

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

I valori medi qui riportati, sono calcolati su intervalli di 30° e quindi i loro valori sono le terze potenze di quelli relativi ad un salto di soli 10°. La media generale risulta uguale a 1,405, in buon accordo con quella calcolata.

Per il fenilidrazione della benzaldeide i due coefficienti sono rispettivamente 1,7 e 1,06 e quindi  $\frac{I_1}{I} = 1,60$ .

I nostri risultati sono i seguenti:

Temperature	Angoli	$\frac{I_1}{I}$
62°	10°	
72°	18°	$\frac{\cos 72^\circ}{\cos 80^\circ} = 1,7$
82°	33°	$\frac{\cos 57^\circ}{\cos 72^\circ} = 1,7$

Anche qui la concordanza fra il rapporto trovato in base ai coefficienti di temperatura e quello derivante dalle misure dirette, è soddisfacente.

#### Chimica. — Sulla preparazione del fluomanganito potassico (¹).

Nota di I. BELLUCCI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Insieme col silicio, sono finora otto gli elementi capaci, nella loro forma tetravalente di dare fluosali del tipo dei comuni fluosilicati  $SiFl_6M_2$ :

$SiFl_6M_2$	$GeFl_6M_2$	$SnFl_6M_2$	$TiFl_6M_2$
$ZrFl_6M_2$	$MnFl_6M_2$	$ThFl_6M_2$	$UrFl_6M_2$

Ad un primo esame di questa bella serie di fluosali, l'attenzione è richiamata dalla presenza in essa dei fluomanganiti  $MnFl_6M_2$  che portano il manganese, non ostante la sua forma tetravalente così poco e labilmente sviluppata, a schierarsi in linea fra elementi che manifestano la tetravalenza in maniera univoca o molto fortemente pronunciata. Tale richiamo è in verità tanto più giustificato se si ricorda che, mentre per tutti gli altri elementi ora accennati sono noti, in forma anidra od idratata, i relativi tetrafluoruri ( $SiFl_4$ ,  $GeFl_4$ ,  $SnFl_4$ ,  $TiFl_4$ ,  $ZrFl_4$ ,  $ThFl_4$ ,  $UrFl_4$ ), non si conosce invece il tetrafluoruro di manganese  $MnFl_4$ .

I fluomanganiti si presentano fra i sali più belli del manganese tetravalente; nel loro colore giallo d'oro possono ottenersi ben cristallizzati (²)

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(²) Groth. Chemische Krystallographie, I, pag. 486.

dalla soluzione fluoridrica e conservarsi a lungo inalterati, in luogo asciutto, senza perdita di fluoro. Dalle ricerche cristallografiche finora note <sup>(1)</sup> risulta che il fluomanganito  $MnFl_6K_2$  è isomorfo col fluosilicato  $SiFl_6K_2$  e col fluogermanato  $MnFl_6K_2$ , dal che si deduce l'interessante conclusione che il manganese  $Mn^{IV}$  può isomorficamente nei fluosali suddetti sostituire il silicio  $Si^{IV}$  ed il germanio  $Ge^{IV}$ .

In alcune prove che io ho intrapreso, tendenti ad ottenere cristalli misti tra il fluosilicato  $SiFl_6K_2$  ed il fluomanganito  $MnFl_6K_2$ , mi sono trovato di fronte alle difficoltà derivanti dal metodo di preparazione descritto per quest'ultimo sale, mercè il quale non si giunge che a rendimenti scarsissimi. Si presentava quindi come una necessità il trovare a tale riguardo una via migliore. Essendo riuscito nell'intento, dò breve comunicazione, nella presente Nota, di un nuovo metodo di preparazione del fluomanganito  $MnFl_6K_2$ , per mezzo del quale, con grande rapidità e ottimo rendimento, si possono preparare quantità qualsiasi di questo fluosale.

Il fluomanganito  $MnFl_6K_2$  è stato per la prima volta preparato da Weiland e Lauenstein <sup>(2)</sup>, partendo dal manganato  $MnO_4K_2$ . Quest'ultimo sale, trattato con molta acqua fredda e sottoposto poi all'azione dell'anidride carbonica, lascia precipitare un manganito potassico, cioè un derivato del biossido  $MnO_2$ . Raccolto e lavato questo manganito, si scioglie a caldo in acido fluoridrico contenente fluoruro potassico; si ha in tal modo una soluzione che, concentrata per moderato riscaldamento, lascia deporre il fluomanganito  $MnFl_6K_2$ . Secondo questo metodo, occorre anzitutto prepararsi il manganato, e poi, ottenutone il manganito, si ha il grave inconveniente, messo in rilievo dagli stessi AA., che quest'ultimo è poco solubile a temperatura ordinaria nella soluzione di acido fluoridrico, occorre un lungo riscaldamento per scioglierne una certa quantità, ed il ricavato in fluomanganito è sempre piccolissimo.

Nelle prove di preparazione da me fatte, anzichè partire dal manganato, mi è sembrato più opportuno di tentare l'impiego del permanganato che si ha tanto più facilmente a disposizione. Era a tal proposito da tenersi presente che lo stesso Weiland <sup>(3)</sup>, in unione con Dinkelacker, facendo agire una soluzione concentrata di acido cloridrico, a bassa temperatura, sul permanganato di calcio, in presenza di cloruro potassico, ha ottenuto il clorosale  $MnCl_6K_2$ , derivato dal manganese tetravalente ed analogo al fluosale  $MnFl_6K_2$ . L'acido cloridrico in tali blande condizioni non opera cioè la riduzione del permanganato fino al limite estremo  $MnCl_2$ , ma fino alla forma  $MnCl_4$  in virtù della stabilità che questa acquista entrando nel complesso  $MnCl_6K_2$ .

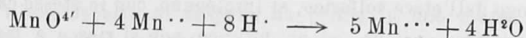
<sup>(1)</sup> Id. id., I, pag. 467.

<sup>(2)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem., 20, 40 (1899).

<sup>(3)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem., 60, pag. 173 (1908).

A differenza dell'acido cloridrico, e così del bromidrico e jodidrico, è noto però come l'acido fluoridrico non venga ossidato dal permanganato potassico, che può ricristallizzarsi inalterato dall'acido fluoridrico puro (1), in accordo col fatto che fra gli svariati metodi di purificazione dell'acido fluoridrico grezzo è stata anche proposta la distillazione di quest'ultimo per l'apunto in presenza di permanganato (2).

Volendo partire dal permanganato potassico per la preparazione del fluomanganito, occorre far agire, sulla miscela, permanganato, acido fluoridrico, fluoruro potassico, un'opportuna sostanza riducente. Non si è prestato a questo ufficio un sale manganoso, perchè questo, aggiunto alla miscela suddetta, come hanno provato Müller e Kopp (3), porta alla formazione del fluosale  $MnFl_5K_2$  derivato dal manganese trivalente, secondo l'equazione:



che costituisce, come è noto, data la presenza dell'acido fluoridrico, una considerevole eccezione alla determinazione volumetrica Volhard dei sali manganosi col permanganato potassico.

La sostanza riducente che ho trovato prestarsi nel miglior modo alla preparazione del fluomanganito, è il comune etere solforico. Tale preparazione si effettua nel modo seguente:

In una spaziosa capsula di platino si pongono due grammi di permanganato potassico, molto finemente polverizzato; 20 cmc. di soluzione di acido fluoridrico al 40 % (quale proviene dalla casa Merck), e due grammi di fluoruro potassico. Con una spatola di platino o di ebanite si agita bene il liquido curando che il permanganato passi in soluzione. Raffreddando poi esternamente la capsula di platino (tenendola immersa in acqua), si fa pervenire da una buretta, nell'interno della capsula, l'etere solforico a goccia a goccia, rimuovendo continuamente il liquido reagente. L'aggiunta dell'etere va fatta lentamente, sempre a goccia a goccia e sospendendola di tanto in tanto: si prosegue fino a che rimangono in soluzione piccole quantità di permanganato rivelabili dal colore rosso-pallido che assume il liquido. Si rimuove ancora la massa per assicurarsi che tutto il permanganato sia passato in soluzione; nel caso contrario, si aggiunge ancora etere, e si lascia poi per qualche minuto in riposo. In tal modo, nel fondo della capsula si raccoglie un abbondante precipitato di un bel colore giallo, di struttura microcristallina, il quale si lascia facilmente e completamente separare per decantazione dal liquido fluoridrico sovrastante, colorato in bruno-rossastro. Si lava un paio di volte per decantazione tale precipitato, con acqua fortemente fluoridrica, rimuovendolo bene

(1) Weinland e Lauenstein (loc. cit.).

(2) Thorpe e Hambly, Journ. Chem. Society, 55, pag. 166 (1889).

(3) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 68, 160 (1910).

in seno a questa; si raccoglie quindi su carta, e si pone in essiccatore su acido solforico.

Tale preparazione richiede, al massimo, dieci minuti di tempo e con ottimo rendimento permette di preparare quantità qualsiasi di fluomanganito corrispondente, all'analisi ed in tutte le proprietà, con quello descritto da Weinland e Lauenstein (loc. cit.). Il fluomanganito  $MnFl_6K_2$  può essere ricristallizzato sciogliendolo a caldo nella soluzione di acido fluoridrico al 40%, purchè quest'ultima sia rigorosamente esente di sostanze organiche. L'acido fluoridrico ne scioglie poco; tuttavia, insistendo, può così ottenersi in bei cristallini giallo d'oro.

La preparazione ora indicata procede bene con l'etere solforico ordinario, purchè non molto ricco di alcool; avviene anche con l'etere solforico purissimo. Se, in luogo dell'etere solforico, si impiegano, con le stesse cautele, alcool etilico, acido acetico, acetone, od ac. formico, non si riesce a fermare nettamente la riduzione al manganese tetravalente, ma si ottiene senz'altro abbondantemente il fluosale color rosa  $MnFl_5K_2$ , derivato dal manganese trivalente.

*Patologia. — Ricerche morfologiche, culturali e biologiche sulla Leishmania della leishmaniosi spontanea del cane* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. ARRIGO VISENTINI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Le ricerche che sono oggetto di questa Nota sono state compiute con un ceppo culturale di *Leishmania* in mezzo Novy-Mac Neal-Nicolle, gentilmente inviati dal Basile al IV trapianto e da lui isolata da un cane affetto da leishmaniosi spontanea. Le osservazioni di confronto riguardano alcuni altri ceppi isolati dall'uomo, già da me posseduti e che sono stati oggetto di studio in precedenza.

Io mi sono già occupato, infatti, della fina struttura della *Leishmania* del Kala-Azar italiano in cultura, ed ho descritto minutamente il processo di divisione di questo parassita nella forma di *Herpetomonas*. Mi auguravo, allora, che, ripetendo analoghe ricerche su altri parassiti, si sarebbero potuti trovare caratteri distintivi atti a differenziare specie da specie.

Usando gli stessi procedimenti di fissazione e di colorazione, io non sono invece riuscito a mettere in evidenza differenze apprezzabili tra le *Leishmanie* in cultura provenienti dall'uomo e quelle provenienti dal cane; entro certi limiti di variabilità da parassita a parassita di una stessa cultura, anche la forma e le dimensioni dei vari ceppi di questi protozoi sono

<sup>(1)</sup> Istituto di anatomia patologica della R. Università di Pavia, diretto dal professore A. Monti.