

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

*Chimica.* — *Sull'esistenza di acque naturali ozonizzate e probabili teorie del fenomeno. L'acqua forte delle Bagnore nel Monte Amiata.* Nota del Socio R. NASINI e di C. PORLEZZA.

Sull'esistenza di acque naturali, minerali o no, contenenti ozono quale componente normale, non abbiamo trovato nessun cenno nella letteratura chimica. Vero è che il prof. S. Zinno assicura di aver trovato ozono, e in quantità rilevante nell'acqua di Fiuggi (2.4 cm.<sup>3</sup> per litro d'acqua); ma le ricerche intraprese da uno di noi insieme con M. G. Levi <sup>(1)</sup> non ne svelarono traccia. Coll'acqua di Fiuggi il Cerasoli, farmacista a Frascati, trovò che si aveva azzurrimento delle cartine all'ioduro potassico e salda d'amido se venivano messe nell'acqua: lo Zinno fece la determinazione col metodo dell'anidride arseniosa e asserì di averne trovata la quantità sopra detta. Non si può escludere che l'acqua di Fiuggi possa presentare in quelle condizioni la reazione all'ioduro potassico, anche tenuto conto del fatto, osservato pure da uno di noi insieme con M. G. Levi, che ricca in ozono è tutta l'aria della valletta in cui si trova la fonte celebrata; ma certo una tale quantità di ozono avrebbe sopra tutto dovuto manifestarsi all'odore in modo tale da essere quasi poco sopportabile, e odore mai è stato osservato nell'acqua di Fiuggi.

Nell'etichetta delle bottiglie di un'altra acqua — dell'acqua Precilia — figura pure l'ozono come componente della parte gassosa: ma, rispetto a questa analisi, altro non sappiamo se non che è stata eseguita in Roma dai sigg. Aureli, Tracchia e Nardacci nel Laboratorio della Farmacia dell'Ospedale di S. Spirito in Sassia; in essa figura un contenuto di 2.10 cm.<sup>3</sup> d'ozono per litro d'acqua. E, certo, anche per questa sarebbe da dire che forte dovrebbe essere il suo odore alla sorgente. Crediamo in genere che le reazioni che avrebbero svelato l'ozono e che avrebbero servito a determinarlo, si debbano ascrivere ad un'altra causa, e riteniamo quindi che acque ozonizzate, in via, diremo così, normale e permanente, non fossero state ancora trovate: e perciò tanto più interessante riesce la scoperta da noi fatta, anche in relazione colle possibili o probabili ipotesi sulla formazione dell'ozono stesso.

Già durante le ricerche di radioattività e dispersione, eseguite nel 1911 al monte Amiata e a suo tempo pubblicate <sup>(2)</sup>, avevamo avuto occasione di accertare che alcune delle acque da noi esaminate possedevano uno speciale

<sup>(1)</sup> R. Nasini e M. G. Levi, Gazz. Chim. It., vol. 38, parte I, pag. 190 (1908).

<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Lincei, vol. XXI, 1° sem., pag. 316 (1912).

odore ricordante quello che si ha nella ossidazione del fosforo, odore che faceva pensare alla presenza di ozono nelle acque stesse.

La prima osservazione fu da noi fatta sull'acqua dei Bagnòli di Arcidosso, poi sull'acqua delle Bagnore o Acqua Forte, e infine su altre tre sorgenti che scaturiscono a poca distanza da quest'ultima.

L'acqua dei Bagnòli, analizzata da uno di noi insieme con R. Salvadori <sup>(1)</sup>, è un'acqua a piccolissimo residuo fisso, gr. 0,16 per litro: non diversifica molto dalle acque sorgive del monte Amiata, salvo, in loro confronto, per essere leggermente termale e per contenere una quantità un po' maggiore di ferro, per quanto sempre esigua, e un po' più di acido carbonico insieme con sali di calcio. Essa è di proprietà del sig. Guglielmo Barbini, il quale facilitò in tutti i modi le nostre ricerche. Questa acqua era conosciuta per il suo potere imbiancante sulle fibre tessili, e si adopera con ottimi effetti per usi terapeutici.

L'acqua delle Bagnore, posta a poca distanza dal villaggio di questo nome, è chiamata anche, come si è detto, acqua Forte, e scaturisce nella valle degli Ontani, interposta tra le due strade provinciali che da Arcidosso conducono: l'una a Roccalbegna e Scansano, l'altra a Santa Fiora.

Tale sorgente è allacciata in una modesta casetta, e ricoperta da un bottino in muratura interno a questa; l'acqua esce per mezzo di un piccolo tubo fissato al bottino stesso corrispondentemente al pelo dell'acqua: da questo al fondo del bottino corrono attualmente 80 cm. circa, essendo il fondo del bottino stesso ricoperto da un deposito abbondante di idrato di ferro. La temperatura dell'acqua, all'uscita, è di 21° 5 C.

L'acqua Forte delle Bagnore fu, in tempi diversi, analizzata ripetutamente, e precisamente dal prof. Giorgio Santi di Pisa, dal prof. Giuseppe Giuli di Siena e, in tempi più recenti, dal dott. Stefano Becchini <sup>(2)</sup>. Queste analisi, che del resto rimontano a molti e molti anni fa, non soltanto sono fra loro assai discordanti, ma ci siamo potuti convincere che esse riproducono solo con larghissima approssimazione la vera costituzione dell'acqua minerale in discorso; nel seguito quindi riporteremo soltanto, quando dovremo riferirci alla composizione dell'acqua, le determinazioni che noi abbiamo fatte appositamente quest'anno, determinazioni isolate eseguite esclusivamente in connessione all'ozono e alle ricerche ad esso relative.

L'acqua suddetta, prima posseduta dalla nobile famiglia Giovannini di Arcidosso, è attualmente di proprietà del sig. Gennaro Banchini, al quale sentiamo il dovere di porgere i nostri più vivi ringraziamenti per averci cortesemente lasciato la più ampia libertà di eseguire le ricerche alla sorgente

<sup>(1)</sup> R. Nasini e R. Salvadori. Relazione sull'analisi dell'acqua dei Bagnòli. Gazzetta chimica italiana, 29 (1899), part. II, pag. 161.

<sup>(2)</sup> Vedere l'opuscolo *Dell'acqua acidula-ferruginosa-alcaina delle Bagnore nella Valle degli Ontani* ecc. Firenze, Tip. Galletti e Cocci, 1899.

e per avere posto a nostra disposizione il personale addetto alla sorgente stessa. Le prime ricerche furono eseguite, come abbiamo detto, nel 1911, quando era concessionario dell'acqua il sig. Romeo Innocenti, al quale pure porgiamo vivissime grazie per le gentilezze usateci e le facilitazioni accordateci.

L'acqua Forte è usata a scopo terapeutico da gran tempo, e le persone che ne fanno la cura ammontano a parecchie centinaia ogni anno; assai ricca in anidride carbonica, contiene in prevalenza bicarbonato di calcio, di magnesio e piccole quantità di ferro.

Quanto alle altre tre sorgenti cui abbiamo accennato in principio, daremo nel seguito su di esse alcuni brevi cenni.

Saggi sommari fatti nel 1911 mediante cartine ozonoscopiche ci avevano già mostrato che era probabile si trovasse ozono nelle acque citate; e poichè il fatto era oltremodo interessante, abbiamo voluto approfondire le ricerche con nuove e più accurate indagini.

Le esperienze fatte quest'anno riguardano principalmente l'acqua delle Bagnore, giacchè questa mostra in grado anche più elevato di quella dei Bagnoli l'odore di fosforo; le ricerche stesse si riferiscono a determinazioni qualitative e quantitative fatte sul posto, sia sui gas che gorgogliano attraverso l'acqua suddetta, sia sull'acqua stessa per quanto riguarda i gas disciolti; abbiamo completato le esperienze con misure di dispersione fatte col contaioni di Ebert e con ricerche complementari fatte in laboratorio. In quanto segue vengono esposti i risultati da noi ottenuti.

*Ricerca qualitativa dell'ozono.* — Per svelare la presenza dell'ozono si usufruì delle più note reazioni di questo corpo, e in particolare si impiegarono:

1) Cartine imbevute di soluzione di ioduro di potassio contenente un po' di salda d'amido (1 % di ioduro di potassio).

2) Cartine di tornasole rosse preparate secondo Houzeau, cioè imbevute per metà della loro lunghezza con soluzione di ioduro di potassio all'1 %.

3) Cartine alla tintura di guaiaco, ottenute imbevendole di soluzione alcoolica di guaiaco al 5 %.

4) Cartine al cloruro d'oro preparate imbevendole di soluzione di cloruro d'oro priva di acidi liberi.

5) Cartine al cloruro manganoso ottenute immergendole in soluzione concentrata di cloruro manganoso.

6) Cartine alla tetrametilbase, preparate mediante soluzione acetica di tetrametilbase secondo le indicazioni di Arnold <sup>(1)</sup>. Questo autore ha infatti mostrato che tale reattivo in soluzione acetica è molto più sensibile che non in soluzione alcoolica, e che può impiegarsi con vantaggio in soluzione

(<sup>1</sup>) Berl. Ber. 35 (1902), pag. 1329.

acetica tutte le volte che si possa escludere *a priori* la presenza di cloro o di bromo.

7) Lamina d'argento.

Le carte ozonoscopiche, così preparate, furono poste: a) nell'ambiente; b) su bacinelle contenenti l'acqua; c) nel bottino in cui è posta la sorgente. In tutti e tre i casi si ebbero, dopo un tempo più o meno lungo, reazioni evidenti per tutte le cartine, se si eccettuino quelle al cloruro manganoso, che non sempre manifestarono l'imbrunimento; esse però sono, come è noto, di gran lunga meno sensibili delle altre. Anche la lamina d'argento, scaldata e sottoposta all'azione del gas, mostrava un leggero imbrunimento; a questo riguardo facciamo notare che cartine all'acetato di piombo esposte accanto alla lamina, diedero risultato assolutamente negativo per l'idrogeno solforato.

Se ne conclude che piccole quantità d'ozono sono contenute sia nell'aria della casetta in cui sgorga l'acqua, sia nel gas che si sviluppa dall'acqua stessa.

*Ricerche quantitative sull'ozono:*

a) Determinazione dell'ozono contenuto nel gas. Tale determinazione venne eseguita sul gas che gorgoglia attraverso l'acqua: a tale scopo, una grossa campana munita superiormente di tubo d'efflusso venne capovolta sull'acqua e posta nella zona in cui più forte era lo sviluppo gassoso. Il tubo di efflusso della campana era poi connesso con una boccia di lavaggio a potassa (per trattenere l'anidride carbonica che costituisce una grandissima parte del gas e per ottenere quindi del gas abbastanza concentrato in ozono), la quale a sua volta comunicava con un palloncino in cui veniva raccolto il gas residuo per spostamento d'acqua. In tal modo si raccolsero circa  $\text{cm.}^3$  600 di gas che, nel palloncino stesso vennero trattati con una soluzione di ioduro di potassio circa doppio-normale; dopo agitazione, si lasciò in riposo per una mezz'ora e, passato questo tempo, si titolò l'iodio separato, previa acidificazione con acido solforico diluito, con iposolfito  $\frac{N}{100}$ . Si trovò così che nei  $600 \text{ cm.}^3$  di residuo impiegati, erano contenuti  $0.0001275 \text{ gr.}$  di ozono, e che quindi un litro di tale residuo conteneva  $0.0002125 \text{ gr.}$  pari a  $0.1 \text{ cm.}^3$  di ozono <sup>(1)</sup>.

A proposito di questo residuo (cioè del gas privato dell'anidride carbonica), facciamo notare che noi ne abbiamo raccolto una certa quantità in un

(1) Facciamo osservare che tale numero è certamente un po' inferiore al vero, giacchè, essendo tali ricerche state fatte sul posto, abbiamo dovuto usare congiunzioni di gomma, pur prendendo tutte le precauzioni. Quanto al passaggio del gas attraverso la soluzione di idrato potassico, non crediamo che ciò potesse influire in grado notevole; tuttavia su questo punto ci proponiamo di eseguire ricerche fra breve.

recipiente dal quale poi il gas poteva venir fatto effluire, ed abbiamo potuto constatare che esso mostra nettamente quell'odore speciale di cocomero che presenta l'ozono quando ha una certa concentrazione.

b) Determinazione dell'ozono disciolto nell'acqua. Una prima determinazione si fece trattando 250 cm.<sup>3</sup> di acqua minerale con ioduro di potassio in soluzione alcalina e, dopo acidificazione, titolando con iposolfito l'iodio messo in libertà. Si trovò che in un litro d'acqua a 21° 5 sono disciolti 0.210 cm.<sup>3</sup> d'ozono (1).

Un'altra determinazione si fece impiegando l'anidride arseniosa. A un litro d'acqua minerale si aggiunsero 20 cm.<sup>3</sup> di anidride arseniosa, e lo stesso si fece con un litro di acqua distillata. Messi i liquidi in due boccie a tappo smerigliato, si fece, dopo un certo tempo, la titolazione impiegando 500 cm.<sup>3</sup> delle due acque e soluzione  $\frac{N}{100}$  di iodio. Dalla quantità d'anidride arseniosa trovata in meno nella titolazione dell'acqua minerale, si ricavò che in un litro d'acqua sono disciolti 0.135 cm.<sup>3</sup> d'ozono.

Un'altra titolazione fu fatta aggiungendo acqua ossigenata all'acqua minerale; questo, anche allo scopo di svelare un'eventuale azione catalitica dell'acqua sulla scomposizione dell'acqua ossigenata. Si impiegarono due soluzioni: l'una di permanganato e l'altra di acqua ossigenata, circa corrispondenti e a titolo conosciuto. Quindi in due vasi cilindrici a tappo smerigliato furono posti: nel 1°, cm.<sup>3</sup> 250 di acqua distillata; nel 2°, 250 cm.<sup>3</sup> di acqua delle Bagnore. In ambedue i recipienti vennero poi messi 10 cm.<sup>3</sup> della soluzione di acqua ossigenata. Dopo un'ora, si titolò con permanganato (bene inteso, dopo aver acidificato con acido solforico) l'acqua ossigenata rimasta; detratta la quantità di soluzione di permanganato che ciascuna delle due acque consumava per conto proprio, risulterebbe (supponendo che l'acqua ossigenata consumata abbia reagito con ozono) che l'acqua delle Bagnore conterrebbe 0.153 cm.<sup>3</sup> d'ozono per litro.

Questo valore però è influenzato certamente dalla presenza, sia pure in piccola quantità, di sali ferrosi; noi quindi, come valore più vicino al vero, sceglieremo quello fornito dal metodo all'anidride arseniosa.

*Gas disciolti nell'acqua oltre l'ozono.*

Vennero determinati:

a) Anidride carbonica libera. È stata fatta la determinazione dell'acido carbonico totale col metodo Fresenius-Classen. Operando su 325 cm.<sup>3</sup> d'acqua, si è trovato che la quantità d'anidride carbonica in essi ammontava a gr. 0.6884, da cui si deduce che vi sono gr. 2.1181 di CO<sub>2</sub> per litro d'acqua

(1) Questo numero è, naturalmente, approssimato in eccesso, inquantochè sulla separazione di iodio influiscono anche i nitriti; è bene però osservare che col reattivo di Griess non ottenemmo che una debolissima colorazione rosea.

minerale. Poichè, d'altra parte, l'anidride carbonica combinata e semicombinata ammonta a gr. 1.0433, si ha che un litro d'acqua delle Bagnore a 21°.5 contiene gr. 1.0748, cioè cm.<sup>3</sup> 543.72 di anidride carbonica libera.

b) Ossigeno disciolto. Per questo impiegammo il metodo di Winkler<sup>(1)</sup>. In adatta boccia a tappo smerigliato si raccolsero 275 cm.<sup>3</sup> di acqua minerale, ai quali si aggiunsero 1 cm.<sup>3</sup> di soda caustica purissima al 32 %, contenente il 10 % di ioduro potassico, e 1 cm.<sup>3</sup> di soluzione di cloruro manganeseo circa 4-normale.

Dopo chiusa la boccia si agitò ripetutamente lasciando in riposo fino a completa deposizione del precipitato. Acidificato il liquido con 3 cm.<sup>3</sup> di acido cloridrico fumante, fu dosato con iposolfito sodico N/100 l'iodio messo in libertà. Il valore risultante da tale titolazione porterebbe al numero 1,48 cm.<sup>3</sup> di ossigeno disciolto in un litro; però, tenendo conto che l'acqua minerale trattata con ioduro di potassio libera già per conto suo alquanto iodio (come abbiamo visto), bisogna detrarre questa quantità, e allora si ottiene che in un litro d'acqua a 21°,5 sono disciolti cm.<sup>3</sup> 1,26 di ossigeno.

Riassumendo, i gas disciolti nell'acqua delle Bagnore (astrazione fatta dai gas inerti: azoto, ecc., che non abbiamo potuto determinare sul posto) hanno la seguente composizione:

Gas disciolti in un litro d'acqua a 21°,5.

Anidride carbonica . . . . .	cm. <sup>3</sup> 543,72
Ossigeno . . . . .	" 1,26
Ozono . . . . .	" 0,135
	cm. <sup>3</sup> 545,115

(Gas inerti non determinati).

*Analisi del gas che gorgoglia attraverso l'acqua.* — Questa analisi fu eseguita sul posto, impiegando la buretta di Bunte riempita di acqua satura del gas e posta in comunicazione con la campana che, come è stato detto in principio, era capovolta su l'acqua per la raccolta dei gas. Per il resto, si seguì il metodo solito; si trovò che, su 100 cm.<sup>3</sup> di gas naturale, vi sono:

Anidride carbonica . . . . .	cm. <sup>3</sup> 93,45
Ossigeno più ozono . . . . .	" 0,15
Residuo inassorbibile. . . . .	" 6,40
	cm. <sup>3</sup> 100,00

Tenendo poi conto del risultato della titolazione dell'ozono eseguita sul residuo, si trova che 100 cm.<sup>3</sup> di gas naturale contengono 0,00064 cm.<sup>3</sup> di

<sup>(1)</sup> Berl. Ber. 21, pag. 2848 (1888).

ozono; quindi se ne ricava che un litro del gas naturale suddetto è così composto:

Anidride carbonica . . . . .	cm. <sup>3</sup>	934,5000
Ossigeno . . . . .	"	1,4936
Ozono . . . . .	"	0,0064
Residuo inassorbibile . . . . .	"	64,0000
	cm. <sup>3</sup>	<u>1000,0000</u>

Per quanto concerne poi la composizione del residuo inassorbibile, ne abbiamo raccolto sul posto circa 4 litri, riserbando di farne l'analisi, qualitativa ed eventualmente quantitativa, che speriamo di pubblicare quanto prima.

*Ricerche accessorie.* — Queste si riferiscono alle altre tre sorgenti, citate al principio di questa Nota, che scaturiscono a non molta distanza dal casotto dell'Acqua Forte, ma che però, non essendo state sfruttate, formano attualmente delle pozze d'acqua nelle quali si osserva un forte sviluppo gassoso. L'acqua di tali pozze ha, come l'Acqua Forte, in grado notevole l'odore d'ozono (la presenza di questo gas è stata svelata anche da cartine ozonoscopiche sospese a breve distanza dal pelo dell'acqua), e anche qui si osserva il deposito di idrato ferrico; il gas anche ad un esame superficiale si rivela costituito in gran parte da anidride carbonica, sebbene da una delle pozze si sviluppi pure, in quantità minime, idrogeno solforato. Non parrebbe quindi escluso il caso che tutte queste sorgenti avessero una origine unica. La temperatura dell'acqua in tali pozze si aggira intorno ai 16° (temperatura esterna 12°).

*Esperienze di dispersione.* — Queste esperienze, eseguite col contaioni di Ebert, sono riportate in un altro lavoro <sup>(1)</sup>, insieme con altre misure di radioattività e dispersione atmosferica; qui rammentiamo che le osservazioni fatte dentro al casotto in cui scaturisce l'acqua forniscono il numero di 1838 ioni per cm.<sup>3</sup> (mantenutosi anche in esperienze fatte in giorni diversi), mentre nei dintorni non si avevano numeri che raggiungessero i 1000 ioni per cm.<sup>3</sup>; ci siamo in quel lavoro astenuti da ogni considerazione, riserbando di farlo in questo.

Essendo l'acqua completamente inattiva dal punto di vista della radioattività, tale dispersione relativamente grande non si può spiegare, almeno a nostro avviso, che in due modi:

a) rammentando che nell'aria ambiente è contenuto ozono, come hanno mostrato le ricerche precedentemente esposte;

b) tenendo conto che attraverso l'acqua gorgoglia una grande quantità di gas, la quale, spandendosi poi nell'ambiente, potrebbe far aumentare, per gli ioni provenienti dal gorgogliamento, la dispersione.

<sup>(1)</sup> Rendiconti Acc. Lincei, vol. 21, pag. 475 (1912).



La prima spiegazione non è però accettabile se non supponendo che l'ozono vada formandosi nell'ambiente stesso. Infatti, se da una parte Conrad e Topolansky <sup>(1)</sup>, hanno osservato che la dispersione atmosferica è tanto maggiore quanto più alto è il contenuto in ozono (per identificare questo, si basavano però esclusivamente sulla reazione con ioduro di potassio e salda di amido la quale, come è noto, può esser data da altri gas): e se Guggenheimer <sup>(2)</sup> ha constatato che nella formazione di ozono dal fosforo si ha aumento di dispersione (e precisamente tanto maggiore, quanto più le condizioni sono favorevoli alla produzione di ozono), abbiamo, d'altra parte, il lavoro di Harms <sup>(3)</sup> (al quale, del resto, anche Guggenheimer si riporta), nel quale viene citato il fatto che l'ozono già preparato non conduce gran che meglio di altri gas <sup>(4)</sup>, e l'emissione di ioni viene attribuita alla formazione e alla scomposizione dell'ozono per la comparsa di molecole uniatomiche di ossigeno <sup>(5)</sup>. Ora, siccome lavori posteriori — quali quello di de Broglie e Brizard <sup>(6)</sup> — hanno mostrato che nella distruzione dell'ozono non si ha affatto ionizzazione, risulta che, nel nostro caso, riguardando come causa di maggior dispersione l'ozono, bisognerebbe ammettere che l'ozono stesso si formasse nell'ambiente medesimo: il che però è assai improbabile <sup>(7)</sup>.

<sup>(1)</sup> Phys. Zeitschr. 5, pag. 749 (1904).

<sup>(2)</sup> Phys. Zeitschr. 5, pag. 397 (1904).

<sup>(3)</sup> Phys. Zeitschr. 5, pag. 93 (1904).

<sup>(4)</sup> Anche noi abbiamo voluto fare alcune esperienze in proposito, usando il contatore di Ebert (questo per metterci in condizioni analoghe a quelle in cui si era sperimentato nel casotto dell'acqua); abbiamo fatto le osservazioni in Laboratorio, prima semplicemente coll'aria ambiente, poi facendo aspirare, insieme con l'aria, ozono, sia secco sia umido, il quale effluiva da un pallone connesso ad un tubo livellatore. In nessun caso si ebbero differenze sensibili nella dispersione.

<sup>(5)</sup> È da notare a questo punto che, tra gli altri, Schaum (Phys. Zeitschr. 6, pag. 73 (an. 1905) e più specialmente Richarz (ibid., pag. 1) hanno sostenuto la formazione di ioni dall'ozono, basandosi principalmente sull'annerimento di lastre fotografiche da essi ottenuto mediante l'ozono (anzi Richarz sostiene che occorre adoperare ozono umido, ed è per questo che nelle esperienze da noi esposte ultimamente in nota abbiamo voluto sperimentare sia con ozono secco, sia con ozono umido). Come però bene osservava Guggenheimer, anche l'acqua ossigenata agisce sulle lastre, pur essendo completamente inerte elettricamente.

<sup>(6)</sup> Le Radium 7, pag. 164 (1910).

<sup>(7)</sup> A scanso di equivoci facciamo osservare che Becker (Ann. d. Physik [4], 36 (1911) pag. 209) ha potuto, in particolari condizioni, ottenere per mezzo dell'ozono ioni lentamente migranti (grossi ioni); è opportuno però rilevare che se tali ioni hanno grandissima importanza in riguardo alla natura degli agenti ionizzanti (giacchè tali ioni costituiscono il 98% della ionizzazione totale), prendono d'altro canto una parte assai piccola alla conducibilità atmosferica (circa  $\frac{1}{60}$  di quella degli ioni piccoli) e quindi poco possono influire sulla conducibilità stessa (Vedere Gockel, *Die Luftelektrizität*, Leipzig, 1908).

Appare quindi più plausibile la seconda ipotesi da noi formulata, tanto più che durante le misure di dispersione era aperto il bottino nel quale scaturisce l'acqua; è abbastanza nota del resto la ionizzazione dei gas per gorgogliamento, perchè occorra qui insistervi.

*Esperienze con acqua ozonizzata artificialmente.* — In appendice alle ricerche eseguite sul posto, non ci è parso inopportuno di eseguire alcune esperienze in laboratorio su acqua ozonizzata artificialmente, e ciò allo scopo di indagare:

a) quale era il limite approssimativo al quale si percepiva ancora l'odore d'ozono nell'acqua;

b) a quale concentrazione l'ozono disciolto dà ancora, nell'acqua, una reazione evidente coll'ioduro di potassio e salda d'amido.

Vedremo poi le conclusioni che si possono trarre da queste esperienze.

Per fare tali ricerche, abbiamo scelto, come metodo di preparazione dell'ozono, quello per via chimica indicato da Malaquin<sup>(1)</sup>, vale a dire partendo da persolfato ammonico ed acido nitrico; con questo metodo si ottiene facilmente e rapidamente un gas che contiene notevoli quantità d'ozono. Il gas che si sviluppava veniva fatto passare attraverso un tubo a dieci bolle contenente soluzione concentrata di idrato potassico, e veniva raccolto per spostamento d'acqua in un pallone — della capacità di circa un litro — a due robinetti; facendo poi entrare, in maggiore o minore quantità, acqua distillata nel pallone, facendovela soggiornare più o meno a lungo, e diluendo il gas con aria, si poteva far variare entro limiti abbastanza larghi la quantità di ozono che veniva disciolta dall'acqua.

Abbiamo così potuto eseguire una serie di sette esperienze, che verranno riportate più sotto; il modo di operare era il seguente:

Introdotta l'acqua distillata nel pallone, si chiudevano i robinetti di questo, si agitava energicamente e prolungatamente e poi si lasciava a sè per alcun tempo; dopo di che si prelevavano (aprendo il robinetto superiore del pallone e facendo scolare l'acqua ozonizzata dall'inferiore) due campioni: uno di circa 80 cm<sup>3</sup>, che veniva raccolto in un bicchiere e del quale veniva subito sentito l'odore; l'altro, di circa 300 cm<sup>3</sup>, si raccoglieva in una boccia a tappo smerigliato contenente un po' di soluzione neutra di ioduro di potassio; subito dopo si chiudeva la boccia, si agitava ripetutamente e si lasciava a sè per circa mezz'ora. Trascorso questo tempo, si acidificava il contenuto della bottiglia con acido solforico e, dopo aggiunta di salda d'amido, si titolava con iposolfito  $\frac{N}{100}$  l'iodio messo in libertà; siccome si teneva conto dei cm<sup>3</sup> di altri liquidi aggiunti, si poteva poi, misurando il volume

(<sup>1</sup>) Chem. Centralblatt, 1911, I, pag. 1574.

finale della soluzione, dedurre il volume dell'acqua ozonizzata prelevata per la titolazione, e, da questo, quello dell'ozono disciolto in un litro d'acqua.

Riportiamo qui i risultati delle nostre osservazioni:

- I. Alla concentrazione di 0.68 cm<sup>3</sup> di ozono per litro d'acqua, si ha odore forte.
- II. Alla concentrazione di 0.54 cm<sup>3</sup> di ozono per litro d'acqua, si ha odore forte, ma un po' meno intenso.
- III. Alla concentrazione di 0.49 cm<sup>3</sup> di ozono per litro d'acqua, si ha odore ancora forte (meno del precedente).
- IV. Alla concentrazione di 0.25 cm<sup>3</sup> di ozono per litro d'acqua, si ha odore abbastanza forte.
- V. Alla concentrazione di 0.19 cm<sup>3</sup> di ozono per litro d'acqua, si ha odore ancora discretamente forte.
- VI. Alla concentrazione di 0.10 cm<sup>3</sup> di ozono per litro d'acqua, si ha odore nettamente apprezzabile.
- VII. Alla concentrazione di 0.037 cm<sup>3</sup> di ozono per litro d'acqua, si ha odore ancora sensibile, ma che svanisce subito.

Come risulta da questi dati, l'odore d'ozono nell'acqua si sente ancora ad una concentrazione di 0.037 cm<sup>3</sup> d'ozono per litro d'acqua.

Quanto poi al limite della sensibilità della reazione coll'ioduro rispetto all'ozono disciolto nell'acqua, abbiamo fatto qualche esperienza diluendo acqua a contenuto noto in ozono; ne è risultato che si ha reazione netta (colorazione debolmente azzurra) alla concentrazione di 0.02 cm<sup>3</sup> d'ozono per litro d'acqua.

Unendo questo risultato all'altro, se ne trae che le due reazioni vanno all'incirca di pari passo, vale a dire che si ha reazione quando si sente l'odore, e viceversa; tanto più questo appare ammissibile quando si pensi che nelle esperienze sopra elencate non abbiamo voluto procedere troppo oltre nella diluizione per non rendere troppo soggettive le esperienze stesse.

Conseguenza di ciò è anche il fatto che debbono ritenersi erronee o esagerate le affermazioni fatte, da alcuni autori, sulla presenza dell'ozono in forti quantità in alcune acque minerali italiane, giacchè tali acque non mostrano il minimo odore d'ozono.

Rispetto ai numeri più sopra riportati, vogliamo poi far osservare che le concentrazioni in ozono da noi riscontrate non debbono sembrare esagerate, e questo diciamo perchè si hanno dati assai oscillanti sulla solubilità dello ozono nell'acqua.

Così mentre Schönhein e Berthelot <sup>(1)</sup> lo ritengono insolubile in acqua, Carius <sup>(2)</sup> dà il coefficiente d'assorbimento 0,635 (a 1°), Schöne <sup>(3)</sup> 0,366

<sup>(1)</sup> Ann. chim. phys. (5), 21, 180 (1880).

<sup>(2)</sup> Berl. Ber. 5, 520 (1872).

<sup>(3)</sup> Berl. Ber. 6, 1224 (1873).

(a 18°.2), Mailfert<sup>(1)</sup> 0,64 (a 0°), Ladenburg<sup>(2)</sup> 0,01, Moufang<sup>(3)</sup> 0,0047 (a 2°); però secondo un recentissimo lavoro di V. Rothmund<sup>(4)</sup> tale coefficiente ammonta, per l'acqua a 0°, a 0,494; come anche Rothmund ha messo in evidenza la discordanza nei dati sopra riportati dipende principalmente dal fatto che, presso al limite di saturazione, l'acqua scompone rapidamente l'ozono.

Geologia. — *Le isole maltesi. Cenni geologici.* Nota del Socio C. DE STEFANI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Presenza dell'elio nei berilli.* Memoria del Corrisp. A. PIUTTI.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.

Matematica. — *Sopra l'esistenza di alcuni sistemi equinormali-ortogonali.* Nota del dott. L. AMOROSO, presentata dal Corrispondente V. REINA.

Sia  $S$  un'area rettangolare del piano  $x, y$ , precisamente l'area

$$0 \leq x \leq a \quad 0 \leq y \leq b,$$

e diciamo  $\Gamma_2$  l'insieme delle funzioni di  $x, y$  integrabili superficialmente entro  $S$ , in senso di Lebesgue, insieme coi loro quadrati e coi loro prodotti due a due;  $\Gamma'_2$  l'insieme (contenuto in  $\Gamma_2$ ) delle funzioni di  $x, y$  integrabili parzialmente rispetto ad  $x$ , insieme coi loro quadrati, in senso di Lebesgue, nell'intervallo  $0a$  qualunque sia  $y$  nell'intervallo  $0b$ , e parzialmente rispetto ad  $y$ , insieme coi loro quadrati, in senso di Lebesgue, nell'intervallo  $0b$ , qualunque sia  $x$  nell'intervallo  $0a$ ; infine diciamo  $\Gamma''_2$  l'insieme (contenuto in  $\Gamma'_2$ ) delle funzioni di  $x, y$  continue e limitate entro  $S$ , colle derivate prime continue e limitate e le derivate seconde appartenenti a  $\Gamma'_2$ .

(<sup>1</sup>) Comptes Rendus 119, 951 (1894).

(<sup>2</sup>) Berl. Ber. 31, 2510 (1898).

(<sup>3</sup>) Centralblatt. 1911 II, pag. 1674.

(<sup>4</sup>) Nernst-Festschrift, (Knapp, Halle a. d. S. 1912), pag. 391.