

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCC.
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

troviamo

$$ds^2 = d\alpha^2 + 2 \cos 2\theta d\alpha d\beta + d\beta^2.$$

Ora questo è, nello spazio euclideo, l'elemento lineare sferico riferito alle immagini delle linee assintotiche di una superficie pseudosferica. Secondo che si prendono i segni superiori o gli inferiori si hanno così due superficie pseudosferiche ordinarie S, \bar{S} le quali, come subito si vede, sono legate l'una a l'altra da una trasformazione di Lie (1). Per le formole effettive che nota Σ , danno S, \bar{S} con quadrature troviamo

$$x = \int (\pm \operatorname{sen} \theta X_2 + \cos \sigma \cos \theta X_1) du + (\pm \cos \theta X_1 \cos \sigma \operatorname{sen} \theta X_2) dv,$$

e le analoghe per y, z ; i segni superiori danno la S , gli inferiori, messe \bar{X}_1, \bar{X}_2 al posto di X_1, X_2 danno la \bar{S} .

Possiamo formulare questi risultati geometricamente così:

Le due immagini di Clifford delle linee assintotiche di una superficie Σ dello spazio ellittico di curvatura assoluta costante $K > 1$, danno le immagini sferiche delle assintotiche di due superficie pseudosferiche ordinarie S, \bar{S} , legate l'una all'altra da una trasformazione di Lie. Nota Σ , bastano quadrature per trovare S, \bar{S} .

Chimica. — *Le proprietà colloidali del fluoruro di calcio.*
Nota II (2) del Socio E. PATERNÒ e di E. MAZZUCHELLI.

La facilità con cui, solo variando di poco la concentrazione, può farsi che un miscuglio in date proporzioni dia un precipitato di CaF_2 o una soluzione colloidale, ci ha dato il modo di esaminare alcuni dei fenomeni fisici che avvengono durante la formazione delle soluzioni colloidali. Comunque si ammette che le soluzioni colloidali abbiano un calore di precipitazione nullo, e questo non è uno degli ultimi argomenti per negare loro il carattere di vere soluzioni. Per vedere se questo fatto è di carattere universale e se ha tutta la portata che comunemente gli si attribuisce, si è studiata calorimetricamente la reazione: $2\text{CaCl}_2 + 2\text{KFl} = \text{CaF}_2 + 2\text{KCl} + \text{CaCl}_2$ in varie condizioni di diluizione, cioè facendo in modo che nel miscuglio definitivo si avesse un grammoatomo di fluoro in tre litri, in sei, in dodici. Nei primi due casi si ha precipitazione quasi istantanea del fluoruro, mentre nell'ultimo la soluzione resta opalina per lungo tempo. Per confrontare si fecero determinazioni analoghe coi miscugli $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{KFl}$ dove la precipitazione è pronta a tutte le concentrazioni.

(1) *Lezioni*, vol. II, § 391.

(2) V. p. 420.

Si seguirono tutte le prescrizioni date dal Berthelot nel suo *Traité de calorimétrie chimique*: così ad esempio identificando il calore specifico delle soluzioni col loro volume specifico alla temperatura dell'ambiente; e ci siamo serviti dei pesi atomici che egli assegna ai vari elementi nel suo grande trattato di termochimica, per rendere i nostri valori direttamente confrontabili coi suoi.

Per abbreviare, riportiamo semplicemente l'aumento termometrico osservato e le grandi calorie che da esso possono calcolarsi.

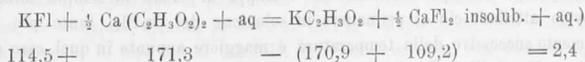
$\text{Ca} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{KFl}$ (19 gr. Fl in 6 litri)		
At dopo 20''	0°,280	Calorie sviluppate 1,680
At dopo 3',20''	0°,294	" " 1,765

Come si vede, la reazione non sviluppa subito la massima quantità di calore, ma nei minuti successivi ha luogo un altro leggero innalzamento di temperatura; è questo un indizio che sarà meglio discusso nel caso del miscuglio $\text{CaCl}_2 + \text{KFl}$: si può però osservare subito che nelle reazioni dove tutti i componenti restano sciolti (es. $\text{KOH} + \text{HCl}$) non si osserva niente di simile, e, per quanto riguarda la tecnica, è da avvertirsi che non si è fatta nessuna correzione pel raffreddamento durante quei tre minuti successivi, considerandolo come trascurabile: si è presa semplicemente la massima temperatura osservata.

$\text{Ca} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{KFl}$ (19 gr. Fl in 12 litri)		
At dopo 12''	0°,147	Calorie sviluppate 1,698
At dopo 2',40''	0°,164	" " 1,758

Le misure sono molto concordanti tra loro, chi consideri che negli ordinari lavori calorimetrici il millesimo di grado è una quantità abbastanza incerta, e autorizzano a concludere che dove il CaFl_2 si precipita completamente, la quantità di calore sviluppata è indipendente dalla diluizione.

(Qui va notato che secondo i dati del Berthelot la quantità di calore sviluppabile si calcolerebbe un pò differente, cioè:



Ecco ora i risultati pel cloruro di calcio:

$\text{Ca Cl}_2 + \text{KFl}$ (19 gr. fluoro in 3 litri)		
At dopo 40''	0°,661	Calorie sviluppate 1,930
At dopo 6',40''	0°,729	" " 2,134
$\text{Ca Cl}_2 + \text{KFl}$; (19 gr. fluoro in 6 litri).		

I.

<i>t</i> dopo 20''	0°,269	Calorie sviluppate	1,753
<i>t</i> dopo 8',20''	0°,361	" "	2,068

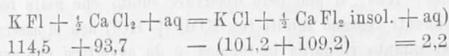
II.

<i>t</i> dopo 20''	0°,287	Calorie sviluppate	1,810
<i>t</i> dopo 6',50''	0°,368	" "	2,057

CaCl₂ + KFl; (19 gr. fluoro in 12 litri).

<i>t</i> dopo 15''	0°,160	Calorie sviluppate	1,782
<i>t</i> dopo 7',15''	0°,193	" "	1,919

Da questi dati risulta evidentissimo il fatto che nella reazione non si sviluppa subito il massimo calore che essa è capace di fornire (secondo Berthelot si calcolerebbe



ma questo sviluppo si protrae per un tempo abbastanza lungo. Anche qua non si è fatta nessuna correzione pel raffreddamento, il che ha portato seco certamente un piccolo errore; ma a voler procedere con tutto rigore non basterebbe una semplice correzione empirica facile a trovarsi: occorrerebbe operare addirittura in un calorimetro Bunsen, poichè secondo ogni apparenza lo sviluppo di calore dura per un tempo superiore a questi otto o dieci minuti a cui si può applicare con sicurezza una correzione relativa a millesimi di grado (superiore non è certo). Abbiamo dunque traseurato di fare correzioni problematiche, e ciò tanto più che anche i numeri greggi sono abbastanza eloquenti per noi. La differente quantità di calore svolta sta infatti in diretta relazione colla precipitazione o meno del CaFl₂. Nella diluizione di tre litri esso cominciò subito a precipitare, in quella di sei il liquido era inizialmente opalino e poi precipitò, in quella di dodici il liquido era e rimase opalino: corrispondentemente lo sviluppo di calore fu sempre minore. È ovvio attribuir ciò al permanere in soluzione del CaFl₂, tanto più che l'aumento successivo della temperatura è maggiore appunto in quel caso (diluizione di sei litri) dove maggiore è la variazione nell'aspetto della soluzione, mentre è minore nei casi dove essa mantenne sempre l'aspetto primitivo (tre e dodici litri). L'apparente discordanza tra le esperienze I e II (diluizione di sei litri) si traduce in una concordanza ove si consideri che in ambedue i casi lo sviluppo complessivo di calore fu identico entro i limiti di precisione delle misure (che furon fatte ambedue in ambienti a 13°-14°), e che, per ciò che riguarda la differenza nelle calorie iniziali, è anche troppo

facile, in un caso come quello dove lo stato colloidale del CaFl_2 è così labile da distruggersi, con precipitazione, entro pochi minuti, una volta o l'altra, per un eccesso locale di KFl ad es., una parte del CaFl_2 non assuma neppure temporaneamente questo stato.

Per maggiore conferma delle precedenti deduzioni, si è anche provato a diluire al doppio volume un miscuglio, preparato poche ore prima, di $\text{CaCl}_2 + \text{KFl}$, alla concentrazione di 19 gr. di fluoro in 6 litri. In questa diluizione il CaFl_2 , come già si è accennato, mantiene il suo stato iniziale (di precipitato, in questo caso), mentre il sistema delli elettroliti disciolti evidentemente subirà subito quel qualunque spostamento dell'equilibrio che è determinato dalla variazione della concentrazione. Se dunque il minor calore, sviluppato nella reazione alla diluizione di 12 litri in confronto a quella di 6, era dovuto al differente stato del CaFl_2 , non dovrà aversi, nel diluire la soluzione più concentrata, alcun effetto termico; se era dovuto a un differente equilibrio elettrolitico dovrà aversi una variazione termica che compensi il maggior calore sviluppato precedentemente, dovrà aversi cioè un raffreddamento. Si ebbe invece un riscaldamento di $0^{\circ}005$, corrispondente a uno sviluppo di 0,062 Caloria. Sebbene una variazione di $0^{\circ}005$ sia assai piccola, pure quando essa ha luogo in senso opposto a quello che si sarebbe previsto se non fossero state esatte le conclusioni precedenti, acquista un significato abbastanza eloquente.

Come conclusione di queste esperienze bisogna ammettere che nella precipitazione dei colloidi può svilupparsi calore, almeno nel caso in cui questa è accompagnata da coagulazione, ossia dal passaggio del colloidale dalla forma di idrosolo, solubile e disciolto, a quella di idrogelo, insolubile. Beninteso che queste esperienze non risolvono ancora la questione se la semplice precipitazione (passaggio da idrosolo sciolto a idrosolo solido) possa anch'essa essere accompagnata da fenomeni termici. Forse no, a giudicarne dalle esperienze di Thomsen, e il calore svolto nel nostro caso sarebbe dovuto al cambiamento di stato del precipitato. Ma è già un risultato interessante aver mostrato la eccessiva restrizione delle vecchie asserzioni.

Veramente, prima di dare una importanza definitiva alle esperienze fatte, si potrebbe considerare la possibilità che nei primi momenti della mescolanza, in soluzione diluita, là dove il CaFl_2 non precipita, esso esista temporaneamente in una forma solubile, non come colloide, ma, come un qualunque altro elettrolito, dissociato nelli joni Ca^{++} e Fl , e allora si comprenderebbe agevolmente come la presenza di una certa quantità di joni Fl possa rendere incompleta la reazione:



che per lo più, a causa della quasi perfetta insolubilità del CaFl_2 , decorre

del tutto da sinistra a destra; poi, man mano che, insolubilizzandosi il CaFl_2 , gli joni Fl si eliminassero, la reazione si compirebbe, dando luogo allo sviluppo successivo di calore. E realmette l'ammissione di una forma solubile per un fluoruro che passi ordinariamente per insolubile non ha in sè nulla d'inverosimile, ma per poterla mettere d'accordo coi fatti osservati bisognerebbe che, nelle soluzioni che restano permanentemente opaline e che hanno un calore di formazione minore delle altre, bisognerebbe dico che in queste soluzioni li joni del fluoruro di calcio restassero permanentemente, « una semplice misura di conducibilità basterebbe allora a rivelarceli.

Perciò si determinò le conducibilità elettriche del miscuglio $\text{CaCl}_2 + \text{KFl}$ in diluizioni tali che un gr. atomo di fluoro occupasse il volume di 4, 8, 16 ecc... 128 litri. Fu scelto questo rapporto fra i due sali perchè è tra quelli che più facilmente danno soluzioni opaline, e tutte le varie diluizioni furono preparate con un doppio metodo, cioè da una parte per diluizione metodica di miscugli preparati in soluzione più concentrata, dall'altra preparando direttamente il miscuglio da soluzioni separate, e convenientemente diluite, di CaCl_2 e KFl .

Si è visto che può giungersi così ad apparenze differentissime, e se ciò fosse dovuto, sia pure in parte, a differente jonizzazione, dovrebbe aversene una fortissima influenza sulla conducibilità.

In pratica si procedette così: preparata una soluzione $\frac{N}{2}$ di KFl (una gr. molecola in due litri) e una $\frac{N}{1}$ di CaCl_2 (pure una gr. molecola in due litri) se ne mescolavano volumi uguali nel bicchierino per la misura delle resistenze elettrolitiche: si facevano le osservazioni relative, e poi si diluiva secondo le potenze del due col solito sistema della coppia di pipette, avendosi così le diluizioni (riferite all'atomo di fluoro) $v=4$ (iniziale), 8, 16... 128. Poi diluito al doppio, con altre pipette di maggiore capacità, il resto delle soluzioni $\frac{N}{2}$ di KFl e $\frac{N}{1}$ di CaCl_2 (riducendole così rispettivamente $\frac{N}{4}$ e $\frac{N}{2}$) se ne mescolavano ancora volumi uguali nel bicchierino, e si diluiva al solito, avendosi così $v=8, 16... 128$. Così si continuò sino ad avere nei matracci di deposito una soluzione $\frac{N}{64}$ di KFl e una $\frac{N}{32}$ di CaCl_2 che mescolate insieme diedero un'ultima soluzione alla diluizione di 128 litri, con cui si chiusero le misure.

Si ebbero così i risultati riassunti nella seguente tabella, dove presso alle soluzioni iniziali e finali è notato pure l'aspetto del liquido. La temperatura di osservazione fu 25° , l'unità di misura l'ohm, secondo il manuale del Kohlrausch; la tecnica, la solita a seguirsi in simili casi; le soluzioni furono conservate in matracci paraffinati internamente.

V	I serie	II serie	III serie	IV serie	V serie	VI serie
4	210,6 si formò subito precipitato					
8	227,2	228,3 si ebbe precipitato				
16	240,6	240,8	240,0 opalescente			
32	256,1	254,1	251,3	251,2 opalescente		
64	266,3	265,0	263,7	261,9	261,0 torbido	
128	276,2 discretamente opalino	276,3 opalescente	275,4 limpido	273,4 opalescente	273,6 torbido	276,5 (?) torbido e precipita polverulento

Esaminando la tabella è facile avvedersi che i risultati non devono essere del tutto esenti da errori sperimentali: trattandosi di fare due serie separate di diluizioni con due coppie di pipette diverse, e le varie serie di misure essendo state fatte in giorni differenti, si capisce come vi si possano essere infiltrati piccoli errori, a causa dell'evaporazione, o di una diluizione non perfettamente riuscita, ecc. Ma nonostante esse hanno per lo scopo attuale una esattezza sufficiente: la concordanza quasi completa delle conducibilità per soluzioni di apparenza così diversa mostra all'evidenza che non può parlarsi affatto di CaFl_2 sciolto (jonizzato) in condizioni speciali di preparazione: il CaFl_2 che non precipita in certi casi deve considerarsi sempre allo stato colloidale. Una piccola parte, veramente, deve pure essere sciolta effettivamente in corrispondenza della solubilità propria del CaFl_2 , e per questa, si può ragionevolmente porsi la questione se essa solubilità (minima, del resto) non sia un po' maggiore in presenza del CaFl_2 colloidale che del CaFl_2 idrogelo. Probabilmente sì, poichè si sa che la solubilità cresce collo stato di suddivisione delle sostanze solide, e certo la tenuità di un corpo in soluzione colloide è infinitamente maggiore che per lo stesso allo stato di precipitato (1).

E a questo proposito vogliamo notare che esaminando la tabella si vede appunto che fra le soluzioni a 128 litri di diluizione quelle preparate diluendo le più concentrate, dove il CaFl_2 è parzialmente allo stato di idrosolo, hanno conducibilità un po' maggiore che le altre preparate da liquidi diluiti, nei quali è mancata l'azione peptizzante del CaFl_2 . Ma ciò deriva forse da piccoli errori di diluizione (che per la natura del processo seguito, anche se fatti una sol volta influenzano con peso crescente tutte le diluizioni successive) e non vi diamo molto peso. Riteniamo che per porre sicura-

(1) Forse in questa esaltata solubilità sta la ragione per cui i corpi dotati di mediocre insolubilità non possono dare, o male, soluzioni colloidali stabili (v. a p. 426). Può darsi che in tale stato di estrema suddivisione passino addirittura in soluzione, e da questa si riseparino non più nella forma metastabile di colloidale, ma in quella stabile di precipitato.

mente in chiaro questo, teoricamente prevedibile, aumento di solubilità, occorrerebbero misure di un grado di precisione assai superiore alle ordinarie.

Discussa così e dimostrata la esistenza del fluoruro di calcio colloidale in tutte le soluzioni (dializzate o no) da cui esso non precipita, resta a dire di alcune sue singolarità. È noto che in generale i colloidi danno soluzioni perfettamente limpide, come i cristalloidi, e occorre ricorrere a speciali indagini ottiche (azione sulla luce polarizzata) per riconoscere la loro natura di sospensioni tenuissime. Pel CaFl_2 invece non ce n'è stato neanche bisogno perchè le soluzioni appaiono leggermente torbide anche a occhio nudo. Per rendersi ragione di questa irregolarità occorre ricordare che un intorbidamento permanente non è del tutto incompatibile collo stato colloidale: basta citare l'argilla colloidale, scoperta dallo Schlösing, che dà con acqua pseudosoluzioni perpetuamente opalescenti, ma senza tendenza alcuna al sedimentare, neppure dopo molti anni. Nel nostro caso, una spiegazione si ha ricorrendo alla natura di sospensioni infinitamente tenui che si attribuisce alle cosiddette soluzioni colloidi. Si è veduto come, variando la quantità del peptizzante (cioè dei sali di calcio ad acido forte) si ottengono sospensioni più o meno torbide, o solo opaline, con tendenza maggiore o minore al sedimentare: se realmente l'azione peptizzante consiste in una disgregazione, in una suddivisione sempre più spinta del corpo solido si comprende come, coll'aumentare di questa azione, cresca sempre lo stato di divisione, la tenuità del fluoruro di calcio, ma non c'è nessuna ragione assoluta per cui questa tenuità debba spingersi sino al punto da rendere addirittura insensibile la presenza nel liquido di un corpo in esso sospeso: essa può benissimo anche al suo valore massimo (che, come si è visto, è determinato dal sorgere dell'azione antagonista coagulante in soluzioni concentrate) restar tale da dar sempre una leggera opalescenza. Già Linder e Pikton, studiando il solfuro di arsenico colloidale, hanno mostrato come esso possa presentarsi in diversi gradi di tenuità, e di soluzione sempre più completa, cominciando dai liquidi in cui sono ancora visibili al microscopio i granuli gialli di As_2S_3 , sino a quelli dove l' As_2S_3 è già capace di dializzare a traverso le membrane. Il caso di CaFl_2 può bene paragonarsi a questo, ed è anzi ancora più bello e dimostrativo, perchè qua col solo variare la concentrazione dell'agente peptizzante possono realizzarsi per passaggio continuo tutti i gradi di suddivisione del colloide.

Sebbene il nostro lavoro abbia avuto principio da una difficoltà di analisi, non ci siamo però occupati di proposito della determinazione analitica del CaFl_2 , perchè essa già è stata studiata esaurientemente da quel valentissimo sperimentatore che fu Enrico Rose. Ma ci piace però fare notare che tutte le osservazioni e prescrizioni del Rose trovano la loro spiegazione naturale nelle proprietà colloidi del CaFl_2 , da noi messe in chiaro. In primo luogo poniamo la facilità con cui esso dà sospensioni, poichè infatti la sua

precipitazione ha luogo per lo più in soluzioni relativamente concentrate e con eccesso di CaCl_2 , che è un peptizzante. Secondariamente, la convenienza di precipitare contemporaneamente una parte o tutto il resto del CaCl_2 con carbonato sodico, ottenendosi così un triplo vantaggio: primo, di trascinare giù col CaCO_3 il fluoruro di calcio, mediante quelle azioni di assorbimento superficiale cui i colloidali vanno così facilmente soggetti, e che anzi, a ragione o a torto, sono state perfino proposte (dal Vanino col BaSO_4) per riconoscere la natura colloide di una soluzione; secondo, di eliminare gran parte o tutto il peptizzante: terzo, di introdurre nel liquido un precipitante, come il Na^2CO^3 . Nulla abbiamo da dire sulla influenza nociva dei sali ammoniacali, la quale riguarda la solubilità vera e propria, jonica, e così è lecito dire, del CaFl_2 , e non le sue tendenze colloidal.

Peraltro dalle nostre ricerche risulta, come fatto nuovo e interessante per la chimica analitica, il vantaggio di operare la precipitazione in soluzione diluitissima e senza grande eccesso di CaCl_2 , poichè allora il CaFl_2 non subisce che poca o punta azione peptizzante, e anche senza la presenza di CaCO_3 può comodamente lavarsi per decantazione come il fluoruro di bario. In pratica però è necessario studiare le perdite che può causare la solubilità del CaFl_2 (una grammomolecola, 80 gr., secondo Kohlrausch e Rose si scioglie in 500 litri di acqua a 18°) e se vi si può riparare con una correzione empirica, o concentrando le acque madri.

Terminiamo con alcune considerazioni generiche sui colloidali. Recentemente Arthur Müller ha esposto sull'argomento idee giuste, mostrando come ormai non è più lecito parlare dei colloidali come di una sola categoria di sostanze, ma che occorre almeno distinguere i casi in cui si tratta di una sospensione tenuissima (metalli nobili, solfuri colloidalali e, aggiungiamo, il CaFl_2) da quelli in cui si ha che fare con un acido o una base debolissimi, a molecola enormemente complessa, salificati e tenuti in soluzione da tracce di base o di acido energetico (il più degli idrossidi inorganici). La distinzione è giusta, e vi ci associamo, ma il Müller ha dimenticato un altro carattere essenziale, e che pure è stato posto in chiaro molti anni fa per la prima volta da uno di noi. Ed è che mentre i colloidali inorganici sembrano poter dare, se opportunamente trattati, soluzioni dello stesso genere anche nei liquidi organici più disparati (così l'acido silicico nell'alcool etilico, nella glicerina, nell'etere etilico, nel solfuro di carbonio; noi stessi abbiamo osservato che il CaFl_2 resta in soluzione anche in presenza di un forte eccesso di alcool metilico o etilico, di acetone, di fenolo); invece nei colloidali organici la loro esistenza è strettamente legata colla natura del solvente: il tannino è colloide nell'acqua, e ha peso molecolare semplice nell'acido acetico (1). Nel caso di molti

(1) Gazz. chim. ital., 1889, 684.

colloidi inorganici si tratta evidentemente di sospensione tenuissima, qua si tratta di polimerizzazione; a parer nostro tra la natura delle soluzioni colloidali organiche e le inorganiche esiste, in linea generale, tanta differenza quanta tra la chimica dei composti del carbonio e quella degli altri elementi, sebbene là come qua possano benissimo trovarsi dei termini di passaggio.

Chimica. — *Nuovo processo di sterilizzazione delle acque potabili.* Memoria del Socio E. PATERNO e di M. CINGOLANI.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota VI del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

Già da qualche tempo ci stiamo occupando delle alterazioni che la luce determina nei composti non saturi, cioè contenenti un doppio legame, e nella presente Nota descriveremo brevemente i risultati fin'ora ottenuti. In questo campo di studi la letteratura possiede già un ragguardevole numero di osservazioni, che si riferiscono al diverso modo in cui la luce agisce sopra questi corpi. Anzi tutto è stato trovato che in moltissimi casi essa determina un fenomeno di polimerizzazione ed in proposito vanno citate le belle esperienze del Liebermann sul timochinone ⁽¹⁾, che si trasforma in politimochinone e quella di I. Bertram e R. Kürsten ⁽²⁾ sulla polimerizzazione alla luce dell'acido cinnamico. In questo caso, come assieme a noi ebbe a confermare anche Riiber ⁽³⁾, si produce l'acido trussillico di Liebermann. Oltre ai fenomeni di polimerizzazione, la luce determina alle volte anche il passaggio di un'isomero stereochimico nell'altro: l'acido allocinnamico diventa cinnamico; l'allofurfurico, furfurico; l'allocinnamilidenacetico, cinnamilidenacetico ⁽⁴⁾. Così pure l'acido angelico si trasforma in tiglico ed il maleico in fumarico ⁽⁵⁾. Queste reazioni vengono singolarmente agevolate dalla presenza di tracce di jodio. Infine agendo sui composti non saturi in presenza di ossigeno, la luce favorisce anche processi di auto-ossidazione e qui sono da citarsi vari lavori,

⁽¹⁾ Berichte, 10, 2177 (1877), e 18, 3193 (1885).

⁽²⁾ Berichte, 28, IV, 387 (1895).

⁽³⁾ Berichte, 35, 2908 e 4128 (1903).

⁽⁴⁾ Berichte, 28, 1443 (1895).

⁽⁵⁾ Berichte, 29, 1080 (1896). Referate.