

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

Chimica. — *Sulla riduzione del nucleo furanico* (¹). Nota di M. PADOA e U. PONTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I buoni risultati ottenuti da uno di noi (²) con la riduzione del pirrolo a pirrolidina impiegando come riducente l'idrogeno gassoso e come catalizzatore il nickel, facevano sperare che pure un nucleo analogo a quello pirrolico, e cioè il furanico, si sarebbe lasciato nello stesso modo idrogenare. Qui è bene ricordare che dal furano e dai suoi derivati non erano finora stati ottenuti direttamente prodotti di idrogenazione, all'infuori di un solo caso, quello cioè dell' α -difenilfurano, che Kapf e Paal (³) ridussero in soluzione alcoolica con sodio, ottenendo un prodotto a maggior contenuto d'idrogeno che essi ritennero essere l' α -tetraidrodifenilfurano; corpo quest'ultimo, che per altra via non venne finora preparato. È quasi superfluo notare che la principalissima difficoltà che si presenta a chi tenti la riduzione dei corpi furanici coi soliti metodi, è l'estrema facilità con cui quelli si trasformano in resine quando si trovino a contatto con reattivi energici. Perciò non sarebbe forse attuabile l'idea esposta recentemente da S. Fokin (⁴) di operare la riduzione per via elettrolitica.

Il corpo furanico da noi preso a studiare fu quello più comune, e cioè il *furfurolo*; si operò nel modo già descritto nel lavoro citato sopra, ad una temperatura di poco superiore al punto d'ebollizione del furfurolo, e cioè a circa 190°.

Si poteva cercare di dedurre ciò che sarebbe avvenuto, per confronto con quanto era stato notato da Sabatier e Senderens per l'idrogenazione della benzaldeide (⁵); questa sostanza fatta passare allo stato di vapore mescolata ad idrogeno, sul nickel ridotto, a 225° si scomponeva in parte in ossido di carbonio e benzolo, ed in parte si riduceva direttamente a toluolo, senza che si osservasse traccia di alcool benzilico. Per analogia noi avremmo dovuto ottenere furano e metilfurano; ma le cose andarono diversamente. Di furano non osservammo tracce sensibili; la massima parte del prodotto era costituita da alcool furilico; con esso si riscontrò piccola quantità di furfurolo inalterato e quantità ancora minori di altri prodotti che, come vedremo subito, rappresentavano stadi più avanzati di idrogenazione.

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

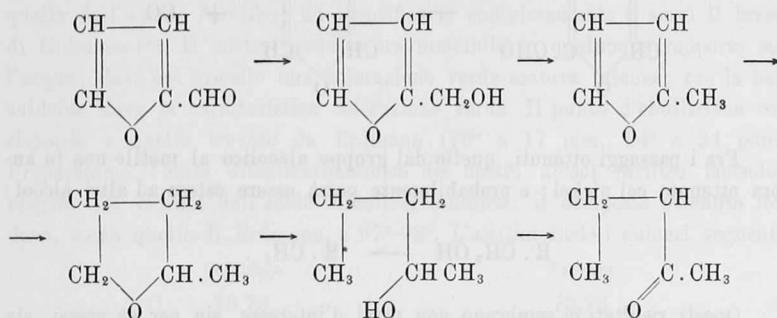
(²) Rend. Acc. Lincei, 1906, I, 219.

(³) Berichte XXI, 3057.

(⁴) Zeitschrift für Elektrochemie, 1906, 12, 749.

(⁵) Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation (1905), pag. 81, 155.

Al fine di avere maggiori quantità di questi ultimi, partimmo direttamente dall'alcool furilico idrogenandolo col solito metodo ed alla medesima temperatura. Ne uscirono svariati prodotti che sono dovuti dapprima alla riduzione del gruppo laterale, poi alla idrogenazione dei due doppi legami del nucleo, e finalmente all'apertura del nucleo stesso, come si può vedere dalle seguenti formule:



Come si vede l'alcool furilico passò ad α -metilfurano (silvano); questo a sua volta addizionando 2H_2 diede metiltetraidrofurano. Dipoi si aperse il nucleo e precisamente in modo tale da rimanere l'ossigeno attaccato all'atomo di carbonio legato al metile (1).

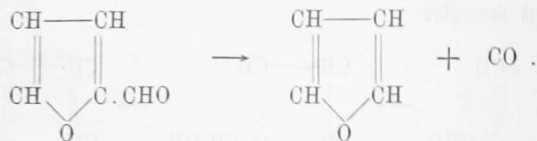
In tal modo si formano un alcool amilico secondario (e precisamente il pentanol-2) ed il metilpropilchetone. Le precedenti esperienze di Sabatier e Senderens (2) spiegano la presenza contemporanea di queste due sostanze: infatti questi autori hanno dimostrato che gli alcoli secondari fatti passare sul nickel fra 150° - 250° , perdono idrogeno e danno il chetone corrispondente; e che la reazione è reversibile a temperature inferiori. Noi abbiamo posto, come termine intermedio, il pentanol-2 fra metiltetraidrofurano e metilpropilchetone; infatti sarebbe difficile ammettere che il secondo si trasformasse direttamente nel terzo, poichè occorrerebbe anche ammettere che l'idrogeno saltasse dal secondo al quinto atomo di carbonio.

Con ciò noi abbiamo ottenuto una graduale e sistematica idrogenazione del nucleo furanico; è notevole la maggior resistenza alla riduzione dell'ossigeno del nucleo rispetto a quello della catena laterale, resistenza che corrisponde alla stabilità dell'anello eterociclico pentatomico.

(1) In ciò vi ha una notevole analogia coi fatti osservati con l'applicazione del metodo di Zeisel per la determinazione dei gruppi ossi-alchilici. Quando si fa reagire l'acido iodidrico su un etere che contenga due radicali diversi attaccati all'ossigeno, si forma il ioduro del radicale alchilico più piccolo e l'ossigeno rimane attaccato al radicale più grande.

(2) L. c., pag. 152, 82-83.

Abbiamo poi voluto verificare se il furfurolo si possa scindere in ossido di carbonio e furano, come la benzaldeide si scompone in ossido di carbonio e benzolo, sempre in presenza del nickel, al disopra di 200°; infatti il risultato fu affermativo:



Fra i passaggi ottenuti, quello dal gruppo alcoolico al metile non fu ancora ottenuto col nickel; e probabilmente potrà essere esteso ad altri alcool:



Questi risultati ci sembrano non privi d'interesse, sia per sè stessi, sia perchè fanno credere che si possano rilevare nuovi fatti sperimentando sopra sostanze analoghe. Dato poi il carattere reversibile di molte di queste reazioni, come dimostrano precedenti esperienze⁽¹⁾, sarebbe da sperare di poter passare da corpi a catena aperta a corpi ciclici più o meno idrogenati, con l'ossigeno nel nucleo. Di più non vogliamo dire, finchè non siano portate a termine le esperienze che stiamo facendo.

Ciò posto esporremo brevemente i particolari sperimentali della nostra ricerca.

Idrogenazione del furfurolo. — La disposizione dell'esperienza fu, come già si disse, quella più volte descritta altrove, e la temperatura venne mantenuta intorno ai 190°. Facemmo passare tanto furfurolo da avere circa 30 cmc. di prodotto; in quest'ultimo si trovava ancora del furfurolo inalterato, come vedemmo a mezzo della caratteristica colorazione rossa con anilina e acido acetico. Per liberare i prodotti di riduzione dal furfurolo, li agitammo con bisolfito; in seguito, dopo averli estratti con etere e seccati con carbonato potassico anidro, li distillammo frazionatamente. Fino a 150° passarono piccole quantità di liquido di odore etereo pungente; la maggior parte del prodotto accennava a bollire verso i 170°; per evitare possibili alterazioni, lo distillammo a pressione ridotta. A 24 mm. la quasi totalità della sostanza passò negli 84°: era un liquido incolore, piuttosto denso, di odore speciale. Per quanto un solo frazionamento non ci garantisse della assoluta purezza

⁽¹⁾ Vedi ad es. Sabatier e Senderens, l. c., pag. 139; Carrasco e Padoa, questi Rendiconti, 1906, I, 699.

del prodotto, pure lo analizzammo (1) per avere qualche indizio sulla sua natura probabile:

	Calcolato per $C_6H_6O_2$	Trovato
C	61.20	60.76
H	6.17	6.48

Come si vede, la composizione trovata corrisponde abbastanza bene a quella dell'*alcool furilico*; ad identificarlo completamente ci servì il lavoro di Erdmann (2). Il nostro prodotto era miscibile in qualunque rapporto col l'acqua; dava col fuscello una colorazione verde-azzurra intensa; con la benzaldeide dava la caratteristica colorazione verde. Il punto d'ebullizione corrisponde a quello trovato da Erdmann (79° a 17 mm., 84° a 24 mm.). Preparammo l'etere difenilcarbammico del nostro alcool furilico facendolo reagire col cloruro dell'acido difenilcarbammico; il composto ottenuto fondeva, come quello di Erdmann, a 97°-98°. L'analisi diede i numeri seguenti:

	Calcolato	Trovato
C	73.73	73.76
H	5.15	5.19

Per riconoscere gli ulteriori prodotti di riduzione passammo alla Idrogenazione dell'*alcool furilico*. Fu preparato colle norme date da Erdmann nel lavoro citato, facendo agire l'idrato sodico sul furfurolo; il prodotto ottenuto corrispondeva per tutti i caratteri all'alcool di Erdmann. Ne sottoponemmo circa 90 gr. alla riduzione mantenendo la temperatura intorno ai 190°; i prodotti condensati si suddividevano in due strati liquidi, di cui l'inferiore era quasi tutta acqua. Dopo aver disidratata la massa con solfato di magnesio anidro, procedemmo ad una distillazione frazionata; separammo parecchie frazioni i cui punti d'ebullizione andavano da 60° a 185°. Manifestamente eravamo in presenza di un miscuglio di parecchi prodotti: e il mezzo che ci sembrò migliore per separarli fu di ripetere parecchie volte un frazionamento sistematico. Riuscimmo così a ottenere cinque frazioni che bollivano rispettivamente a 64°-65, 78°-79°, 100°-102°, 115°-117°, 175°-180°.

I. La prima frazione, di odore etereo pungente, quasi insolubile nell'acqua, ingialliva rapidamente all'aria e alla luce e resinificava con estrema facilità: segno evidente che si trattava ancora di un corpo furanico. E di fatto dava col fuscello una vivace colorazione verde-smeraldo; non dava nè le reazioni del gruppo carbonilico, nè quelle dei gruppi alcoolici. Da questi caratteri, e più che altro dal punto d'ebullizione, si era condotti ad ammettere che la sostanza fosse *α-metilfurano* o *silvano* (punto d'ebullizione 65°). Speravamo che l'analisi lo avrebbe confermato; ma il risultato non ne fu

(1) Tutte le analisi qui riportate furono eseguite col nuovo apparecchio Carrasco-Plancher; con questo metodo, oltre che le comuni combustioni, si eseguisciono con particolare comodità e sicurezza quelle dei liquidi volatili.

(2) Berichte XXXV, 1851.

completamente soddisfacente, a causa delle piccole quantità che dovemmo frazionare, e dell'inquinamento dovuto alla frazione successiva che per la sua natura chimica non poteva manifestamente essere sottratta con reattivi, e neppure separata per distillazione, data la poca differenza dei punti d'ebullizione. Le tre analisi seguenti corrispondono a tre frazioni ottenute per distillazioni successive, e i numeri vanno come si vede accostandosi ai calcolati per metilfurano; la composizione trovata è evidentemente quella di una miscela di quest'ultimo corpo con metiltetraidrofurano.

	Calcolato per metilfurano	Calcolato per metiltetraidrofurano	Trovato		
			I	II	III
C	73.13	69.71	70.85	70.91	71.42
H	7.37	11.71	9.20	9.20	9.14

II. La seconda frazione, di odore etereo spiccato, simile a quello dell'etere acetico, si scioglieva in parte in acqua, rimaneva inalterata sotto l'azione della luce e non resinificava nè con acido cloridrico concentrato, nè con potassa. Non dava nè le reazioni del gruppo carbonilico, nè quelle dei gruppi alcoolici; non dava la reazione col fuscello.

Fu analizzato direttamente:

	Calcolato per $C_5H_{10}O$	Trovato
C	69.71	69.71
H	11.71	11.45

La composizione, il punto d'ebullizione ed i caratteri corrispondono a quelli del *tetraidro- α -metilfurano*.

III. La terza frazione, di odore chetonico speciale, quasi di frutta, era pochissimo solubile in acqua; reagiva con cloridrato di semicarbazide in soluzione acquosa con acetato sodico dando un semicarbazone ben cristallizzato in aghi, che, dopo ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente, fondeva a 108° . Inoltre con iodo e potassa dava iodoformio: ciò che indicò trattarsi di un chetone col carbonile in posizione 2.

L'analisi del semicarbazone ci fornì i numeri seguenti:

	Calcolato per $C_6H_{13}ON_3$	Trovato
C	50.27	50.18
H	9.14	9.28

La composizione corrisponde a quella del semicarbazone del *metilpropilchetone*; così pure il punto di fusione (¹). Dal metilpropilchetone di Kahlbaum (che ha gli stessi caratteri del corpo da noi ottenuto) fu pure preparato il semicarbazone che fondeva anche a 108° , e così pure fondeva una miscela dei due semicarbazoni.

(¹) Scholtz, Ber. XXIV, I, 611 (1895), dà il p. f. 101° ; Bouvault (Bull. Soc. Chim. 1903, I, 225, dà 112° (corr.); Blaise e Luttringer, Bull. Soc. Chim. (3), 33, 816, 831, danno 110° .

IV. La quarta porzione, che era assai scarsa, presentava tutti i caratteri di un alcool secondario: reagiva con cloruro di benzoile (metodo di Schotten e Baumann) dando un derivato liquido; così pure con fenilissocianato. Dopo essere stato trattato con bisolfito (eliminazione di tracce di chetone), reagiva ancora con iodo e potassa dando iodoformio: segno evidente che il corpo conteneva l'aggruppamento $\text{CH}_3 - \text{CH} \cdot \text{OH} -$.

Il punto d'ebullizione, l'odore caratteristico e le varie reazioni citate, ci persuasero trattarsi del *pentanol-2*. Nè d'altra parte era pensabile che si potesse formare nessun altro alcool: infatti il chetone precedentemente descritto non può provenire che dal *pentanol-2*. La scarsità del prodotto non ci permise di purificarlo a sufficienza per eseguirne un'analisi.

La quinta porzione fu identificata per alcool furilico inalterato.

Scissione del furfurolo in ossido di carbonio e furano. — Facendo passare vapori di furfurolo sul nickel ridotto a 270° , si ebbe un abbondante sviluppo di un gas che fu facile riconoscere per ossido di carbonio: infatti esso veniva assorbito pressochè completamente da una soluzione cloridrica di cloruro rameoso; la parte non assorbita era anidride carbonica formatasi, nelle condizioni dell'esperienza, dall'ossido di carbonio (1).

Riusemmo poi a stento a condensare piccole quantità di un liquido volatilissimo che non dava più le reazioni del furfurolo e che tuttavia col fuscello dava una colorazione verde-smeraldo. Evidentemente si era formato del furano; ma per la sua grande volatilità (p. d'eb. circa 31°) nella corrente gassosa, non potemmo averne tanto da purificarlo e analizzarlo.

Chimica. — Ossidazioni elettrolitiche in presenza di fluoro-ioni.

Nota di M. G. LEVI e F. AGENO (2), presentata dal Socio R. NASINI.

3) *Ossidazione dei sali ammoniacali e dell'ammoniaca.* — Anche questo tipo di ossidazione riesce molto interessante sia dal punto di vista pratico che da quello teorico. Dalle recenti ricerche di Müller e Spitzer (3) risulta che per ossidazione elettrolitica di sali ammoniacali in soluzione alcalina, si possono ottenere azoto, nitrito e nitrato; per potenziali sufficientemente elevati, si ottengono essenzialmente azoto e nitrato. I rendimenti in nitrato ottenuti da Müller con anodo di platino raggiungono il valore massimo del 37%. Noi elettrolizzammo (4) o soluzioni di solfato ammonico alcaline

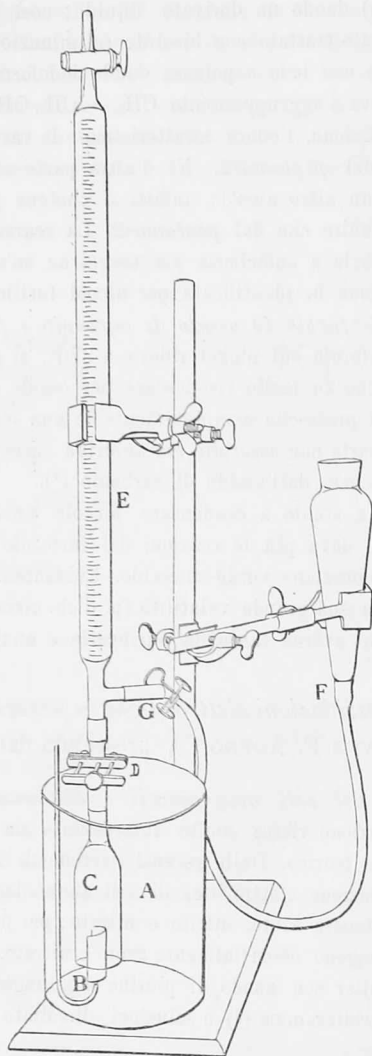
(1) Sabatier e Senderens, l. c., pag. 159.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova e di cui fu presentato un riassunto alla Sezione X del VI Congresso internazionale di chimica applicata tenutosi in Roma nel marzo-aprile di questanno. V. pag. 549.

(3) Zeitschr. f. Elektrochemie, XI, 917, 1905.

(4) Essendosi presentata l'occasione per queste elettrolisi di sali ammoniacali di eseguire parecchie analisi di gas anodici, abbiamo pensato ad un dispositivo che permettesse

per idrato sodico o potassico, oppure soluzioni di ammoniaca libera, in pre-



senza di fluoruro sodico o potassico; gli elettrodi ruono sempre di platino

meglio e più comodamente degli altri adottati finora la raccolta dei gas all'anodo e la loro analisi diretta senza bisogno del solito travasamento nella buretta di Hempel. Tenere l'anodo in un diaframma chiuso da un tappo di gomma e raccogliere i gas dal diaframma

liscio ed il catodo era separato da un diaframma contenente soluzione al 20 % di idrato sodico o potassico a seconda che era sodico o potassico il fluoruro adoperato.

Si fece sempre l'analisi dei gas anodici, determinando l'ossigeno per assorbimento con pirogallato e calcolando il resto come azoto e si determinarono pure il nitrito ed il nitrato formati. Il nitrito veniva determinato volumetricamente con soluzione di permanganato secondo le norme consigliate dal Treadwell (1) ed il nitrato col metodo di Schultze e Tiemann (2) tenendo conto naturalmente del biossido d'azoto dovuto al nitrito. Si elettrolizzarono sempre soluzioni normali rispetto all'ammoniaca e all'idrato alcalino quando si trattava di sali ammoniacali, e tre volte normali per ammoniaca quando si trattava di ammoniaca libera; le soluzioni contenevano quantità diverse di fluoruro che verranno poi indicate. I rendimenti vennero calcolati in azoto, ossigeno, nitrito e nitrato.

stesso è metodo pericoloso che porta sempre con sè delle perdite di gas dovute a diffusione attraverso il diaframma stesso; raccogliere i gas nello spazio fuori del diaframma importa necessariamente l'impiego di un tappo a tenuta perfetta che chiuda tutta la cella e che quindi qualche volta dev'essere molto grande; non è sempre facile avere a disposizione un tappo simile di gomma ed è molto incomodo applicarlo di sughero rendendosi necessario l'uso di mastici che formano una chiusura troppo poco maneggiabile. Tutti i metodi poi si prestano male quando si tratta specialmente di raccogliere piccole quantità di gas e dovendosi prima spostare molte volte l'aria nella cella; infine tutti i metodi implicano ancora un travasamento di gas dalla campanella di raccolta immediata alla buretta di Hempel o di altro apparecchio d'analisi. Il dispositivo che noi descriviamo elimina tutti gl'inconvenienti, permette di raccogliere facilmente anche piccolissima quantità di gas in una cella elettrolitica completamente aperta, serve direttamente da buretta di Hempel ed è di facilissima costruzione. Nella figura annessa, A rappresenta la cella elettrolitica, B l'elettrodo al quale si svolgono i gas da raccogliersi e al quale si può dare con tutta facilità la forma speciale ricurva indicata, saldando l'elettrodo di platino ad un tubo di vetro ricurvo nel quale poi si versa un po' di mercurio per il contatto coi reofori. L'elettrodo entra per $\frac{2}{3}$ della sua altezza nella campanella C che è unita per mezzo del tubo di gomma e della pinza D (sostituibili, volendo, con un rubinetto di vetro a lume largo), alla buretta E graduata e provvista lateralmente di un livellatore F. Le parti C, E ed F possono essere riempite con la soluzione stessa da elettrolizzarsi; si chiude la pinza G e si capovolge la buretta sopra l'elettrodo tenendo aperto D: i gas si raccolgono nella buretta e se ne può leggere facilmente il volume alla pressione atmosferica, chiudendo D, aprendo G e livellando con F. Dalla buretta stessa manovrando il livellatore, i gas possono essere direttamente e senza disturbare minimamente la cella e l'elettrolisi, passati nelle opportune pipette di Hempel per l'analisi. Durante l'analisi i gas che continuano a svolgersi nell'elettrolisi possono essere raccolti in C.

(1) Treadwell, analytische Chemie, II Bd., pag. 414.

(2) " " " " " 305.

TABELLA III.

Soluzioni di solfato ammonico.

	I	D _A	V	Amp. ora	N ₂ %	O ₂ %	Nitrito %	Nitrato %
1) Senza fluoruro	0.5	0.083	6.2	4.59	26.25	3.77	9.11	44.93
2) " "	"	"	5.2	10.15	—	—	3.58	43.16
3) 2 % NaFl	"	"	5.6	6.26	18.26	7.03	4.26	61.47(?)
4) " "	"	"	5.2	4.95	31.16	0.48	2.07	47.23
5) " "	"	"	4.8	10.66	—	—	1.14	50.51
6) 3 % NaFl	"	"	5.2	5.93	26.43	2.43	3.86	48.97
7) " "	"	"	5.2	5.61	24.71	2.57	3.51	52.26

TABELLA IV.

Soluzioni di ammoniaca.

1) 2 % KF1	0.5	0.083	6.8	3.38	30.9	0.65	1.03	42.47
2) " "	"	"	6.5	5.27	26.24	1.36	1.55	52.14

Anche in quest'ossidazione dell'ammoniaca si manifesta debole ma evidente l'azione di fluoro-ioni nel senso che la presenza loro fa costantemente aumentare il rendimento in nitrato e cioè di quel composto cui corrisponde il potenziale più elevato; gli aumenti nel rendimento non sono molto elevati e si aggirano intorno al 5 %, in un solo caso e precisamente nell'elettrolisi 3) si ebbe un aumento di circa il 16 % aumento che però restò eccezionale e non ci riuscì più di verificare; consideriamo quindi per ora quel risultato un po' dubbio quantunque non abbiamo ragione alcuna per ammettere cause d'errore in quest'esperienza. Del resto il fatto stesso dei valori un po' oscillanti che si ottengono in queste elettrolisi anche se eseguite in condizioni apparentemente identiche, come pure i rendimenti in nitrato e nitrito da noi ottenuti (senza fluoruro) sempre superiori a quelli di Müller e Spitzer, fanno ritenere che anche cause impercettibili dovute per es. a diversità nell'aspetto fisico dell'anodo, a tracce d'impurità contenute nelle soluzioni o simili possano notevolmente influenzare i risultati finali. Nè la durata dell'elettrolisi, nè la quantità di fluoruro sembrano esercitare un'influenza costante, così pure l'elettrolisi di soluzioni di ammoniaca libera sembrano condurre presso a poco agli stessi risultati di quelle di soluzioni di solfato ammoniaco. Infine anche dai nostri risultati come da quelli di Müller e Spitzer si nota sempre una perdita considerevole nel lavoro compiuto dalla corrente, perdita che si aggira intorno al 20 % meno nel caso eccezionale già contemplato dell'elettrolisi 3) in cui scenderebbe al 9 %. Se i risultati di quell'elettrolisi fossero sicuramente giusti, parrebbe che le perdite maggiori dovessero derivare da una riduzione del nitrato formatosi che in quel caso sarebbe avvenuta in grado minore; nessuna ragione plausibile però, come già hanno notato i nostri predecessori nell'argomento, giustifica la possibilità di una simile riduzione ed

anche noi non troviamo per ora spiegazioni possibili della perdita di corrente osservata.

4) *Ossidazione dei sali manganosi.* — Questo caso di ossidazione è già stato esaminato da Skirrow e noi ricordiamo le nostre esperienze più che altro perchè ci hanno offerto occasione di eseguire una specie di determinazione spettroscopica di permanganato che potrebbe trovar applicazione in qualche caso ed eventualmente anche essere estesa alla determinazione analitica di qualche altra sostanza. Noi elettrolizzammo soluzioni solforiche e fluoridriche di solfato manganoso. Le soluzioni solforiche se non contengono una quantità d'acido sufficiente, danno per elettrolisi solfato manganico riconoscibile al colore che assume la soluzione e un precipitato bruno di idrato di biossido di manganese; una soluzione N/5 di solfato manganoso e 8 norm. per acido solforico elettrolizzata con 0,5 ampère fino a che certamente tutto il sale manganoso era scomposto diede soltanto solfato manganico; la stessa soluzione di sale manganoso invece 4 norm. per acido fluoridrico elettrolizzata nelle stesse condizioni della precedente diede luogo ad abbondante formazione anche di acido permanganico. Che veramente acido permanganico fosse presente nel II caso e non nel I ce l'indicò lo spettro d'assorbimento della soluzione che nel primo caso non presentava strie di assorbimento, nel II invece presentava le 5 strie caratteristiche dell'acido permanganico e del permanganato. In questo modo riconoscevano qualitativamente l'acido permanganico in soluzione in presenza del sale manganico anche l'Elbs e lo Skirrow nelle loro elettrolisi (1).

Siccome la determinazione quantitativa del permanganato in presenza di composti manganici presenta delle difficoltà, noi tentammo di applicare, almeno per una determinazione approssimata, un metodo analogo al metodo spettroscopico di determinazione del litio secondo Ballmann-Föhr (2). Nel caso del litio l'indicatore nella determinazione è l'apparire e lo scomparire della riga rossa caratteristica nello spettro d'emissione; nel caso del permanganato l'indicatore (certo un po' meno sensibile che per il litio) potrebbe essere l'apparire e lo scomparire delle strie caratteristiche nello spettro d'assorbimento. Secondo le nostre osservazioni fatte con strati di soluzione di 10 cm. di spessore e con luce Auer la soluzione di permanganato limite per la visione delle strie di assorbimento conterrebbe in 1 cc. gr. 0,000002 di permanganato, quantità tale da sfuggire a qualsiasi metodo di titolazione tolto il metodo colorimetrico praticato con lunghi strati di soluzione. Con l'aiuto di questo dato riuscimmo a determinare e crediamo con sufficiente approssimazione, l'acido permanganico nelle nostre soluzioni elettrolizzate,

(1) K. Elbs, Zeitschr. f. Elektroche., 7, 260.

(2) Vedi per i dettagli di questo metodo la Memoria di G. Ranzoli, *Contributo all'analisi quantitativa delle acque litinifere. Confronto del metodo spettroscopico con gli altri già usati.* (Gazz. chim. it., 1901, I, 40).

diluendole a volumi noti fino al limite di visione dello spettro; l'inconveniente che si presenta nel nostro caso si è che ad una certa diluizione il solfato manganico si idrolizza e la soluzione per quanto diluita s'intorbida leggermente. Noi non intendiamo per ora che accennare alla possibilità che il metodo serva in qualche caso analitico dove si presentino altrimenti delle difficoltà o dove per es. non si possano applicare i metodi colorimetrici per la presenza di più sostanze colorate in soluzione. Studieremo più esattamente la cosa in altra più opportuna occasione.

Oltre alle ossidazioni descritte tentammo anche quelle di molte sostanze organiche colla speranza di qualche buon esito, ma, al contrario, senza ottenere risultati confortanti, ragione per cui finora, come applicazione pratica dell'azione dei fluoro-ioni nelle ossidazioni elettrolitiche, non resta che quella della preparazione dei persolfati secondo Müller, cui già accennammo in principio. L'azione specifica dei fluoro-ioni si rivela bensì in tutti i casi di ossidazione elettrolitica studiati, ma in modo molto notevole si rivela soltanto nel caso dei persolfati, in quello dei sali di cromo e forse ancora in quello dei iodati a periodati: in questi casi di ossidazione ben netta, in cui è una sola la reazione che si compie e si può compiere all'elettrodo, l'azione dei fluoro-ioni è anche ben netta e decisa; il potenziale all'elettrodo viene innalzato e questo porta necessariamente con sé una maggiore attività ossidante dell'ossigeno che si svolge. Le cose sembra non siano così semplici quando più reazioni si possono compiere all'elettrodo e diversi prodotti di ossidazione ne possono derivare; in questo caso l'unica cosa che ci sembra di poter concludere è che vien sempre favorita, almeno sensibilmente, la formazione del composto cui corrisponde il potenziale più elevato: pare però ancora che in questo caso l'azione dei fluoro-ioni non sia molto efficace e neanche molto costante; l'incostanza degli effetti è assai probabilmente connessa, come per l'ossidazione dei sali ammoniacali, all'incostanza del potenziale all'elettrodo.

Fisica. — Ricerche sopra la conducibilità termica a temperature ordinarie e a basse temperature ⁽¹⁾. Nota del dott. PIETRO MACCHIA, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

1. Ben poco si conosce sulla conducibilità termica dei corpi a bassa temperatura. L'unico lavoro su quest'argomento, per quanto è a mia cognizione, è stato pubblicato da E. Giebe ⁽²⁾ nel 1903; egli trova per il bismuto un coefficiente di conducibilità interna a -180°C . triplo all'incirca di quello

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica della R. Università di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.

⁽²⁾ E. Giebe, Ber. d. Dent. Phys. Ges. Heft. 2, 1903.