

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

*Analisi dell'olio separato nella elettrolisi del suberato bipotassico.* — La parte insolubile in acqua, dopo essiccamento accurato venne sottoposta a riscaldamento graduale in bagno ad olio e solo quando fu raggiunta la temperatura di 180° incominciò a distillare qualche goccia di prodotto, mentre il termometro che si teneva immerso nel vapore saliva improvvisamente sopra 150°. Questo sarebbe stato sufficiente per escludere la presenza degli idrocarburi cercati; in ogni modo la loro assenza fu accertata più tardi nella separazione sistematica dei prodotti della reazione.

Essendosi osservato nel prodotto della elettrolisi una spiccata azione riducente sul liquido alcalino di Fehling e sulla soluzione ammoniacale di argento, si sperimentarono tutti i mezzi per riuscire alla separazione di composti e funzione aldeidica, la cui presenza si poteva prevedere per una serie di azioni secondarie di riduzione, o, più verosimilmente, di ossidazione, sui prodotti della elettrolisi stessa. Il bisolfito alcalino separò infatti una sostanza oleosa, insolubile nell'acqua e nei carbonati alcalini, che conservava in alto grado la proprietà di ridurre la soluzione ramica e facilmente si resinificava per riscaldamento con alcali caustici. Questa venne naturalmente messa in disparte e studiata a sè.

Un tentativo di distillazione frazionata a pressione ridotta (10 mm.) eseguito sull'olio in questione, dopo il trattamento con bisolfito, dimostrò subito che la sua composizione doveva essere delle più complesse, perchè la temperatura del vapore in distillazione continuava a salire, indicando così che le varie frazioni separate a piccoli intervalli dovevano avere una composizione diversa. Tutte le frazioni mostravano, oltre ad un odore etereo penetrante, una azione riducente energica ed immediata sulla soluzione diluita di permanganato potassico, come è caratteristica di composti non saturi.

Le prime frazioni, che avevano odore etereo più spiccato, furono sottoposte a saponificazione mediante potassa. Si ottenne così qualche cm<sup>3</sup> di un olio facilmente distillabile con vapor d'acqua, che alle proprietà fisiche e chimiche lasciava subito riconoscere la sua natura di alcole non saturo. La composizione centesimale trovata in base ai risultati analitici lo fa ritenere come *alcole essilenico*:

	Trovato	Calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
C	71.66 - 71.70	72.00
H	12.27 - 12.22	12.00

<sup>(1)</sup> V. questi Rendiconti pag. 79.

Il punto di ebullizione di questo prodotto si trova entro limiti di qualche grado, al di sotto di 160°. Probabilmente esso non è un prodotto del tutto unico, ma costituito da una mescolanza di isomeri, la cui diversità è data, verosimilmente, dalla differenza nel posto della doppia legatura.

Il suo peso specifico è 0,859 a 20°/0°, il che fa escludere che si possa trattare di alcoli a catena aliciclica, chè il peso specifico di tali composti è più elevato e spesso superiore a 0.9. Non si poteva pensare ad una separazione degli isomeri eventualmente presenti, per la quantità relativamente piccola del prodotto.

La neutralizzazione del liquido proveniente dalla saponificazione, mediante H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dil., dopo allontanati gli alcoli, diè un olio acido volatile anch'esso con vapor d'acqua, ma più difficilmente, la cui composizione corrisponde a quella di un *acido non saturo* a 7 atomi di carbonio rispondente alla formola C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>:

	Trovato		Calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
C	64.94	64.92	65.62
H	9.80	9.55	9.38

I principali caratteri fisici e chimici di questa sostanza corrispondono infatti pienamente a quelli di un acido non saturo; anche qui però si può intuire la presenza di isomeri per differenza di posto nella doppia legatura.

Facilmente si potè accertare che questo acido entra nella composizione del *sapone* separato dal liquido elettrolizzato: quel sapone non è infatti altro che il suo sale di potassio.

Meno facile e molto più laboriosa riuscì la separazione dall'*olio* di un'altra sostanza pochissimo solubile in acqua, solubile in etere e dotata anch'essa di odore etereo. Sospesa in acqua reagiva neutra al tornasole; non si discioglieva nei carbonati alcalini, anzi l'aggiunta di questi sali alla sua soluzione acquosa provocava nel liquido un intorbidamento e la separazione pressochè completa.

All'analisi diede gli stessi risultati che l'acido non saturo sopra descritto, conducendo pure alla formola C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>.

Ed ecco i risultati analitici ottenuti:

	Trovato		Calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
C	65.21	65.06	65.62
H	9.48	9.53	9.38

Questa sostanza, pure essendo neutra ed insolubile nei carbonati alcalini, si discioglie formando un sale di bario quando venga bollita con una soluzione di idrato baritico; da questo sale si separa poi, per azione degli acidi minerali, un nuovo composto, che ha tutti i caratteri di un vero acido. È solubilissimo in acqua, è solubile in alcool ed in etere; si decompone con

forte effervescenza i carbonati alcalini. Dalla soluzione del sale sodico precipita facilmente, con  $\text{AgNO}_3$ , il sale d'argento, che non si può ottenere cristallizzato senza che subisca una parziale decomposizione. Più facilmente invece si ha allo stato di purezza, in polvere cristallina dall'alcole assoluto, il sale di Bario. All'analisi diede:

	Trovato %	Calcolato per $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Ba}$
Ba	31.91	32.15

Lasciato a sè, dopo qualche tempo e specialmente se posto sopra essiccatore, l'acido si trasforma di nuovo nel prodotto neutro primitivo insolubile nei carbonati alcalini. Evidentemente si tratta del *lattone* di un ossiacido  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$ , la cui formazione si può del resto pienamente giustificare.

Un'altra particolarità svela la natura lattonica di questo prodotto, ed è il comportamento della sua soluzione acquosa satura a  $0^\circ$ , la quale riscaldata a  $25-30^\circ$  diventa lattiginosa, per riacquistare però limpidezza ad una temperatura vicina a  $80^\circ$ . Il suo peso specifico è un poco dissimile da quello dell'acqua, perchè a lungo andare il liquido lattiginoso perde la sua opalescenza ed il lattone si porta alla superficie.

La porzione di olio separata mediante il bisolfito alcalino risultò costituita da composti a funzione aldeidica, dai quali però non fu possibile separare un individuo nettamente caratterizzato.

Il *liquido alcalino acquoso* proveniente dalla elettrolisi, dopo separato l'olio sopradescritto, fu trattato con acido cloridrico diluito per liberare gli acidi organici esistenti sotto forma di sale. A questa operazione si fece precedere una estrazione con etere la quale diede solo tracce di un olio in tutto simile a quello separato prima ed analizzato.

L'acido cloridrico precipitò frazionatamente:

1) Una piccola quantità di *sapone* (prima che la neutralizzazione fosse raggiunta).

2) Un poco di *acido suberico*.

3) *Acidi non saturi oleosi* insieme ad altro acido suberico.

4) Una miscela di *acidi solubilissimi* in acqua ed estraibili con etere dalla soluzione salina.

Il sapone è eguale a quello prima descritto.

L'acido suberico così riottenuto rappresenta il prodotto non attaccato dalla corrente; è in quantità piccola, e ciò deriva certo dal fatto che, anche dopo incominciata la formazione di acidi monobasici per la sua decomposizione, esso è sempre quello che si incarica, per così dire, di condurre la maggior quantità di corrente ed è perciò soggetto in alto grado alle azioni di decomposizione anodica. Infatti, se si fa passare la corrente nel liquido da elettrolizzare fino a che la conducibilità è quasi scomparsa, si osserva

che nel liquido non rimane quasi più traccia di acido suberico, mentre acidi monocarbossilici si sono formati. In altre parole il valore della conducibilità di quella soluzione dipende essenzialmente dalla presenza dell'acido suberico.

Gli acidi non saturi oleosi separati sotto 3) sono della stessa natura di quelli che furono già trovati allo stato di etere nell'olio sovrannotante al liquido elettrolizzato. Si può inoltre facilmente accertare nella miscela la preponderanza dell'acido eptilenico.

Uno dei prodotti più interessanti della decomposizione è certamente la miscela acida solubile separata da ultimo. Questo, che non è un prodotto unico, ma evidentemente una mescolanza di vari termini, contiene disciolto ancora un poco di acido suberico, che va lentamente cristallizzando, ma è prevalentemente formato da ossiacidi e contiene verosimilmente anche degli acidi a funzione chetonica ed aldeidica.

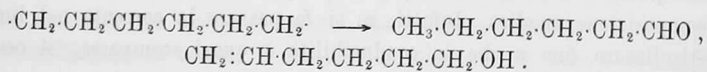
Una gran parte di questa sostanza, lasciata all'aria, diventa insolubile in acqua, rimane però la sua solubilità nell'etere e, ciò che è più curioso, si discioglie nelle soluzioni anche concentratissime di carbonato sodico, senza dare la minima effervescenza (purchè si allontani prima il poco acido suberico separatosi). Gli acidi minerali la separano, a quanto pare inalterata, dalla soluzione nel carbonato alcalino; riduce la soluzione di Fehling e quella ammoniacale di argento. Di questo prodotto insolubile, che ha un peso specifico maggiore di 1 e che si deve probabilmente considerare come un prodotto di condensazione degli acidi solubili, mi occupo presentemente e spero di poter presto concludere qualche cosa di preciso sulla sua natura.

\* \* \*

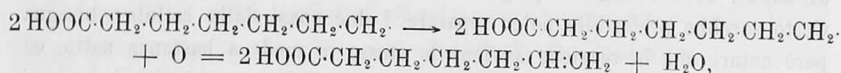
Cerchiamo ora di renderci conto della formazione delle sostanze separate analiticamente, tra i prodotti della decomposizione elettrolitica del suberato potassico.

La loro formazione si può spiegare con una serie di reazioni secondarie (in massima ossidazioni), che hanno spesso tra di loro un legame genetico.

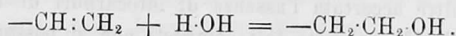
Per l'alcool a 6 atomi di carbonio si potrebbe ammettere che l'anione suberico perda contemporaneamente i due COO all'atto della scarica e lasci libero il residuo bivalente  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot$  il quale, analogamente a quanto avviene per il residuo tetracarbonico dell'acido adipico, tenderebbe a formare l'idrocarburo non saturo  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  o un suo isomero a catena normale aperta; però prima che ciò avvenga si fisserebbe dell'ossigeno al residuo instabile, dando luogo a formazione di aldeide, o di alcool non saturo:



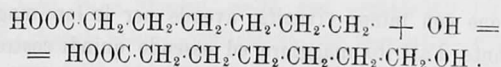
È più probabile però che si abbia invece da prima la separazione di un solo COO, e conseguente azione dell'ossigeno anodico, con formazione di acido non saturo:



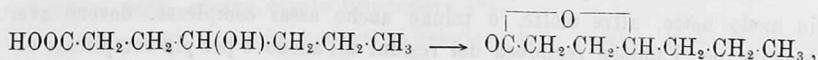
dal quale può trarre origine per addizione di acqua, l'ossiacido saturo corrispondente:



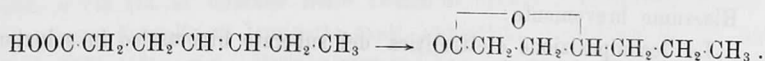
D'altra parte ossiacidi possono generarsi anche per azione diretta dell'ossidrilico sul residuo dell'anione:



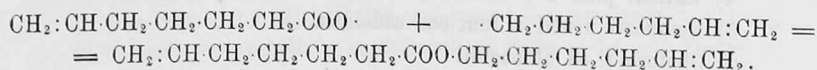
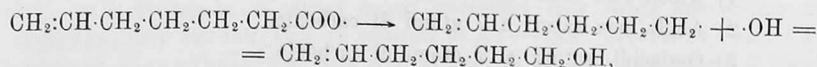
Non è poi da maravigliarsi che gli ossidrilici degli ossiacidi formati si trovino uniti ad altri atomi di carbonio che non siano gli estremi, perchè si sa che le doppie legature, specialmente in soluzione alcalina ed a caldo, tendono a spostarsi verso il carbossile; così si chiarisce la formazione di composti a natura di lattone, per un semplice processo di eterificazione interna, o anidificazione, quando si abbia la distanza voluta tra carbossile ed ossidrilico; per esempio:



ciò che si può avere del resto anche direttamente dagli acidi non saturi:



Accertata la presenza degli acidi non saturi e degli ossiacidi, riesce più facile spiegare l'origine dell'alcole a 6 atomi di carbonio non saturo e del suo sale eterico, per reazioni analoghe a quelle sopradescritte, sui residui della seconda decomposizione anodica, che si compie su questi nuovi acidi, i quali pure prendono parte al trasporto della elettricità nella cellula p. es.:



Come poi, vicino a questi gruppi principali di sostanze si formino anche acidi contenenti il carbonile chetonico o aldeidico, si spiega benissimo, tenendo conto degli ulteriori processi di ossidazione che si possono avverare all'anodo, dove l'ossigeno spiega, come s'è visto, una così energica azione. Certo sarebbe preferibile poter separare i due spazi della cellula; bisogna però notare che la reazione avviene lo stesso in modo a bastanza netto, ed una separazione automatica tra i vari termini si ha, perchè alcuni prodotti della reazione si trasportano rapidamente alla superficie, dove rimangono a galleggiare, sottraendosi così ad ulteriori azioni chimiche.

Abbiamo inoltre accertata l'assenza di idrocarburi di qualsiasi natura. Che nel caso dell'acido suberico tali composti non si possano in alcun modo isolare, almeno in quantità apprezzabile, per variare di concentrazione, di temperatura e di densità di corrente, meraviglia meno, quando si pensi al fatto che all'anodo ci troviamo di fronte a parti di molecola che verosimilmente si muovono con minor vivacità, avendo per la loro maggiore complessità un coefficiente d'attrito maggiore ed essendo quindi costrette a rimanere più lungo tempo in prossimità dell'ossigeno nascente all'anodo ed esposte alla sua azione. D'altra parte noi ammettiamo, in conformità alle vedute moderne sul comportamento degli acidi polibasici in soluzione, che la decomposizione elettrolitica di tali composti sia solo parziale, almeno per una gran parte delle molecole, che si abbiano cioè soprattutto anioni monovalenti, i quali deposta la carica e perduto il COO, assumono un assetto definitivo prima di subire nuova ionizzazione.

È certo che se questo gruppo di reazioni è fondamentale e si delinea in modo netto, altre molte, e talune anche assai complesse, devono aver luogo e per l'unione reciproca dei residui all'anodo e per più complicate ossidazioni. Ciò spiega a sufficienza la difficoltà di procedere ad una separazione dei singoli prodotti per procedere alla loro identificazione.

Riassumo brevemente:

La decomposizione elettrolitica del suberato bipotassico in soluzione concentrata, eseguita in cellula semplice tra elettrodi di platino (densità di corrente 0.5 A., temperatura 45° circa, 12 V.) avviene assai facilmente e rapidamente con forte sviluppo di CO<sub>2</sub>, vicino a poco ossigeno e circa 1% di CO.

Non si formano idrocarburi saturi, o non saturi.

Si hanno in prevalenza prodotti di ossidazione non saturi e tra gli altri si potè constatare la presenza di:

- 1) Alcoli non saturi a 6 atomi di carbonio.
- 2) Acidi non saturi a 7 atomi di carbonio.
- 3) Ossiacidi saturi a 7 atomi di carbonio.
- 4) Lattoni pure a 7 atomi di carbonio.
- 5) Composti neutri a funzione aldeidica.
- 6) Chetoacidi ed aldoacidi.