

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Contributo alla conoscenza dell'argento bivalente* <sup>(1)</sup>. Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Da molto tempo è noto che l'argento oltre all'ossido  $\text{Ag}_2\text{O}$  può dare origine a un ossido  $\text{AgO}$ . Tuttavia i sali di argento finora preparati appartengono esclusivamente al tipo  $\text{AgX}$ . Nei trattati l' $\text{AgO}$  viene descritto come un perossido non salificabile.

Anche Mendeleef considerò l'ossido  $\text{AgO}$  come un composto analogo al perossido di sodio  $\text{Na}_2\text{O}_2$  <sup>(2)</sup>.

Io ho dimostrato in una Nota <sup>(3)</sup> pubblicata nello scorso anno che il così detto perossido-nitrato di argento  $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$  che si ha per via elettrolitica e che con acqua si scompone in  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgO}$  e  $\text{O}$ , non è un composto del tipo dell' $\text{H}_2\text{O}_2$  e inoltre ho descritto la preparazione di alcuni composti complessi ottenibili allo stato di soluzione e contenenti l'argento in una forma di combinazione superiore alla monovalente.

Nella presente nota sono riferite le ricerche da me istituite in seguito sopra uno di tali composti, sull'ossido  $\text{AgO}$  e sui sali che ne derivano. I risultati da me ottenuti non mi sembrano senza interesse e spingeranno, spero, altri cultori della chimica inorganica, a occuparsi delle forme superiori di combinazione dell'argento finora quasi completamente ignorate.

1. *Ossidazione del pirofosfato di argento per mezzo del persolfato potassico.*

Questa ossidazione venne descritta sommariamente nella Nota su ricordata. Le esperienze ulteriori furono eseguite collo scopo di precisare meglio le condizioni nelle quali detta ossidazione si produce e d'investigare la natura del composto al quale essa dà origine.

È noto che il pirofosfato di argento è un precipitato bianco insolubile nell'acqua ma un po' solubile in presenza di un grande eccesso di pirofosfato alcalino <sup>(4)</sup>. A 100 cc. di una soluzione di pirofosfato sodico satura a  $30^\circ$  (contenente circa 20 gr. di  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) si possono aggiungere cc. 12 di una soluzione all'1% di  $\text{AgNO}_3$  prima che si formi un intorbido persistente in seno al liquido. Io ho osservato che se si aggiungono a questo liquido torbido 3 o 4 gr. di persolfato potassico si producono i seguenti fenomeni: 1° la soluzione assume in pochi minuti e a freddo un'intensa

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

<sup>(2)</sup> Principes de Chimie, tome II, 458.

<sup>(3)</sup> Rend. Acc. Lincei, XV, 503 (1906).

<sup>(4)</sup> Wurtz, Dictionnaire de Chimie, 1868, Tom. I, pag. 372.

colorazione rossa; 2° l'intorbidamento scompare; 3° alla soluzione intensamente colorata e limpida si possono aggiungere ancora 40 cc. della soluzione all'1% di  $\text{AgNO}_3$  prima che si formi un nuovo intorbidamento persistente.

La presenza di tracce di composti organici o ammoniacali nel pirofosfato o nel persolfato ritarda sensibilmente la comparsa della colorazione rossa in quanto che tali impurità agiscono come riducenti sul composto rosso decolorandolo. Bisogna in tal caso operare a 60°: così i composti organici e ammoniacali vengono rapidamente ossidati dal persolfato potassico. Si comprende che a maggior ragione non si può impiegare in luogo del persolfato di potassio il persolfato di ammonio.

A che deve attribuirsi l'intensa colorazione rossa che sotto l'azione del persolfato potassico assumono le soluzioni di pirofosfato di argento in pirofosfato sodico? Siccome alcune soluzioni colloidali di argento sono colorate intensamente in rosso (1), si potrebbe supporre che le soluzioni rosse ottenute col persolfato presentassero con esse qualche analogia.

Ma tutto il loro comportamento sta contro tale supposizione. Le soluzioni preparate con persolfato non sono colloidali perchè attraversano la carta pergamenata, perchè non vengono coagulate dagli elettroliti e perchè possono venir agitate con solfato di bario di recente precipitato senza subire alcuna alterazione (prova di Vanino) (2). Esse presentano inoltre tutte le reazioni del così detto perossido di argento: vengono istantaneamente ridotte e decolorate dall'acqua ossigenata con sviluppo di ossigeno, dall'ammoniaca con sviluppo di azoto: ossidano i sali cerosi a cerici, i cobaltosi a cobaltici, i manganosi a sali dell'acido permanganico. Anche il fatto che la solubilità del pirofosfato di argento in pirofosfato sodico — solubilità che denota la formazione di un jone complesso (3) — viene aumentata in modo rilevante sotto l'azione del persolfato, sta a provare che quest'ultimo agisce come ossidante e che l'argento viene portato ad una forma superiore di combinazione nella quale possedendo minor elettro-affinità — come accade per tutti i metalli che possiedono più forme di combinazione (4) — acquista maggior tendenza a entrare a far parte di joni complessi.

L'isolamento del composto che si forma in causa dell'ossidazione non è praticamente possibile perchè tale composto non è stabile che in presenza di un grande eccesso di pirofosfato alcalino.

Anche la determinazione del grado di ossidazione che in esso raggiunge l'argento presenta notevoli difficoltà in causa del persolfato presente nella soluzione. Io ho cercato tuttavia di determinare il rapporto  $\frac{\text{Ag}}{\text{O attivo}}$  nel

(1) Muthmann, Per. 20, 983; Bredig, Z. f. angew. Ch. 1898, 951.

(2) L. Vanino, Ber. 35, 662; F. W. Küster, G. Dahmer, Z. f. anorg. Ch., 34, 410.

(3) W. Nerust, Theoretische Chemie, 2 Aufl. 497.

(4) R. Abegg, G. Bodländer, Z. f. anorg. Ch., 20, 482.

composto formatosi nell'ossidazione misurando la quantità di acqua ossigenata che bisognava aggiungere a soluzioni rosse di contenuto noto in argento per decolorarle completamente. L'aggiunta dell'acqua ossigenata veniva eseguita colla massima rapidità possibile, perchè il persolfato riossida abbastanza rapidamente il composto di argento man mano che si riduce. Questa riossidazione permette d'altra parte di eseguire più determinazioni sulla stessa soluzione e quindi di scegliere tra i risultati errati per eccesso e quelli errati per difetto i valori medi più prossimi al vero.

L'ossigeno attivo combinato coll'argento si calcolò dall'acqua ossigenata consumata, ammettendo che in questa reazione — come in tutte le reazioni nelle quali l' $H_2O_2$  agisce come riducente — per ogni atomo di ossigeno attivo dell'acqua ossigenata si liberi un atomo di ossigeno attivo del composto che vien ridotto. Le titolazioni vennero eseguite con una soluzione di acqua ossigenata contenente gr. 4,9 di  $H_2O_2$  per litro.

Ecco i risultati di alcune esperienze:

- I. Una soluzione preparata con 100 cc. di acqua, 20 gr. di pirofosfato sodico, 4 gr. di persolfato potassico e 30 cc. di una soluzione all'1 % di nitrato di argento richiese, per venir decolorata, cc. 6 della soluzione di acqua ossigenata:

$$\frac{Ag}{O \text{ attivo}} = \frac{0,1905}{0,0138} = 13,78.$$

- II. Una soluzione preparata con 250 cc. di acqua, 40 gr. di pirofosfato sodico, 5 gr. di persolfato potassico e 50 gr. della soluzione di  $AgNO_3$  all'1 % consumò in media per venir decolorata cc. 10, 5 della soluz. di acqua ossigenata:

$$\frac{Ag}{O \text{ attivo}} = \frac{0,3175}{0,0242} = 13,12.$$

- III. Una soluzione preparata con 50 cc. di acqua, 10 gr. di pirofosfato sodico, 2 gr. di persolfato potassico e 20 cc. della soluzione all'1 % di nitrato di argento consumò in media per venir decolorata cc. 3,7 della soluzione di acqua ossigenata:

$$\frac{Ag}{O \text{ attivo}} = \frac{0,127}{0,008528} = 14,89.$$

Il calcolato per il rapporto  $\frac{Ag}{O \text{ attivo}}$  nell'ipotesi che il composto formatosi per azione del persolfato potassico corrisponda all'ossido  $AgO$  è  $= \frac{Ag_2}{O} = \frac{215,868}{16} = 13,5$ , mentre nell'ipotesi che il composto corrispondesse all'ossido  $Ag_2O_3$  sarebbe  $= \frac{Ag}{O} = \frac{107,934}{16} = 6,75$ .

I valori trovati sperimentalmente stanno a provare che per azione del persolfato potassico sulla soluzione del pirofosfato di argento in pirofosfato sodico si ottiene un composto dell'argento bivalente. Questo risultato concorda coll'interpretazione data da Marshall (1) alla reazione tra persolfato potassico e nitrato di argento. Secondo Marshall si forma dapprima per doppio scambio persolfato di argento che si decompone poi per azione dell'acqua secondo l'equazione:



## II. Ossidazione dell'Ag<sub>2</sub>O con permanganato potassico.

L'esistenza di un composto salino corrispondente all'ossido AgO non basterebbe a dimostrare che quest'ultimo non è un vero perossido giacchè si conoscono molti perossidi salificabili.

Il comportamento caratteristico che serve a riconoscere i veri perossidi consiste invece secondo Piccini (2), nell'azione riducente ch'essi manifestano in soluzione acida sopra alcuni composti molto ricchi di ossigeno. Secondo Mendeleeff (3) veri perossidi sono quelli che possono dare origine ad acqua ossigenata.

Ripetendo sull'ossido AgO preparato in tutti i modi finora noti — col l'ozono, per elettrolisi, con persolfato di potassio — le prove da me eseguite sull'Ag<sub>2</sub>NO<sub>11</sub> ho potuto constatare che anche l'AgO in soluzione nell'acido nitrico concentrato non agisce come riducente sul PbO<sub>2</sub>, sul MnO<sub>2</sub> e sul KMnO<sub>4</sub>.

L'AgO introdotto in una soluzione solforica di acido titanico vi si scioglie senza produrvi alcuna colorazione.

Se la soluzione di acido titanico è stata previamente addizionata con un po' di acqua ossigenata, l'aggiunta di AgO ne fa scomparire istantaneamente la colorazione rosso-aranciata.

Dunque l'AgO contrariamente all'opinione di Mendeleeff, non è un ossido del tipo dell'acqua ossigenata, ma un ozonide, come già l'aveva ritenuto Schönbein (4).

Una conferma di ciò si ha inoltre dalla seguente nuova reazione: l'Ag<sub>2</sub>O trattato con permanganato potassico in soluzione alcalina viene parzialmente ossidato ad AgO.

Si può eseguire l'esperienza aggiungendo ad una soluzione di 5 gr. di AgNO<sub>3</sub> in 100 cc. di acqua, gr. 10 di KMnO<sub>4</sub> e gr. 30 di NaOH e poi scaldando a bagno maria per circa un'ora. Il precipitato formatosi viene sepa-

(1) Proc. R. Soc. Edinb. 23, 162.

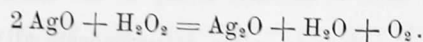
(2) Z. f. anorg. Ch., 12, 180.

(3) Loc. cit.

(4) Wurtz, Dictionnaire de Chimie, tom. I, 366.

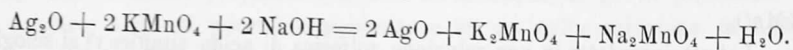
rato per decantazione dal liquido alcalino violetto e viene lavato ripetutamente prima con soluzione di soda caustica al 10 %, poi con acqua distillata. Si ottiene così una polvere nera e fine che differisce per il colore e per le proprietà chimiche dall'Ag<sub>2</sub>O. Essa si scioglie nell'acido nitrico concentrato con intensa colorazione bruna, con acido cloridrico dà cloruro di argento e cloro: presenta insomma tutte le reazioni dell'AgO.

L'analisi di questa polvere nera venne eseguita introducendone una quantità indeterminata nell'acido nitrico diluito, previamente addizionato di un volume noto di una soluzione titolata di acqua ossigenata: l'AgO reagisce, com'è noto, coll'acqua ossigenata in soluzione acida secondo l'equazione:



L'eccesso dell'acqua ossigenata veniva determinato col permanganato potassico e quindi si dosava l'argento col solfo-cianuro di ammonio secondo Volhard. Eseguendo l'ossidazione nelle condizioni su descritte si trovò che il 30 % dell'Ag<sub>2</sub>O veniva trasformato in AgO: operando a freddo soltanto il 10-15 % subiva l'ossidazione.

L'ossidazione dell'Ag<sub>2</sub>O per azione del permanganato dipende evidentemente dalla tendenza che ha quest'ultimo in soluzione alcalina a trasformarsi in manganato. Io ho constatato infatti che il manganato potassico (ottenuto fondendo insieme permanganato e idrato di potassio) non agisce come ossidante sull'Ag<sub>2</sub>O. L'ossidazione dell'Ag<sub>2</sub>O con KMnO<sub>4</sub> in presenza di NaOH può dunque venir rappresentata dall'equazione:



Questa reazione è reversibile. Se si scalda una soluzione diluita di manganato in soda caustica al 30 % con dell'AgO si osserva che a poco a poco il color verde della soluzione volge al turchino: per diluizione compare tosto il colore violetto del permanganato. L'azione ossidante che l'AgO esercita sul K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> spiega perchè l'ossidazione dell'Ag<sub>2</sub>O con KMnO<sub>4</sub> non è quantitativa.

### III. *Comportamento dell'AgO cogli acidi.*

Riguardo al comportamento dell'AgO cogli acidi si trovano nella letteratura poche notizie e contraddittorie. Secondo alcuni l'AgO sciogliendosi negli acidi dà sali del tipo AgX e ossigeno ozonizzato<sup>(1)</sup>, secondo altri l'AgO si scioglie nell'acido nitrico concentrato senza riduzione<sup>(2)</sup>.

Io ho osservato che le soluzioni molto diluite degli acidi deboli non attaccano l'AgO — specialmente a freddo — che con estrema lentezza. Ho

<sup>(1)</sup> Wurtz, Dictionnaire de Chimie, vol. I, 366.

<sup>(2)</sup> Fischer, J. pr., 32, 108.

approfittato di questo fatto per estrarre dall'ossido preparato col  $\text{KMnO}_4$  la maggior parte dell' $\text{Ag}_2\text{O}$  che conteneva. L'ossido venne lavato ripetutamente in una capsula di platino con soluzione all'1 % di acido fluoridrico raffreddato a  $0^\circ$ . In tal modo da un ossido contenente 30 % di  $\text{AgO}$  potei ottenere un ossido contenente il 95 % di  $\text{AgO}$ .

Nelle soluzioni al 3 % di acido nitrico, l' $\text{AgO}$  si scioglie rapidamente a temperatura ordinaria, più lentamente a  $0^\circ$ , con forte sviluppo di ossigeno ozonizzato e formando soluzioni incolore. Nell'acido nitrico concentrato ( $d = 1,4$ ) si scioglie — com'è noto — con intensa colorazione nero-seppia.

Determinando il valore del rapporto  $\frac{\text{Ag}}{\text{O attivo}}$  nell'ossido e nella sua soluzione in acido nitrico concentrato ho potuto constatare che circa il 50 % dell'argento bivalente si riduce a monovalente nell'atto della soluzione. Operando a  $-10^\circ$  la riduzione è minore. Le soluzioni nero-seppia abbandonate a sè a temperatura ordinaria, si riducono lentamente: a freddo e specialmente se contengono un grande eccesso di nitrato di calcio o di un altro nitrato molto solubile, sono più stabili. Si riducono assai rapidamente se vengono addizionate con acqua. Se invece si versa improvvisamente una soluzione concentrata di  $\text{AgO}$  in acido nitrico in un grande volume di acqua fredda si osserva dapprima la formazione di un precipitato nero di  $\text{AgO}$  che poi si ridiscioglie, con riduzione completa, nell'acido nitrico diluito.

L' $\text{AgO}$  è più solubile dell' $\text{Ag}_2\text{O}$  nell'acido nitrico concentrato, così che si può da una soluzione concentrata di  $\text{AgO}$  in acido nitrico ( $d = 1,4$ ) ottenere per riduzione una soluzione satura di  $\text{AgNO}_3$  contenente cioè un deposito cristallino di nitrato di argento.

Da tutti questi fatti si possono trarre, a mio parere, le seguenti conclusioni:

- 1° L' $\text{AgO}$  è una base più debole dell' $\text{Ag}_2\text{O}$ .
- 2° Le sue soluzioni in acido nitrico concentrato contengono il sale  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  facilmente idrolizzabile.
- 3° Il jone  $\text{Ag}^+$  è abbastanza stabile soltanto in presenza di un grande eccesso di anioni  $\text{NO}_3$  coi quali probabilmente forma anioni complessi: allo stato libero decompone l'acqua analogamente ai joni  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ce}^{+++}$ , ecc.

#### IV. Ossidazione dell' $\text{AgNO}_3$ in soluzione nitrica per mezzo di $\text{PbO}_2$ e di $\text{Bi}_2\text{O}_4$ .

La credenza che l'argento non possedesse che una sola forma di concentrazione è stata sempre così generale e radicata che nessuno si è mai proposto di sperimentare l'azione degli ossidanti sui sali di argento. Soltanto incidentalmente venne osservato che nell'elettrolisi del nitrato di argento si ha all'anodo l'ossidazione di questo composto<sup>(1)</sup>, ma l'osservazione rimase isolata e non provocò altre ricerche.

(1) Tanatar, Z. f. anorg. Ch., 28, 333 (1901).

Avendo constatato che il jone  $\text{Ag}^{\cdot\cdot}$  analogamente al jone  $\text{Ce}^{\cdot\cdot\cdot}$  è abbastanza stabile in presenza di un grande eccesso di joni  $\text{NO}_3'$ , pensai di tentare l'ossidazione del jone  $\text{Ag}^{\cdot}$  a jone  $\text{Ag}^{\cdot\cdot}$  in soluzione fortemente nitrica per mezzo degli stessi ossidanti ( $\text{PbO}_2$  (1),  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ) (2), che trasformano il jone  $\text{Ce}^{\cdot\cdot}$  a jone  $\text{Ce}^{\cdot\cdot\cdot}$ . Alcune esperienze eseguite in proposito mi condussero all'interessante risultato che il nitrato di argento in soluzione nitrica agisce sul  $\text{PbO}_2$  e sul  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  come un riducente. Quando si introduce un po' di  $\text{PbO}_2$  in una soluzione di  $\text{AgNO}_3$  (per es. al 5 %) in acido nitrico concentrato, si osserva tosto che la soluzione assume un'intensa colorazione bruna e il  $\text{PbO}_2$  passa in soluzione come  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . La soluzione che si ottiene ricorda perfettamente per il colore le soluzioni di  $\text{AgO}$  in acido nitrico e ne possiede tutte le proprietà: ossida i sali manganosi ad acido permanganico, i sali di cromo ad acido cromico: viene istantaneamente ridotta dall'acqua ossigenata e dai sali ammoniaci. È logico quindi ammettere che il  $\text{PbO}_2$  abbia ossidato almeno in parte l' $\text{AgNO}_3$  ad  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ . L'ossidazione è assai più rapida se in luogo di  $\text{PbO}_2$  si impiega il  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  che più facilmente del  $\text{PbO}_2$  viene attaccato dall'acido nitrico.

Il colore del composto dell'argento bivalente che si forma è così intenso che si avverte anche se si impiegano soluzioni di  $\text{AgNO}_3$  estremamente diluite.

Ho determinato in alcune soluzioni di  $\text{AgNO}_3$  ossidate con  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  il rapporto  $\frac{\text{Ag}}{\text{O attivo}}$  nel modo su indicato per l' $\text{AgO}$ .

Le esperienze vennero eseguite sopra soluzioni all'1 % di  $\text{AgNO}_3$  in acido nitrico ( $d = 1,4$ ) raffreddate a  $-10^\circ$  e diedero come risultato che fino il 90 % dell' $\text{AgNO}_3$  contenuto nelle soluzioni può venir ossidato ad  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ . A temperatura ordinaria l'ossidazione è minore.

#### V. Proprietà catalitiche dei sali di argento.

Dalla capacità che possiedono i sali di argento di venir ossidati in soluzione nitrica dal  $\text{PbO}_2$  e dal  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  dipende l'azione accelerante che, secondo alcune mie esperienze, essi possono manifestare in certe ossidazioni.

È noto che il  $\text{PbO}_2$  in presenza di acido nitrico concentrato ossida a caldo i sali manganosi ad acido permanganico. Se si opera a freddo e con acido nitrico diluito la reazione avviene con estrema lentezza. Io ho constatato che l'ossidazione avviene istantaneamente anche a freddo e con acido nitrico diluito ( $d = 1,1$ ), se si aggiungono alcune gocce di una soluzione (al 10 %) di nitrato di argento. Evidentemente il nitrato di argento esercita in questo caso la stessa azione che manifesta il nitrato ceroso nell'ossida-

(1) Job. C. r. 128, 101.

(2) Wägner, Müller, Ber., 36, 282.



zione dell'acido ossalico per mezzo dell'acido nitrico (1): fa cioè da trasportatore di ossigeno. Esso viene ossidato a freddo dal  $PbO_2$  ad  $Ag(NO_3)_2$  e questo ossida rapidamente e a freddo il sale manganoso ad acido permanganico.

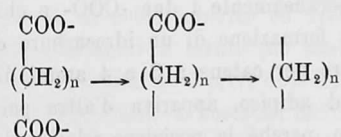
Un fenomeno perfettamente analogo si ha nell'ossidazione dei sali di cromo ad acido cromico per mezzo del  $Bi_2O_4$  e dell'acido nitrico concentrato. A freddo la reazione è molto lenta. Io ho osservato ch'essa viene notevolmente accelerata dall'aggiunta di nitrato di argento.

**Chimica.** — *Decomposizione elettrolitica di acidi organici bicarbossilici. Acido suberico.* Nota del dott. B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KOERNER (2).

Fu esposto altra volta il risultato di alcune esperienze di elettrolisi eseguite sopra gli acidi bicarbossilici a più di quattro atomi di carbonio (3).

Scopo principale di queste ricerche è quello di seguire passo passo le reazioni cui va incontro quella parte di molecola organica, che, arrivata all'anodo e depostavi la sua carica, o le sue cariche negative, si viene a trovare in uno stato di labilità, il quale è causa di una serie di reazioni secondarie, alcune delle quali si possono anche prevedere, mentre alcune altre sono di natura assai complicata. Si tratta però sempre, come già lo stesso Kekulé aveva bene interpretato per reazioni analoghe, e come oggi nel contenuto della teoria della dissociazione elettrolitica è chiaramente espresso, di reazioni secondarie.

Per gli acidi bicarbossilici della serie ossalica a catena normale avviene dunque che l'anione bicarbonico, decomponendosi all'anodo per la perdita simultanea o successiva dei due gruppi  $-COO-$ , mette in libertà un residuo a carattere di idrocarburo, che trovandosi per un istante ad avere delle valenze libere



possiede una grande instabilità e, conseguentemente, una grande capacità di reazione. E poichè la produzione di questi residui avviene nello spazio anodico, in contatto con l'anodo sul quale si sono prodotti, e sul quale si sviluppa contemporaneamente una certa quantità di ossigeno allo stato nascente,

(1) G. A. Barbieri, A. Volpino, Rend. R. Accad. Lincei, XVI, 399 1° sem. 1907.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chim. organica della R. Scuola sup. di Agricoltura di Milano.

(3) *Elettrolisi dell'acido glutarico*, R. Acc. Lincei, vol. XIII, 2° sem., f. 2, 1904; *Elettrolisi dell'acido adipico*, R. Acc. Lincei, vol. XV, 1° sem., f. 10, 1906.