confronto gli acidi cloridrico, bromidrico ed iodidrico, che oltre ad essere i migliori elettroliti, per la natura delle molecole non possono dare origine a discussione sulla loro struttura: è noto

(1) Il precipitato fu perciò raccolto dopo 24 ore, e ciò spiega la deficienza dell' H_2O_2 , che si era decomposta cataliticamente nel frattempo.

(2) L. c.

ch'essi conducono meglio dei propri sali; al contrario gli acidi carbossilici in generale conducono pochissimo, mentre i sali sono ancora buoni elettroliti, come mostra la seguente tavola:

CONDUCIBILITÀ MOLECOLARE μ IN SOLUZIONE ACQUOSA
A 25° IN UNITÀ DI MERCURIO (1)

Elettrolita	μ_{25}	μ_{32}	μ_{64}	μ_{256}	μ_{1024}
HCl	331	369	374	378	380
HJ	341	372	377	381	379
HCO ₂ H	7,48	28,2	39,0	72,3	123
CH ₃ .CO ₂ H	2,21	9,03	12,5	24	44,5
nC ₃ H ₇ .CO ₂ H	1,67	7,69	10,9	21,4	41,4
Na Cl	—	106,6	110,3	114,7	117,6
Na J	—	105,7	109,7	113,9	118,5
Na CO ₂ H	—	87,8	90,7	94,4	98,1
Na CO ₂ CH ₃	—	75,5	77,6	81,6	85,0

Uguali differenze sono state riscontrate nel comportamento crioscopico delle soluzioni acquose, come mostrano i seguenti valori trovati per il fattore i correttivo della pressione osmotica di Van't Hoff (2):

HCl 1,90 ; HJ 1,96 ; Na Cl 1,82 ; HCO₂H 1,03 ; CH₃CO₂H 1,01
n C₃H₇.CO₂H 1,01;

oltre che per gli acidi nelle seguenti costanti di velocità, riferite a quelle di HCl prese come 100 (3):

	Catalisi dell'acetato di metile	Inversione dello zucchero	Conducibilità
HCl	100	100	100
CH ₃ CO ₂ H	0,345	0,400	0,424

Possiamo quindi asserire: gli acidi carbossilici hanno il medesimo comportamento degli acidi cianidrico e cianico, dei nitrocomposti alifatici ecc., cioè di tutti i composti mesoidrici analizzati finora (4).

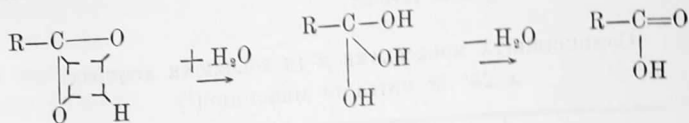
(1) Ostwald, Lehrb. allg. Ch., II Aufl., II Bd., 722 (1893).

(2) Ostwald, ibidem, 657.

(3) Ostwald, ibidem, 650.

(4) Vedi pure Berichte 39, 1607 (1906).

In soluzione acquosa in parte s'idrolizzano, dando origine al vero carbossile ionizzabile (1):



e perciò conducono per quanto s'idrolizzano — idrolisi che evidentemente deve aumentare di molto con la diluizione, come nel fatto dimostra la forte differenza $\mu_{1024} - \mu_{32}$, che serve perciò anch'essa a distinguere questi dai veri acidi, quali sono gl'idracidi degli alogeni.

Se quest'idrolisi, o un processo d'addizione analogo, non si può compire, gli acidi non conducono: si spiegano così bene tutte le numerose differenze di comportamento che si sono riscontrate in questi ultimi anni nella conducibilità degli acidi in solventi ionizzanti diversi dall'acqua. Basterà qui citare, per es. che l'acido tricloroacetico è pochissimo dissociato in alcool metilico (Carrara), e così il tribromoacetico in aldeide acetica (Walden), mentre lo sono fortemente in acqua.

Essendo però uguali i due elementi polivalenti in relazione con l'idrogeno meso, e tutto il nucleo simmetricamente disposto rispetto al solo radicale R che vi è legato, manca la possibilità della formazione di due serie di derivati; ed a ciò si deve attribuire se è stata distratta finora l'attenzione su questa analogia di comportamento.

Ma non differisce essenzialmente dagli altri l'influenza ch'esercita sulla stabilità di questo nucleo mesoidrico la natura del radicale R che vi è legato; come risulta dagli estesi studi principalmente di Ostwald e dei suoi discepoli. A questo scopo riporto nella seguente tavola i valori di conducibilità molecolare da lui trovati a 25° e per gli acidi monoatomici soltanto, che tolgo, anziché dalla Memoria originale (2), dove si trovano riferiti ad un massimo 90, dalla 1ª edizione del suo Lehrbuch allg. Chemie, II Bd, 847-886, che ho più volte citato; perchè ivi, come i valori che ho dato avanti, sono calcolati in unità di mercurio; e, per eliminare ogni preconcetto strutturistico od altro, li ordinerò per grandezza decrescente:

(1) Nel venturo anno scolastico mi occuperò di dimostrare l'esistenza o no dei veri acidi carbossilici, adottando, tra gli altri, il metodo usato da Hollemann per il primo (loc. cit.) e poi da Hantzsch per gl'isonitrocomposti alifatici, metodo che si presenta tutto questo campo della mesoidria molto promettente di risultati interessanti.

(2) Journ. prakt. Chemie [2], 32, 314.

Elettrolita	μ_{25}	μ_{35}	μ_{65}	μ_{250}	μ_{1024}
CCl ₃ . CO ₂ H	245	327	333	340	339
CHCl ₃ . CO ₂ H	109	256	286	324	342
NH ₂ . CO . NH . CO . CO ₂ H	—	242	272	315	330
C ₆ H ₅ . CH = CBr . CO ₂ H	—	—	201	266	311
NH ₂ . CO . CO ₂ H	—	152	188	265	320
NO ₂ . C ₆ H ₄ . CO ₂ H 1:2	—	124	159	231	286
CCl ₃ . CH(OH) . CO ₂ H	—	118	152	232	300
C ₆ H ₅ . C ≡ C . CO ₂ H	—	117	150	221	274
CN . CH ₂ . CO ₂ H	—	107	140	220	294
CH ₃ . CO . CO ₂ H	27,4	93,6	121	181	246
Br . C ₆ H ₄ . CO ₂ H 1:2	—	—	—	165	241
CH ₃ . CHBr . CO ₂ H	23,7	74,6	96,0	153	228
CH ₂ Cl . CO ₂ H	21,2	73,4	97,4	161	237
CH ₂ Br . CO ₂ H	—	68,4	91,8	156	236
Cl . C ₆ H ₄ . CO ₂ H 1:2	—	—	—	151	228
HO . C ₆ H ₄ . CO ₂ H 1:2	—	—	81,2	137	218
C ₆ H ₅ . CBr = CH . CO ₂ H	—	—	—	—	217
C ₆ H ₅ O . CH ₂ . CO ₂ H	—	53,5	72,1	127	202
C ₆ H ₅ . CH(OH) . CO ₂ H	—	38,3	53,0	96,6	163
NO ₂ . C ₆ H ₄ . CO ₂ H 1:3	—	—	47,5	88,5	152
CH ₃ O . CH ₂ . CO ₂ H	8,67	35,2	48,6	88,1	151
NO ₂ . C ₆ H ₄ . CO ₂ H 1:4	—	—	—	—	158
C ₂ H ₅ O . CH ₂ . CO ₂ H	6,72	29,6	40,9	76,5	134
CH ₃ . CO . NH . CH ₂ . CO ₂ H	—	29,2	40,5	75,4	133
H . CO ₂ H	7,48	28,2	39,0	72,3	123
CH ₃ (OH) . CH(OH) . CO ₂ H	7,20	24,9	40,5	76	135
C ₆ H ₅ . CO . NH . CH ₂ . CO ₂ H	—	—	39,5	73,8	130
CH ₂ (OH) . CO ₂ H	6,14	24,5	34,0	64,1	114
Cl . C ₆ H ₄ . CO ₂ H 1:3	—	—	—	64,3	114
Br . C ₆ H ₄ . CO ₂ H 1:3	—	—	—	—	112
CH ₃ . CH(OH) . CO ₂ H	5,59	23,3	32,4	61,2	110
(CH ₃) ₂ :COH . CO ₂ H	5,96	21,5	29,3	54,4	97,7
CH ₂ I . CH ₂ . CO ₂ H	—	18,6	25,9	49,3	90,7
HO . C ₆ H ₄ . CO ₂ H 1:3	—	18,3	25,5	47,7	86,4
CH ₃ . CH ₂ . CH(OH) . CO ₂ H	4,33	16,9	23,1	42,7	74,8
C ₆ H ₅ . CO ₂ H	—	—	22,1	42,3	78,3
C ₆ H ₅ . CH ₂ . CO ₂ H	—	14,9	20,5	38,7	71,2
CH ₂ = CH . CO ₂ H	3,67	14,7	20,3	39,1	73
CH ₃ . CH(OH) . CH ₂ . CO ₂ H	—	13,3	17,9	32,7	60,2
C ₆ H ₅ . CH = CH . CO ₂ H	—	—	—	32,1	60,2
CH ₃ (OH) . CH ₂ . CO ₂ H	—	11,1	15,7	30,5	57,8
HO . C ₆ H ₄ . CO ₂ H 1:4	—	10,1	14,3	28,3	53,9
C ₆ H ₅ . CH ₂ . CH ₂ . CO ₂ H	—	9,58	13,4	25,8	49
CH ₃ . CH = CH . CO ₂ H	2,04	9,12	12,8	25	47,9
CH ₃ . CO ₂ H	2,21	9,03	12,5	24	44,5
ac. propionico a capronico	1,71-1,67	7,52-7,17	10,6-10,2	20,9-20,3	40,6-38,8

Se chiamiamo « attività » l'influenza che viene esercitata sul nucleo mesoidrico per farlo aprire in carbossile, rendendo il corpo buon elettrolita, da questo quadro si ricava che:

1. Sono molto attive le sostituzioni dell'atomo di carbonio in posizione α rispetto al nucleo mesoidrico, poco quelle in β , meno ancora, ovvero secondo la natura, indifferenti da γ in poi. L'acido $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ è tra i più attivi, quantunque sostituito in β , perchè notoriamente biatomico, come mostra il comportamento dei suoi ester. Se in posizione α rispetto al nucleo mesoidrico si trova il carbonio d'un nucleo a struttura aromatica riescono analogamente più attive le sostituzioni orto, poco le meta, scarse o trascurabili le para.

2. La sostituzione di tutti gli atomi d'idrogeno del carbonio in posizione α , β o γ riesce più attiva che quella di due, ed ancora più di quella di uno.

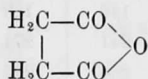
3. L'attività decresce col volume atomico (V. A.) degli elementi sostituenti e perciò dal gruppo degli alogeni (V. A. 25,6 a 26,9) a quello dell'ossigeno (V. A. 14,1 a 19,5), a quello dell'azoto (V. A. 13,2 a 17,7), al carbonio (V. A. 3,6), il quale ultimo ha acquistato attività inferiore a quella dell'idrogeno, e perciò riesce negativa nelle sostituzioni per legame semplice, cioè gli alchili aumentano la stabilità del nucleo mesoidrico. I doppi e tripli legami riescono più attivi delle relative sostituzioni doppie o triple, come mostrano i composti con doppi o tripli legami tra C ed O, C ed N, tra atomi di C. Il fenile agisce quasi come un doppio legame tra atomi di C. Il gruppo $-\text{NO}_2$ è più attivo del cloro. Degna di nota è l'attività dell'idrogeno per sè, che si osserva nell'acido formico, dove si trova legato direttamente al nucleo mesoidrico, dovuta forse al suo elevato volume atomico 14,3, intermedio tra quello degli elementi del gruppo dell'O e quelli dell'N; attività che nelle medesime condizioni di posizione riscontreremo pure più avanti a proposito degli acidi fosforoso ed ipofosforoso.

Gli stessi fatti si ripetono con gli acidi bicarbossilici, nei quali un carbossile si può considerare come radicale sostituyente R dell'altro, o da solo, come nell'acido ossalico, o col resto degli atomi di carbonio intermedi che li mettono successivamente alle distanze β , γ ecc. in cui, come abbiamo visto, l'influenza si fa sentire sempre di meno, sino a sparire del tutto. Tralascio pertanto di pigliarli in esame.

Tre regole empiriche quindi in tutto, che riguardano la prima la posizione, che potremmo anche sino a certo punto dire *distanza* del radicale R dal nucleo mesoidrico; la seconda e la terza il numero e la natura degli atomi del radicale medesimo, cioè la *massa* — i due fattori della legge di Newton. Però se questa via si presenta come la più adatta, per la maggiore sensibilità del metodo, per condurci a determinare in quale misura essi entrano nella meccanica atomica, ogni tentativo per definirlo con le conoscenze attuali sarebbe prematuro.

Intanto è certo che non possiamo attribuire la forza maggiore o minore d'un acido soltanto a potere più o meno elettro positivo o negativo del radicale sostituyente, come cercò di dimostrare Ostwald, con costante preoccupazione quasi, che lo fece passare nelle sue ricerche per continue sorprese di risultati inattesi; e ce lo dimostrano il fatto che di un medesimo radicale varia l'azione con la distanza dal nucleo mesoidrico; ed inoltre l'aver trovato, per es. che gli acidi $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ e $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ sono da annoverare tra i migliori elettroliti organici, pur contenendo il radicale positivo — NH_2 .

Osserverò finalmente che nulla di nuovo si trova nel comportamento di questi radicali nel modificare la stabilità di questo come degli altri nuclei mesoidrici; basterà rammentare le differenze di comportamento dell'acido succinico coi suoi prodotti di sostituzione nel dare l'anidride, che abbiamo messo in evidenza io e Manuelli (1) col metodo sensibile da noi descritto: se cioè le soluzioni alcaline si agitano a temperatura ordinaria con anidride acetica, l'acido succinico dà l'anidride, che presto s'idrolizza; il metilsuccinico la dà più facilmente e più stabile; invece l'ossisuccinico non la dà affatto. Dunque — CH_3 facilita la chiusura del nucleo:



invece — OH l'ostacola; e così avviene con alcuni cicli polimetilenici ed in generale con tutti gli altri nuclei a legame intero, poco stabili. Lo stesso avviene, come abbiamo visto, coi nuclei costituiti da mezze valenze o mesoidrici, per cui l'acido acetico, per es., conduce molto meno dell'ossiacetico, ed il metilsuccinico meno dell'ossisuccinico ecc.

Non è azzardato pertanto, io credo, ritenere che questa tavola di conducibilità degli acidi, che in altro lavoro presenterò più estesa e per qualche termine forse riveduta, potrà servire da ora in poi di guida comune in tutti gli studi sull'influenza che possono esercitare radicali uguali o analoghi sulla stabilità di tutti i nuclei mesoidrici, come anche dei non mesoidrici instabili; e, tenendo conto dell'azione concomitante od antagonista che potrebbero esercitare diversi radicali su un nucleo, come nel caso del chetolenico, che ne porta più di uno, si potranno prevedere con molta approssimazione i fatti sperimentali da attendersi con l'apertura dei numerosi nuclei mesoidrici possibili, come anche le proprietà dei corpi che ne debbono risultare.

(1) Gazz. chim. ital. 26, II, 477 (1896).

C. — ACIDI OSSIGENATI INORGANICI.

Ciò che si è detto per tutti gli acidi carbossilici va ripetuto per alcuni acidi ossigenati inorganici, per i quali l'insieme di tutti gli studi ha rivelato costantemente delle differenze di comportamento dagli acidi cloridrico, bromidrico ed iodidrico, analoghe, ma in misura diversa, a quelle riscontrate per gli acidi organici.

Pigliamo a considerare anzitutto gli acidi del gruppo dello zolfo e del fosforo e riportiamo anche in questo caso alcuni dati sperimentali per facilitare l'esposizione.

CONDUCIBILITÀ MOLECOLARE μ IN SOLUZIONE ACQUOSA
A 25° IN UNITÀ DI MERCURIO ⁽¹⁾

Elettrolita	μ_2	μ_{32}	μ_{64}	μ_{256}	μ_{1024}
HCl	331	369	374	378	380
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	197	247	270,5	320	359,5
$\frac{1}{2}$ H ₂ S ₂ O ₆	—	362,4	370,5	382,5	389
H ₂ SO ₃	—	177	213	283	327
H ₃ PO ₄	60	146	183	262	320
H ₃ PO ₃	121	241	274	316	336
H ₃ PO ₂	131	264	293	330	344
Na Cl	—	106,6	110,3	114,7	117,6
$\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	—	95,2	102,7	110,1	113,9
Na H ₂ PO ₄	—	69,8	72,7	76,9	80,5

Fattore i in crioscopia ⁽²⁾:

HCl 1,90 ; H₂SO₄ 2,19 ; H₂SO₃ 1,28 ; H₃PO₄ 1,24 ; H₃PO₃ 2,46
Na Cl 1,82 ; Na₂SO₄ 2,24

Rispetto ad HCl preso come 100 ⁽³⁾:

	Catalisi dell'acetato di metile	Inversione dello zucchero	Conducibilità
HCl	100	100	100
C ₂ H ₅ . SO ₃ H	98	91	79,9
C ₂ H ₄ . OH . SO ₃ H	98	92	77,8
C ₆ H ₅ . SO ₃ H	99	104	74,8
H ₂ SO ₄	73,9	73,2	65,1
H ₃ PO ₄	—	6,21	7,27

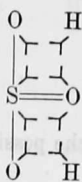
⁽¹⁾ Ostwald, loc. cit.

⁽²⁾ Ostwald, loc. cit.

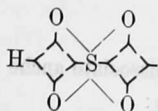
⁽³⁾ Ostwald, loc. cit.

Questa diversità di comportamento tra gli acidi, e gli acidi ed i sali, apparentemente così strana, trova anche in questo caso completa spiegazione nella mesoidria.

1. Difatti rappresentiamo anzitutto con [I] e [II] rispettivamente gli acidi solforoso e solforico:

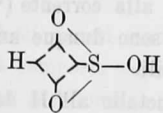


[I]

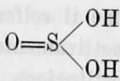


[II]

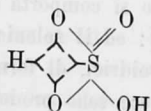
l'uno e l'altro si presentano mesoidrici biciclici: come per gli acidi carbossilici e con lo stesso meccanismo, che per brevità non ripeto, idrolizzandosi gradatamente e successivamente i due nuclei danno origine ai veri acidi [III] e [IV] il [I]; e [V] e [VI] il [II]; dei quali [III] e [V] mono-atomici, e [IV] e [VI] biatomici:



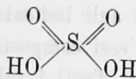
[III]



[IV]



[V]

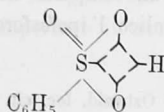
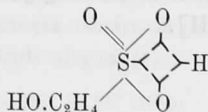
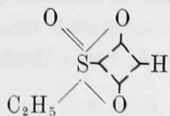


[VI]

Per l'acido solforoso si conoscono infatti questi due stadi d'equilibrio: esso si comporta come acido monoatomico rispetto alla corrente, anche a forte diluizione, come risulta dalla tavola, ed in acidimetria ⁽¹⁾ se si usa come indicatore il metilorange; biatomico con la fenolftaleina.

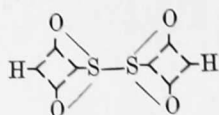
Con l'acido solforico invece non si è arrivato finora in alcun modo a fissare il punto in cui finisce l'idrolisi del 1° nucleo, senza incominciare quella del 2°; ma ciò non può arrecare meraviglia se si confrontano le formole [III] e [V] e si considera quanta influenza debba esercitare in [V] a far aprire il nucleo mesoidrico residuale il radicale O= legato direttamente allo zolfo.

Poichè anche su questo nucleo mesoidrico è notevole tale influenza dei radicali; essa risulta evidente negli acidi solfonici:

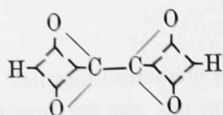


⁽¹⁾ Lunge. Dingl. polyt. Journ. 250, 230; Thomson, Chem. News 47, 136.

dove viene esercitata assieme da $O =$ e dall'alchile o arrile, acidi che in tutte le manifestazioni sono più attivi del solforico, come mostra l'ultima tavola; e risulta ugualmente dal comportamento dell'acido ditionico:



completamente dissociato anche a piccole diluizioni, che possiamo paragonare all'acido ossalico:

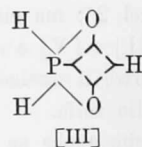
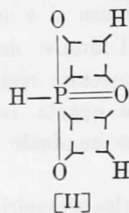
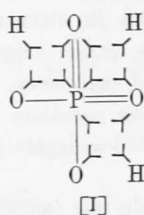


e quindi, come abbiamo detto per questo, la facilità dell'idrolisi è dovuta all'azione che esercita un nucleo mesoidrico sull'altro.

L'acido selenioso si comporta come il solforoso rispetto alla corrente ⁽¹⁾ ed agli indicatori ⁽²⁾; ed il selenico ⁽³⁾ come il solforico: sono dunque anch'essi composti mesoidrici, di formole rispettivamente simili.

Tutti i sali invece sono prodotti di sostituzione del metallo all'H dei veri acidi, come mostra il loro comportamento, qualitativamente e quantitativamente paragonabile a quello di NaCl.

2. Ciò che ho detto per gli acidi solforoso e solforico, va ripetuto per gli acidi fosforico, fosforoso ed ipofosforoso, le cui formole mesoidriche sono rispettivamente:



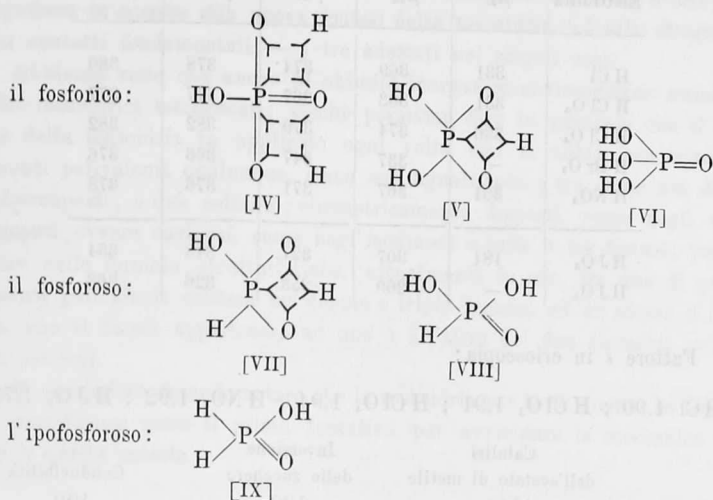
cioè è un composto triciclico il fosforico [I], biciclico il fosforoso [II] e monociclico l'ipofosforoso [III].

⁽¹⁾ Ostwald, loc. cit.

⁽²⁾ Miolati e Mascetti, Gazz. chim. ital. (1901), I, 110.

⁽³⁾ Ostwald, loc. cit.

Per idrolisi ciascuno può dare origine successivamente ai seguenti prodotti:



Tutti questi stadi sono sperimentalmente conosciuti. Difatti l'acido fosforico si comporta come monoatomico [IV] rispetto alla corrente, ed in acidimetria col metilorange ⁽¹⁾; biatomico [V] con la fenolftaleina; e triatomico [VI] nei sali insolubili, nei quali viene evitata l'idrolisi, che tenderebbe a far passare i sali alla forma [V], come avviene nei sali solubili.

L'acido fosforoso si comporta pure come monoatomico rispetto alla corrente ed al metilorange e biatomico con la fenolftaleina ⁽²⁾. L'acido ipofosforoso è sempre monoatomico.

Non meno interessante è il fatto che, pure comportandosi rispetto alla corrente tutti e tre come acidi monoatomici, l'acido ipofosforoso conduce più del fosforoso e questo più del fosforico; perchè il primo contiene due atomi d'idrogeno, oltre il mesoidrico, che facilitano l'apertura del nucleo a cui sono direttamente attaccati — analogamente a quanto abbiamo osservato a proposito dell'acido formico —; il secondo uno soltanto; ed il terzo nessuno.

L'acido arsenico rispetto alla corrente ed agli indicatori si comporta come il fosforico e quindi gli spetta formola mesoidrica uguale.

3. Un terzo ed ultimo gruppo interessante di acidi inorganici ossigenati viene costituito da quelli contenenti un solo atomo d'idrogeno per più di due atomi d'ossigeno: l'esperienza mostra ch'essi si comportano in modo del tutto identico agl'idracidi degli alogeni ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Joly, Ann. chim. et phys. [6], 5, 137 (1885).

⁽²⁾ Miolati e Mascetti, loc. cit., 122.

⁽³⁾ Ostwald, loc. cit.

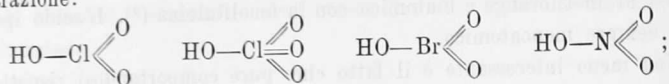
Elettrolita	μ_{25}	μ_{35}	μ_{45}	μ_{55}	μ_{100}
HCl	331	369	374	378	380
HClO ₃	331	363	367	377	377
HClO ₄	336	374	379	382	382
HBrO ₃	—	337	347	366	376
HNO ₃	331	367	371	376	378
HJO ₃	181	307	327	348	354
HJO ₄	—	209	253	326	363

Fattore i in crioscopia:

HCl 1,90 ; HClO₃ 1,91 ; HClO₄ 1,94 ; HNO₃ 1,92 ; HJO₃ 1,73.

	Catalisi dell'acetato di metile	Inversione dello zucchero	Conducibilità
HCl	100	100	100
HNO ₃	92	100	99,6

Evidentemente il solo atomo d'idrogeno che si trova in queste molecole, potendo essere ugualmente attratto da tutti gli atomi d'ossigeno, che contengono, o non arriva a formare alcun nucleo mesoidrico, assumendo direttamente la forma ossidrilica ionizzabile, risultante di tutte quelle forze uguali di attrazione:



ovvero molto facilmente idrolizzabile, ciò che deve condurre ai medesimi risultati di conducibilità.

I valori dell'acido iodico, e più ancora quelli dell'acido periodico, sono inferiori a quelli di HCl, evidentemente per la tendenza che hanno tutti e due questi acidi, e più specialmente il secondo, a comportarsi come acidi poliatomici, come il fosforico, di cui il periodico presenta il comportamento; difatti com'esso rispetto alla corrente, ed in acidimetria col metilorange, è monoatomico; e con la fenoltaleina biatomico (1). Anche le loro molecole quindi, contenendo più atomi d'idrogeno, poichè hanno addizionato stabilmente acqua, debbono avere struttura polimesociclica come quella dell'acido fosforico.

(1) Miolati e Mascetti, loc. cit., 132.

Fatti dunque apparentemente d'indole molto disparata ed appartenenti ai più svariati capitoli della chimica trovano completa, uniforme e semplice spiegazione in questa mia nuova ipotesi della mesoidria, ed alla stregua di pochi concetti fondamentali — i tre adottati nei singoli casi.

Abbiamo visto che anche in chimica inorganica si riscontrano numerosi nuclei mesoidrici tetragonali; sicchè possiamo dire in generale che il concetto della mesoidria va applicato ogni volta che si abbia una triade di elementi polivalenti qualunque, siano essi uguali tutti e tre, come nei diazoamidocomposti; o due soltanto: simmetricamente disposti, come negli acidi ossigenati, ovvero contigui, come nell'isodiazo; o tutti e tre diversi; purchè inoltre nelle formole strutturistiche, attualmente in uso, fra due di questi elementi polivalenti esistano un doppio o triplo legame ed un atomo d'idrogeno, che si faccia appartenere ad uno o all'altro dei due elementi polivalenti estremi.

E concluderò facendo notare che la mesoidria per tutto quanto ho esposto può considerarsi come il primo tentativo per avvicinare la meccanica atomica a quella celeste.

Chimica. — *Azione del solfuro ammonico sulle α -dicloroamidi e sulle α -chetoamidi.* Nota del prof. C. ULPANI e G. CHIEFFI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Uno di noi, in un lavoro eseguito in collaborazione col dott. Ciancarella (1), ha studiato l'azione dell' H^2S sugli acidi chetonici aromatici e sulle corrispondenti ammidi prendendo per punto di partenza l'acido benzoilformico e l'ammido benzoilformico, e ottenendo quali prodotti delle due reazioni l'acido tritiodifenilacetico (e da questo il tiofenilacetico e il ditiodifenilacetico) e la tritio-difenilacetammide.

Continuando in questa serie di studi e nella speranza di poter meglio delucidare l'andamento di queste reazioni, abbiamo voluto studiare l'azione dell'idrogeno solforato sulle α -dicloroamidi data anche l'analogia fra il gruppo $—CO—$ e il gruppo $—CCl^2—$.

Abbiamo scelto come primo termine delle nostre esperienze l'amide fenildicloracetica e questo per poter meglio paragonare i prodotti risultanti con quelli ottenuti dalla benzoilformammide: in seguito abbiamo esteso le nostre esperienze anche alla α -dicloroammidi alifatiche (dicloroacetammide e α -dicloropropionammide).

(1) Gazz. Chim. It., vol. 34 (1), pag. 161.