

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

RENDICONTI

[DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

~~~~~  
*Seduta del 15 dicembre 1912.*

P. BLASERNA Presidente

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Chimica.** — *Sulla 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. (1).

*Considerazioni sull'eventuale origine dell'ozono nel gas e nell'acqua delle Bagnore.* — Il fatto notevolissimo, e (per quanto a noi consta) per la prima volta accertato, della presenza dell'ozono in un'acqua minerale, merita alcune considerazioni intese a formulare una ipotesi sul modo di formazione dell'ozono nel nostro caso; non crediamo quindi inopportuno il passare brevemente in rassegna i fenomeni e le reazioni che possono dar luogo a produzione d'ozono, per discutere se qualcuno di essi possa adattarsi al caso nostro.

Al punto attuale delle nostre conoscenze si ha formazione d'ozono nei casi seguenti:

1. Mediante le scariche elettriche oscure: metodo, questo, di preparazione dell'ozono, così noto, che è inutile di insistervi.

2. Per via pirogenica: a questo proposito abbiamo in primo luogo il lavoro di Troost e Hautefeuille (2), i quali per semplice riscaldamento dello

(1) V. questi Rendiconti, pag. 740.

(2) Comptes Rendus, 84, pag. 946 (1877).

ossigeno a 1300°-1400° poterono constatare la trasformazione dell'ossigeno in ozono; inoltre Fischer e Braehmer<sup>(1)</sup> hanno trovato che si forma ozono in tutti i processi di combustione; infine Brunck<sup>(2)</sup>, riscaldando vari perossidi alla loro temperatura di scomposizione, ottenne (per alcuni in atmosfera inerte, per altri in corrente di ossigeno) ozono in quantità più o meno grande.

3. Mediante raggi catodici e raggi ultravioletti<sup>(3)</sup>.
4. Per azione delle sostanze radioattive<sup>(4)</sup>.
5. Nell'elettrolisi di alcuni acidi e loro sali<sup>(5)</sup>.
6. Nella lenta ossidazione del fosforo all'aria umida.
7. Per azione del fluoro sull'acqua<sup>(6)</sup>.
8. Per azione dell'acido solforico concentrato:
  - a) sul perossido di argento (Schönbein);
  - b) sull'acqua ossigenata e suoi sali<sup>(7)</sup>;
  - c) sull'acido persolforico e suoi sali<sup>(7)</sup>;
  - d) sull'acido percarbonico e suoi sali<sup>(7)</sup>;
  - e) sui permanganati<sup>(7)</sup>.

9. Il succo di alcuni funghi può trasformare l'ossigeno in ozono (Schönbein); ciò fu confermato da Phipson<sup>(8)</sup> il quale trovò anche che per azione dell'ossigeno sui succhi azotati di piante può aversi formazione di ozono.

10) Il platino, i fermenti e diverse sostanze animali e vegetali producono ozono dall'acqua ossigenata (Schönbein)<sup>(9)</sup>.

Come risulta dal rapido sguardo così dato ai modi di formazione dello ozono (naturalmente, noi abbiamo cercato di citare soltanto i processi sui quali ci pareva non potesse esistere dubbio), assai pochi sono quelli che possono, nel nostro caso, essere presi in considerazione, tanto più che l'acqua è completamente radioinattiva: si può soltanto supporre:

1) che l'ozono siasi formato nel gas per via pirogenica dall'ossigeno in esso contenuto: ma questa ipotesi è così arrischiata che ci contenteremo di accennarla;

2) che nell'acqua sia contenuta qualcuna di quelle sostanze che secondo Schönbein e Phipson (v. processo 9), possono trasformare l'ossigeno in ozono.

(1) Berl. Ber., 39, pag. 940 (1906).

(2) Berl. Ber., 26, pag. 1790, e Zeitschr. f. anorg. Ch. 10, pag. 222 (1895).

(3) Berl. Ber., 38, pag. 2633 (1905), (Fischer e Braehmer)

(4) R. Nasini e M. G. Levi, Gazz. chim. ital., 38, parte II, pag. 615 (1908).

(5) Fischer u. Massenez, Zeitschr. f. anorg. Ch., 52, pp. 202, 229 (1907).

(6) Moissan, Comptes Rendus, 129, pag. 570 (1899).

(7) Arnold e Mentzel (Berl. Ber., 35, pag. 2902 [1902]) hanno sottoposto al controllo della reazione colla tetrametilbase tutti questi modi di formazione dell'ozono, e noi quindi rimandiamo al loro lavoro per i dettagli.

(8) Comptes Rendus, 43, pag. 864.

(9) Per più dettagliate notizie sulla letteratura dell'ozono rimandiamo all'ultima edizione del trattato Gmelin-Kraut, vol. I, 1, pag. 28.

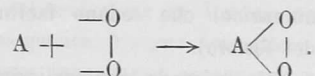
Un'altra ipotesi che pure si può avanzare è quella relativa al modo di formazione  $10$ ; noi infatti sappiamo che in moltissime autossidazioni si ha formazione d'acqua ossigenata: questa poi, per azione di speciali sostanze, potrebbe fornire ozono.

Sulle autossidazioni in genere si è andata formando una letteratura abbastanza vasta, e sono state formulate diverse teorie per ispiegare i fenomeni connessi a detti processi. Tuttavia le nuove teorie delle autossidazioni riposano sull'ipotesi di Traube, secondo la quale l'ossigeno viene assunto come molecola, e questo provano anche le ricerche eseguite sulla cinetica delle autossidazioni.

L'assunzione di ossigeno molecolare porta poi alla formazione di composti perossidati che contengono l'ossigeno legato molecolarmente (molossidi), dai quali può venir fornita acqua ossigenata ed anche ozono.

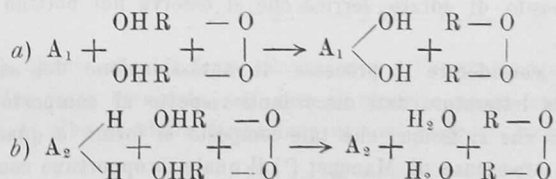
Vengono generalmente distinti due tipi di autossidazione <sup>(1)</sup>:

1) Processi di autossidazione diretta, nei quali i corpi che agiscono si combinano direttamente coll'ossigeno molecolare fornendo molossidi:



In tal modo si comportano alcuni metalli (rubidio, sodio, potassio, piombo, ecc.), l'idrogeno allo stato atomico, alcune combinazioni metallorganiche facilmente scindibili, lo zolfo, il solfuro sodico, il fosforo, l'ossigeno atomico, l'ossido d'azoto, nonché molti composti organici.

2) Processi di autossidazione indiretta: i corpi agenti nell'autossidazione possono, senza combinarsi direttamente coll'ossigeno molecolare, funzionare da « pseudo-autossidatori », cioè predisporre un secondo corpo in modo che esso funzioni da « autossidatore secondario o indiretto »:



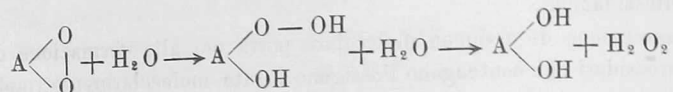
A queste categorie di autossidazione indiretta, nelle quali il processo di trasformazione si compie in generale più rapidamente che non nelle autossidazioni dirette, appartengono quelle presentate da alcuni metalli (rame, ecc.), e soprattutto dalle combinazioni metalliche non sature (nel senso che tendono

<sup>(1)</sup> Vedere Engler e Weissberg, *Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation*, Braunschweig 1904, al quale lavoro rimandiamo per i dettagli.

a saturarsi con altri atomi o complessi atomici), le quali possiedono la proprietà di funzionare da pseudo-autossidatori dando facilmente origine ad autossidatori secondari; così si possono citare i sali cobaltosi, ferrosi, rameosi, nichelosi, cromosi, manganosi, cerosi, ecc.; infine vi è tutta una serie di pseudo-autossidatori organici.

Rammentiamo anche che nei processi di autossidazione può formarsi acqua ossigenata, sia direttamente sia indirettamente, e in particolare:

1) Allorchè un perossido formatosi mediante autossidazione diretta può idrolizzarsi con l'acqua e dar luogo a formazione di acqua ossigenata



2) Quando l'ossigeno molecolare può venir assunto da idrogeno attivo (in stato nascente, ecc., oppure fornito da uno pseudo-autossidatore).

Infine nelle autossidazioni si può avere formazione di ozono allorchè l'ossigeno atomico può venir ossidato dall'ossigeno molecolare; questo avviene quando si formano combinazioni che cedano facilmente ossigeno atomico (p. es.: autossidazione del fosforo).

Abbiamo voluto, sia pure in modo sommariissimo, accennare alle autossidazioni e ai fenomeni che le accompagnano, per il fatto che nell'Acqua Forte va compendosi continuamente un'autossidazione; tale acqua, ricca in anidride carbonica, contiene infatti anche piccole quantità di sali ferrosi (con tutta probabilità bicarbonato ferroso), e precisamente (secondo i risultati di varie prove fatte sul posto acidificando l'acqua e titolando a freddo con permanganato  $\frac{N}{100}$ ) gr. 0.001565 Fe per litro, corrispondenti a circa gr. 0.005 di bicarbonato ferroso. Il bicarbonato ferroso va poi man mano ossidandosi a spese dell'ossigeno disciolto nell'acqua, dando luogo, come prodotto finale, all'abbondante deposito di idrato ferrico che si osserva nel bottino in cui scaturisce l'acqua.

Prendendo a considerare il processo di autossidazione dei sali ferrosi, troviamo nella letteratura dati discordanti rispetto al composto superossidato intermedio che si forma; che tale composto si formi, è quasi fuori di dubbio dopo le esperienze di Manchot <sup>(1)</sup> il quale in opportune condizioni poté constatare anche quantitativamente la trasformazione dell'acido arsenioso in arsenico (Manchot operava in soluzione fortemente alcalina e con grande eccesso di acido arsenioso) <sup>(2)</sup>: ammesso questo, resta ancora da spiegare di

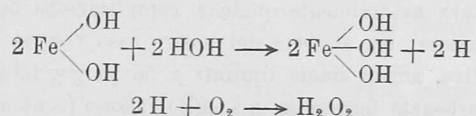
<sup>(1)</sup> Zeitschr. G. anorg. Ch. 27, pagg. 404 e 420.

<sup>(2)</sup> Facciamo rilevare come queste condizioni siano assai diverse, specie per le concentrazioni, da quelle in cui noi ci siamo messi per titolare l'ozono disciolto nell'acqua.

quale natura sia il composto perossidato che si forma; infatti in questo caso, come del resto in generale per le autossidazioni indirette, il processo decorre molto rapidamente rendendo così assai difficile lo studio delle fasi intermedie del fenomeno.

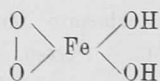
Lasciando da parte il composto  $\text{Fe O}_2$  di Manchot, ritenuto da Meyer<sup>(1)</sup> assai poco probabile, altre supposizioni si possono fare che non contraddicono ai risultati sperimentali, come già ebbe a rilevare Just<sup>(2)</sup> nel suo studio sulla autossidazione del bicarbonato ferroso; in particolare si può ammettere:

1) Che l'azione riducente dell'idrato ferroso (componente idrolitico non saturo) formi atomi d'idrogeno i quali siano capaci di aggiungere l'ossigeno molecolare formando acqua ossigenata:

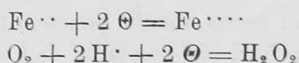


Siccome però nell'autossidazione in discorso non si è potuta riscontrare formazione di acqua ossigenata, bisogna ammettere (e questo vale anche per quanto segue) che l'azione secondaria, consistente nella cessione di ossigeno attivo, sia molto più rapida di quanto non lo sia il processo principale della formazione di acqua ossigenata.

2) Che si formi un molossido:

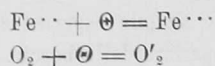


3) Che si formino, come prodotti intermedi, ferro tetravalente e acqua ossigenata:



In questo caso il ferro tetravalente e l'acqua ossigenata reagiscono poi con altro ferro bivalente, per dare il prodotto finale trivalente.

4) Che si abbia formazione di ioni ossigeno monovalenti:



Nel qual caso si avrebbe formazione del composto  $\text{HO}_2$  studiato da Calvert<sup>(3)</sup>, giacchè questo fornisce appunto ioni  $\text{O}'_2$ .

<sup>(1)</sup> J. f. prakt. Chem. [2] 72, 278; Centralblatt, 1905, II, pag. 1217.

<sup>(2)</sup> Zeitschr. f. phys. Ch. 63, pag. 385 (1908).

<sup>(3)</sup> Zeitschr. f. phys. Ch. 38, 513 (1902).

Da ciò tuttavia appare come la formazione di acqua ossigenata sia assai probabile, benchè, ripetiamo, non sia possibile identificarla (<sup>1</sup>).

Discusso così questo punto e ammesso che si formi acqua ossigenata, resta ancora da vedere se in tale autossidazione possa formarsi ozono.

Noi abbiamo voluto provare se nell'autossidazione pura e semplice del bicarbonato ferroso si formasse ozono; e a tale scopo abbiamo usufruito del dispositivo di Just.

Il metodo seguito da questi era il seguente: far gorgogliare attraverso alla soluzione del bicarbonato ferroso un miscuglio gassoso composto di anidride carbonica, azoto e ossigeno, dei quali venivano opportunamente variate le percentuali a lo scopo di ottenere le costanti corrispondenti alla partecipazione del sale ferroso, dell'anidride carbonica e dell'ossigeno alla reazione.

Questo portava naturalmente qualche complicazione nella preparazione del miscuglio gassoso; ma siccome nel nostro caso non si trattava di fare misure quantitative, noi ci siamo limitati a far gorgogliare attraverso alla soluzione di bicarbonato ferroso un miscuglio gassoso (contenuto in un grande gassometro) composto di anidride carbonica addizionata di una certa quantità di aria o, quando occorreva, di ossigeno.

Si fecero parecchie esperienze, che venivano protratte per lungo tempo, variando il contenuto in ossigeno del gas immesso nella soluzione; precisamente si passò da un gas che conteneva l'1% di ossigeno nella prima esperienza, ad uno contenente il 25% di ossigeno nell'ultima.

Cercammo di seguire strettamente le indicazioni di Just nella preparazione della soluzione di bicarbonato ferroso; si precipitò con carbonato sodico una soluzione di solfato ferroso, si lavò ripetutamente il precipitato di carbonato ferroso con acqua privata dell'ossigeno mediante anidride carbonica, e, dopo aver aggiunto un'ultima volta acqua, si fece gorgogliare nella soluzione anidride carbonica per lungo tempo; come è naturale, tutto questo veniva fatto in una boccia munita, presso al fondo, di tubo laterale di uscita per potere operare fuori del contatto dell'aria. Infine si decantava parte del liquido in un'altra boccia (dalla quale era stata scacciata l'aria mediante anidride carbonica) munita anch'essa di tubo d'uscita laterale, e da questo si faceva gorgogliare il gas nella soluzione. Sebbene le osservazioni di Just abbiano mostrato che la velocità della corrente gassosa ha pochissima influenza, noi cercavamo, nelle singole esperienze, di mantenere all'incirca la stessa velocità. Alla bocca superiore della boccia, dalla quale veniva ad uscire

(<sup>1</sup>) Anche nell'acqua delle Bagnore abbiamo voluto provare se fosse contenuta acqua ossigenata; fra le altre, abbiamo usufruito altresì della reazione indicata recentemente da von Sobbe (Chem. Zeitung, 35 [1911] pag. 898), cioè saggiare l'acqua con nitrato d'argento ammoniacale, reattivo che (come noi stessi abbiamo potuto constatare) non dà reazione coll'ozono: il risultato fu però completamente negativo.

il gas, si ponevano le cartine ozonoscopiche; queste però non diedero mai indizio di ozono.

Dopo tale risultato non resta che ammettere un'azione concomitante di altre sostanze, e a questo riguardo si possono emettere due ipotesi:

1) che nell'acqua sia contenuta qualcuna di quelle sostanze le quali, secondo Schönbein, possono produrre ozono dall'acqua ossigenata;

2) che nell'acqua stessa siano contenuti speciali micro organismi i quali possano operare la formazione di ossigeno atomico che poi potrebbe ossidarsi e produrre ozono.

L'ultima ipotesi che noi abbiamo formulato è, forse, la più probabile, e crediamo quindi opportuno di farla seguire da brevi considerazioni.

Dobbiamo ricordare anzitutto che in uno dei suoi lavori (1) il professor G. Gasperini, direttore dell'Ufficio d'Igiene del Comune di Firenze, riferisce le osservazioni da lui fatte sulle acque del Monte Amiata in riguardo alla deposizione di idrato ferrico.

Egli ha trovato che quasi tutti i depositi ocracei lasciati da tali acque sono dovuti al lavoro di microfiti, i quali debbono essere dotati di uno straordinario potere ossidante, poichè anche da acque, nelle quali il ferro è introvabile chimicamente, si osserva la formazione di idrato ferrico dovuto alle specie ferrigene succitate. È naturale però che in tali acque, anche se l'ozono potesse originarsi dal lavoro dei microfiti, esso potrebbe essere prodotto, data la quantità di ferro estremamente esigua in esse acque contenuta, in proporzioni così piccole da sfuggire ad ogni indagine.

Abbiamo però citato in principio di questo lavoro l'acqua dei Bagnoli come quella che per prima attrasse la nostra attenzione per il suo odore caratteristico d'ozono; ora l'acqua dei Bagnoli altro non ha a comune con quella delle Bagnore se non di contenere pure essa una piccola quantità di bicarbonato ferroso, il quale facilmente dà idrato ferrico: del resto si tratta di acque diversissime anche per la loro origine, una venendo dalle trachiti, l'altra, certo, da terreni calcari; una essendo fortemente radioattiva, l'altra inattiva.

Dobbiamo aggiungere che non potremmo assicurare che l'acqua dei Bagnoli abbia sempre l'odore di ozono: parrebbe anzi di no, perchè nell'analisi fatta da uno di noi insieme con R. Salvadori si dice che l'acqua è inodora. Le persone del paese dicono che « qualche volta ha odore di ferro ». L'acqua delle Bagnore invece è stata sempre conosciuta per il suo odore; a taluni sembrava « odore di zolfo », ad altri « odore di ferro ». È innegabile che talora il ferro manda odore assai simile a quello dell'ozono o, per meglio dire, di tracce di ozono.

(1) L'Idrologia, la Climatologia, ecc., vol. 22, pag. 598 (1911).



Il prof. Gasperini, avendo più volte esaminato l'acqua dei Bagnoli, ha riscontrato fra i depositi ocracei le specie ferrigene; e poichè il contenuto in ferro di tale acqua è assai superiore a quello delle comuni acque sorgive succitate, sarebbe naturale (ove si considerino i microfiti come possibili cooperatori alla formazione d'ozono) che essa mostrasse in grado relativamente elevato l'odore d'ozono.

Anche per il deposito dell'Acqua delle Bagnore ci siamo rivolti alla gentilezza del prof. Gasperini, il quale cortesemente ne ha esaminato un campione; benchè il risultato non sia stato del tutto positivo per il deposito dell'acqua delle Bagnore, pure non si può escludere l'azione dei microfiti nella formazione dell'idrato ferrico, tanto più che i microfiti stessi possono non comparire alla superficie in determinati periodi o trovarvisi in quantità insignificante; di più essi possono esistere nelle acque a profondità e in condizioni idrodinamiche tali da restare nascosti; è anche da notarsi che il campione inviato non era di recentissima formazione.

Da questo parrebbe dunque non improbabile che il deposito di idrato ferrico potesse essere dovuto all'azione dei microfiti, e che questi, dato il loro eccezionale potere ossidante, possano favorire la produzione d'ozono.

Poichè tuttavia tali specie ferrigene non si possono coltivare in laboratorio, resta chiusa per ora la via a ricerche sistematiche salvo a quelle che si possono fare, e che ci proponiamo di fare, sul posto; l'ipotesi quindi da noi ultimamente formulata, non resta che la più probabile, secondo noi, tra quelle che abbiamo enunciate nel corso di questo lavoro, inquantochè mancano ancora argomenti decisivi.

La questione non è dunque risolta; abbiamo però creduto utile discutere, alla stregua del materiale sperimentale e teorico che in oggi possediamo al riguardo, le possibili cause della presenza, da noi osservata, di ozono nell'acqua, lieti se ulteriori studi potranno portare maggior luce sull'interessantissimo fenomeno. Ci proponiamo però nell'anno prossimo di eseguire uno studio sistematico sulle acque del Monte Amiata e di proseguire in Laboratorio le ricerche sulla autoossidazione del bicarbonato ferroso in diverse condizioni.

Quanto poi all'azione fisiologica dell'ozono che viene così ad essere ingerito insieme con l'acqua, non è compito nostro indagarla. Certo è questo: che i casi di miglioramento o guarigione ottenuti con quest'acqua e con quella dei Bagnoli, si contano a centinaia e centinaia; non parrebbe quindi improbabile che anche l'ozono avesse la sua parte nei benefici effetti constatati. Ricorderemo che quando si credette di aver trovato l'ozono nell'acqua di Finggi, parve questa ai medici e agli idrologi una scoperta di immensa importanza e tale che avrebbe spiegato i benefici effetti della celebre acqua.

Riepilogando:

1) viene scoperta, crediamo di potere affermare per la prima volta, la esistenza in natura di acque ozonizzate in via non transitoria, ma permanente

e normale, e così ricche di ozono da sentirsi evidentissimo l'odore di questo: è ozonizzata in modo eminente l'acqua acidula o Forte delle Bagnore (Santa Fiora nel Monte Amiata), e in grado minore quella della fonte dei Bagnoli (Arcidosso nel Monte Amiata);

2) del fatto si propone una possibile spiegazione, spiegazione basata sull'autossidazione del bicarbonato ferroso o di per sè o per opera di Beggiatoe ferrigene: ciò corrisponderebbe a un nuovo modo di produzione dell'ozono in natura: su questo argomento altri studi seguiranno;

3) si accenna alla grande importanza che nella terapeutica (e forse anche per altre applicazioni) possono avere tali acque veramente ozonizzate; importanza che potrà mettersi in evidenza e specificarsi, sia tenendo conto dell'azione medicamentosa, già empiricamente accertata, delle acque esaminate, sia istituendosi, dai medici e dagli idrologi, speciali studi sopra l'acqua delle Bagnore e sopra acque artificialmente ozonizzate.

**Meccanica** — *Sopra le vibrazioni armoniche smorzate di un corpo elastico immerso in un fluido.* Nota II di E. LAURA, presentata dal Socio C. SOMIGLIANA.

2. Sia  $W$  il potenziale elastico unitario del vibratore corrispondente allo spostamento  $u, v, w$ ;  $\Phi$  il potenziale di velocità nel fluido. L'equazione delle forze vive, per il moto del vibratore, assume allora ovviamente la forma:

$$(9) \quad \left\{ \frac{e}{2} \int_s \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)^2 + \left( \frac{\partial w}{\partial t} \right)^2 \right] dS + \int_s W dS \right\}_0^t = \\ = - e_1 \int_0^t dt \int_\sigma \frac{\partial \Phi}{\partial t} \frac{\partial \Phi}{\partial v} d\sigma,$$

dove il simbolo  $\left\{ \right\}_0^t$  indica differenza dei valori che assume la funzione in parentesi agli istanti 0 e  $t$ .

Sia:

$$\lambda_n = i k_n \quad (k_n \text{ quantità reale})$$

una radice immaginaria pura dell'equazione di frequenza. Poniamo perciò:

$$(10) \quad u = \cos k_n t u_n(x, y, z) \text{ ecc.}$$