

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

È da notare, come s'è detto, che le torsioni venivano sempre iniziate nel senso positivo, cioè nel senso nel quale, con ampiezza di  $\pm 180^\circ$ , il ramo del ciclo riusciva più corto. Tenendo conto della isteresi elastica, detta  $F$  la forza necessaria a produrre la torsione di  $+\varphi^\circ$ , per produrre la torsione di  $-\varphi^\circ$  occorre, evidentemente, una forza  $-F'$  tale da essere, in valore assoluto,  $F' \geq F$  secondo il segno della isteresi. Ossia si impiegava forza maggiore a produrre ramo più lungo e quindi maggiore variazione magnetica.

La causa della disimmetria è da ricercarsi quindi nel fatto, già associato dal Cantone, che *l'effetto magnetico dipende non dalle deformazioni ma dalle forze che le producono*.

Chimica. — *Decomposizione elettrolitica di acidi organici bicarbossilici. Acido adipico* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. B. LINO VANZETTI, presentata dal Socio G. KOERNER.

La decomposizione elettrolitica degli acidi organici bicarbossilici della serie alifatica e dei loro sali in soluzione, può dar luogo ad un certo numero di reazioni più o meno complesse, che in parte però si possono prevedere, quando si tenga conto dei risultati che l'esperienza ha fornito nello studio dei fenomeni analoghi che si hanno nella decomposizione di acidi organici appartenenti ad altre serie. È certo però che si tratta di reazioni di ordine piuttosto complesso, sia perchè gli elementi che vi concorrono, per il fatto stesso della elettrolisi, si scindono alla lor volta in gruppi di varia natura e di varia capacità di reazione, sia perchè differenze, apparentemente trascurabili, nel modo di condurre l'esperimento, possono trarre a risultati diversi nei vari casi.

Lo studio della dinamica chimica di questi processi urta subito contro la difficoltà di stabilire le concentrazioni dei vari elementi che vi concorrono, al momento della reazione nei vari punti della massa reagente e viene ancora complicata dalla formazione di sistemi eterogenei tra le varie fasi, già esistenti in seno alla miscela reagente, o formatesi durante il processo elettrochimico.

Inoltre, i derivati di questa serie organica tranne i primi tre termini, sono di preparazione piuttosto lunga e laboriosa, il che impedisce di sperimentare su quantità rilevanti, in modo da poter seguire successivamente, ed in varie condizioni, le singole fasi della reazione, scindendone a tempo i prodotti intermedi.

<sup>(1)</sup> R<sup>a</sup>. Scuola Sup. di Agricoltura. Labor. di Chim. organica. Milano.

In una comunicazione precedente <sup>(1)</sup> ho già esposto come lo studio della decomposizione elettrolitica del quarto termine della serie bicarbossilica, l'*acido glutarico*, mi abbia condotto alla separazione di un idrocarburo non saturo, già sfuggito alle ricerche di Reboul Bourgoïn <sup>(2)</sup>, i quali pure avevano sperimentato in condizioni perfettamente analoghe a quelle da me allora descritte. Questo idrocarburo era il propilene ordinario proveniente dalla decomposizione dell'anione complesso glutarico:  $\text{—}\overline{\text{OOC}}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\overline{\text{COO}}\text{—}$ , che giunto all'elettrodo positivo si scarica e si trova così pronto a reagire per virtù di quelle due valenze libere che gliene risultano e che provocano in esso la ricerca di un assetto molecolare più stabile. La prima reazione che ne segue è dunque una parziale demolizione del complesso, con la separazione dei due gruppi COO, che vanno a formare due molecole di anidride carbonica libera, mentre resta l'aggruppamento bivalente  $\text{—CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{—}$  instabilissimo e capace di iniziare per suo conto ed immediatamente una nuova reazione. Purchè esso almeno in parte arrivi a sottrarsi alla ossidazione, che è l'azione caratteristica dello spazio anodico, si troverà subito nella possibilità di saturare reciprocamente le sue valenze, o chiudendosi ad anello trimetilenico, o formando una doppia legatura e convertendosi in derivato olefinico.



ne risulterebbe così il passaggio di un atomo di idrogeno, da uno ad un altro degli atomi di carbonio vicini. Che ciò avvenga di preferenza ad una chiusura dell'anello trimetilenico è verosimile, data la considerevole tensione in cui verrebbero a trovarsi le valenze degli atomi di carbonio unendosi tra di loro ad anello. Ed invero tutti i tentativi fatti per isolare questo idrocarburo diedero risultato negativo.

Restava a vedersi come si sarebbero comportati gli acidi omologhi superiori, nei quali, data la maggior lunghezza della catena metilenica, acquistava maggior probabilità la chiusura dell'anello carbonico, con formazione dell'idrocarburo ciclico. La migliore disposizione ad una tale chiusura dovrebbe dimostrarla il derivato pentametilenico: acido pimelico; disfortunatamente la preparazione di quantità rilevanti di questo prodotto puro, con i metodi finora accessibili riesce lunga e dispendiosa; rivolsi perciò da prima l'attenzione ai suoi due omologhi prossimi, l'acido adipico e l'acido suberico.

*Decomposizione elettrolitica dell'acido adipico.* — L'acido fu preparato per via elettrolitica secondo il metodo di C. Brown e Walker leggermente modificato <sup>(3)</sup>, venne poi trasformato, previa purificazione, in sale bipotassico

<sup>(1)</sup> R. Acc. Lincei, vol. XIII, 2° sem. 1904, fasc. 2°.

<sup>(2)</sup> C. R. 84, pag. 1395.

<sup>(3)</sup> R. Acc. Lincei, vol. XII, 2° sem. 1903, fasc. 5°.



di cui si fece una soluzione piuttosto concentrata (ca. 27 %). Tale soluzione fu poi sottoposta ad elettrolisi in condizioni analoghe a quelle già descritte per l'acido glutarico. Era prevedibile che l'acido adipico avrebbe resistito meglio alla decomposizione, per la sua maggiore stabilità che lo fa rassomigliare nel comportamento agli acidi inorganici; avrebbe cioè avuto il sopravvento il fenomeno della riabilitazione della molecola acida all'anodo, con la conseguente separazione di ossigeno molecolare, in quantità corrispondente, o quasi, all'idrogeno liberato al catodo. Si constata però, che anche l'acido adipico, o i prodotti che si formano per la depolarizzazione del suo anione, presentano ancora una certa sensibilità all'azione dell'ossigeno anodico, così da provocare altre reazioni secondarie, sulla cui natura noi non possiamo pronunciarcene ancora con sicurezza.

Alcune prove fatte per trovare le condizioni di miglior rendimento, variando i fattori della reazione, indicarono però subito che la formazione di idrocarburo non saturo aveva luogo e che il rendimento aumentava col crescere della concentrazione e della densità di corrente, a patto che la temperatura non si innalzasse di troppo, (a ciò si può provvedere facilmente, tenendo immersa la cellula nella quale si compie la reazione, in una miscela frigorifera di ghiaccio e sale). Così si constata che, mentre la densità di corrente salisce da 0.18 a 0.25-0.3-0.4-1.0, restando press'a poco costante la temperatura, la quantità di idrocarburi non saturi formati, da 0.6 % della miscela gasosa, salisce a 0.8, 1.0, 1.3, 1.8 %.

Per poter raccogliere una maggior quantità di gas, si prepararono 50 gr. della soluzione al 27 % di adipato bipotassico e si elettrolizzò per alcune ore, impiegando una densità di corrente di circa 0.6 e mantenendo la temperatura sotto 30°. Il gas che si svolgeva bolla a bolla, dopo averlo spogliato della  $\text{CO}_2$  che l'accompagnava, era condotto direttamente in un apparecchio per l'assorbimento, contenente bromo liquido e costituito da una serie di numerose piccole bolle disposte in modo da costringere il gas a mescolarsi intimamente con i vapori dell'alogeno, durante il passaggio a traverso; seguiva poi un refrigerante a serpentino immerso in miscela frigorifera, per trattenere il meglio possibile i prodotti della bromurazione, in vista delle piccole quantità che si sarebbero potute isolare. Il gas non assorbito, dopo lavato con soluzione di  $\text{KOH}$ , si raccoglieva in gasometro. Dopo raccolti così ca. 6 litri di gas, la soluzione si sostituiva con altrettanta nuova, perchè protraendo la elettrolisi nello stesso liquido, una troppo profonda alterazione incominciava a rendersi manifesta. Il prodotto della bromurazione liquido, separato dall'alogeno, lavato, essiccato fu sottoposto ad analisi.

La determinazione del punto di ebollizione diede, che, l'intervallo entro il quale il liquido passa, per reiterate distillazioni, è tra 156° e 167°, dalla prima all'ultima goccia (term. nel vap.), mentre solo una leggera traccia carboniosa rimane nel fondo del palloncino. Appariva subito evidente, che il

liquido era costituito da una mescolanza di due o più prodotti e più probabilmente dei due isomeri butileni bibromurati 2-3, 1-2 i cui punti di ebullizione sono risp. 158° e 165°-6°.

La determinazione di bromo diede:

72.58 % , [teor. 74.07 per  $(\text{CH}_2)_4 \text{Br}_2$ ].

Il peso specifico era: 1.805 a 18.5°, mentre quello dei due prodotti sumenzionati è rispettz. di 1.80 e 1.82. Quanto al terzo termine possibile, il bibromoderivato 1-4, il cui punto di ebullizione è molto più elevato (189°), si poteva tutt'al più sospettare che l'idrocarburo da cui dovrebbe derivarsi, il ciclotetrano, fosse rimasto nella massa gasosa non assorbita dal bromo, giacchè la sua indifferenza verso l'alogeno dovrebbe essere ancora maggiore che quella del suo omologo inferiore, il trimetilene o ciclopropane.

L'analisi del gas dopo il primo assorbimento indicava ancora la presenza di una piccola quantità di idrocarburo residuo. Fatto passare tutto ancora una volta per il bromo, si potè così separare una piccola quantità di prodotto bromurato solido giallo chiaro, che diventava oleoso in contatto dell'aria, ma che per la piccola quantità si sottrasse all'indagine analitica. Per analoga ragione si dovette rinunciare anche alla separazione dei costituenti la miscela dei prodotti bromurati, sopra descritta.

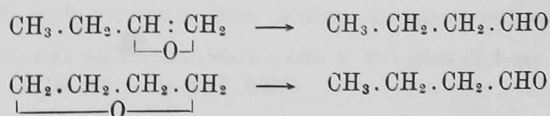
Il gas che rimane nel gasometro dopo quest'ultimo passaggio a traverso il bromo, è affatto spoglio di idrocarburi, e non contiene più che idrogeno, ossigeno e tracce di ossido di carbonio.

La sua composizione all'uscita della cellula elettrolitica era, in media, la seguente:

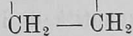
|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| $\text{CO}_2$ . . . . .          | 25 % |
| idrocarburi non saturi . . . . . | 1.5  |
| ossigeno . . . . .               | 12   |
| ossido di carbonio . . . . .     | 1.5  |
| idrogeno . . . . .               | 60   |

e varia a poco a poco, col procedere della reazione, a scapito del rendimento in idrocarburo.

Il rapporto tra ossigeno ed idrogeno rivela già la intensità del processo anodico di ossidazione, il quale vien reso manifesto anche dalla presenza di ossido di carbonio. Inoltre il liquido assume potere riducente per la formazione di sostanze a gruppo aldeidico, la cui origine si può interpretare anche ammettendo una azione diretta dell'ossigeno sull'idrocarburo non saturo o sul resto dell'anione depolarizzato:



Da quanto è sopra esposto risulta quindi che la decomposizione dell'acido adipico per azione della corrente elettrica, in soluzione del suo sale bipotassico, è più profonda che non si sia ammesso finora, ciò è reso evidente dalla grande quantità di anidride carbonica che si separa all'anodo. Resta anche constatato che questa decomposizione può avvenire con la separazione di idrocarburi non saturi (butileni); la spiegazione più semplice, che si presenta alla mente, sarebbe data da una reazione *primaria*, che avrebbe per oggetto l'anione, il quale depositata la carica all'elettrodo, dando luogo alla formazione del complesso instabile:  $\text{— OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO —}$ , dopo aver subito una parziale demolizione per la perdita dei due gruppi  $\text{COO}$ , metterebbe in libertà il gruppo bivalente  $\text{— CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{—}$ , il quale può divenire stabile, solo con la formazione di un assetto molecolare, che risponda alle esigenze della teoria di valenza. Delle tre forme possibili, in questo caso, resta esclusa quella ciclica  $\text{CH}_2 \text{— CH}_2$  e compaiono invece le



due altre:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{CH} : \text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . Si avrebbe dunque anche in questo caso un trasporto di atomi di idrogeno, per la formazione della doppia legatura. Il rendimento è molto basso. Forse con l'aggiunta di un depolarizzatore anodico adatto, sul quale si potesse riversare l'azione dell'ossigeno all'anodo, si arriverà ad ottenere una maggiore quantità di idrocarburo; questa sarebbe inoltre la migliore dimostrazione, che la formazione sua non è che il risultato di una reazione primaria, anziché il prodotto di reazione più complesse.

Lo studio della decomposizione elettrolitica dell'acido suberico, già iniziata, porterà, spero, maggior luce anche su questo fatto, sul quale vertono tutt'ora opinioni contraddittorie.

Quanto all'odore speciale etereo, che caratterizza i prodotti della reazione nel liquido elettrolisato, si spiega abbastanza facilmente, se si tien conto delle reazioni secondarie (formazione di alcoli ecc.), che accompagnano il fenomeno della decomposizione elettrolitica, e che danno luogo a formazione di sali eterici, tra i quali troviamo di frequente quelli di acidi non saturi.