

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica-fisica. — *Elettrolisi di acidi organici bicarbossilici: acido acetilenbicarbonico* (1). Nota di B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una serie di lavori, i cui risultati furono pubblicati parecchi anni or sono (2), ho potuto dimostrare come la decomposizione di acidi organici bicarbossilici, mediante la corrente elettrica, nella soluzione dei loro sali, è assai varia e complessa, perchè varie e complesse sono le reazioni secondarie che possono aver luogo nello spazio anodico, nel momento in cui la molecola acida, giunta all'anodo, si scarica rimanendo esposta, sia pure per breve tempo, all'azione dell'ossigeno nascente.

Il più importante risultato di queste ricerche si può riassumere così: la formazione di idrocarburi, segnalata da Kolbe e studiata da Kekulé, per gli acidi succinico, fumarico e maleico, ha luogo in grado sempre minore per gli acidi a maggiore numero di atomi di carbonio. Ciò sembra essere in relazione col fatto che per questi acidi, più deboli, si verifica esclusivamente, o quasi, la dissociazione binaria, mentre per i primi termini, più energici, l'andamento della costante lascia intravedere una parziale dissociazione ternaria.

Allo studio dei principali acidi della serie satura e della serie etilenica si aggiunse, per iniziativa di G. Bruni e per opera di A. Borgo, quello dell'*acido acetilenbicarbonico*, primo e più importante termine della serie a triplo legame. Alcuni risultati preliminari furono esposti brevemente al Congresso delle scienze tenutosi in Padova nel 1909.

Ricordo qui che l'A., elettrolizzando soluzioni al 20 % di acido, o di sale sodico, con, o senza diaframma, usando una corrente di circa 100 ampères per dm.<sup>2</sup> e tenendo raffreddato ed agitato il liquido, notò da prima imbrunimento del liquido, che egli interpreta come dovuta a formazione di carbone libero, in seguito alla scomposizione ternaria



formazione di piccole quantità di un idrocarburo — non identificato — ed in un caso formazione, all'anodo, di una piccola quantità di acido mellitico.

Si credette opportuno di rifare alcune prove su scala un po' più vasta e variando un poco le condizioni dell'esperienza. Nello stesso laboratorio, con l'aiuto diligente del laureando G. B. Fasoli, preparai dunque una rilevante quantità dell'acido in questione, seguendo le prescrizioni di Ad.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova.

(2) Questi Rend. XIII. 2. 112; XV. 1. 574; XVI. 2. 79 e 139; XVII. 2. 331; Gazz. chim. it. XXXIV. 2. 504; XXXVII. 2. 338 e 386; XXXIX. 1. 46.

Bayer <sup>(1)</sup>, e curando soprattutto la purificazione del prodotto, la cui facile alterabilità può giustificare il sospetto di parziali trasformazioni.

*Elettrolisi senza setto poroso* di una soluzione al 25 % di sale bipotassico, eseguita con una corrente della densità 50 amp. × dm.<sup>2</sup>; catodo di rete di platino cilindrica, e anodo interno di spirale di platino di 1 mm. di diametro. Voltaggio ai morsetti 4,3 ÷ 3,8 volts. L'esperienza fu condotta in modo che il termometro immerso nell'interno della spirale anodica non segnasse più di 17° C.

I gas che si svolgevano furono raccolti, al tubo d'uscita della cellula elettrolitica, direttamente con la buvetta di Hempel, o conservati in piccoli gazometri su acqua salata.

L'elettrolisi fu protratta per 16,6 ore (circa 1000 minuti), cioè sino alla scomparsa dell'ossido di carbonio dalla miscela gasosa. La seguente tabella riassume chiaramente l'andamento della scomposizione :

$d = Adm^2$	25	25	50	50	50	50	50	50	50	50
$t'$	10'	280'	400'	525'	585'	600'	635'	720'	750'	1000'
Idroc. n. sat. % . . . .	0.0	2.5	2.9	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	—
CO <sub>2</sub> " . . . .	12.4	12.5	13.1	8.6	8.1	8.0	7.6	6.4	6.5	—
CO " . . . .	28.0	4.8	4.8	23.9	26.1	26.1	1.6	0.5	0.0	—
O <sub>2</sub> " . . . .	0.0	16.2	13.7	0.0	0.0	0.0	25.8	27.1	26.5	—
TOTALE % . . . .	40.4	36.0	34.5	33.0	34.2	34.1	35.0	34.0	33.0	—

La differenza a 100, non sempre determinata, idrogeno; nessun idrocarburo saturo.

L'anidride carbonica, dopo le prime ore di elettrolisi, si svolge in quantità pressochè costante. L'ossido di carbonio, che si presenta da principio in grandi quantità, diminuisce rapidamente, per aumentare in su l'ottava ora, precipitando, dopo la decima, rapidamente a zero.

Con le variazioni nel contenuto in ossido di carbonio, si accordano le variazioni inverse nelle quantità di ossigeno svolto, così che la somma di questi due componenti si mantiene quasi costante.

La differenza tra questo andamento, diremo così, saltuario, e quello regolare osservato da A. Borgo, è dovuta probabilmente al fatto che, contrariamente a quanto egli aveva fatto, nelle nostre esperienze evitammo di proposito l'agitazione del liquido.

Si nota poi la formazione di una piccola quantità di idrocarburo non saturo, assorbibile dall'acqua di bromo, come dall'acido solforico fumante,

(<sup>1</sup>) Ber. d. d. chem. Ges. 18, pagg. 677 e 2269.

la cui comparsa (nelle prime ore) pare in rapporto con la diminuzione dell'ossido di carbonio.

*Identificazione dell'idrocarburo non saturo.* — Tutta la miscela gassosa raccolta nei gasometri (circa 17 litri), fu fatta passare a traverso una serie di apparecchini contenenti i reattivi adatti all'assorbimento dei componenti  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ; e il gas rimanente veniva condotto in una soluzione ammoniacale di cloruro rameoso di recente preparazione. Si iniziò tosto la formazione di un precipitato leggero rosso-sangue, che raccolto, lavato ed essiccato (durante l'essiccamento volge al nero), fu sottoposto ad alcune prove. Una piccola quantità fu messa su una lamina metallica, a pochi centimetri da una eguale quantità di acetiluro di rame ottenuto per azione di acetilene puro sulla stessa soluzione rameosa, e si procedette al riscaldamento lento ed eguale della lamina metallica mediante una lampada Bunsen, la cui fiammella ne lambiva una estremità egualmente lontana dai due campioncini. Raggiunta la temperatura di esplosione, si videro i due prodotti esplodere nello stesso istante. La prova fu ripetuta più volte, con uguale risultato: ed io la ritengo altrettanto conclusente quanto una determinazione quantitativa dei componenti.

Si forma dunque dell'*acetilene*, per quanto in piccola quantità. Restava da sapersi dove e in seguito a quale reazione.

Eseguiamo una *elettrolisi in cellula, con gli spazi divisi da parete porosa*, al fine di poter raccogliere ed esaminare separatamente gas anodici e gas catodici ( $d = 50 \text{ amp. dm.}^2$ ; tensione ai morsetti  $7 \div 5 \text{ volts}$ ; temper. del liquido anodico  $20\text{-}25^\circ$ ). La cellula elettrolitica scelta per l'esperienza era necessariamente maggiore per far posto al cilindro di porcellana porosa, e i due spazi ben divisi e muniti di un tubo di uscita ciascuno. Il gas proveniente dall'anodo, dopo essere stato guidato a traverso apparecchini per l'assorbimento della  $\text{CO}_2$ , dell' $\text{O}_2$  e del  $\text{CO}$ , doveva attraversare una soluzione ammoniacale di cloruro rameoso. I gas catodici venivano senz'altro condotti sopra una soluzione di questo reattivo. Si potè constatare che lo *acetilene proviene dall'anodo*, perchè solo i gas anodici provocarono una precipitazione di acetiluro di rame,

Questo composto, lavato ed essiccato, fu riconosciuto con la prova di confronto dianzi descritta.

Quanto all'andamento generale dell'elettrolisi, esso si può considerare analogo a quello precedentemente descritto. L'analisi dei gas anodici dà:

dopo  $\frac{1}{2}$  ora:  $\text{CO}_2$  60 %; idr. n. sat. 1,1 %  $\text{O}_2$  30 %;  $\text{CO}$  9,0 % circa  
" 9 ore: " 45 " " " 0,0 " " 0,0 " " 55 " "  
" 12 " quasi esclusivamente ossigeno.

Interessante è il fatto che, dopo un certo numero di ore, l'acido acetenbicarbonico è completamente scomparso, e la elettrolisi va a carico del-



l'idrato alcalino rimasto e del carbonato formatosi durante il processo di decomposizione.

Abbiamo cercato anche l'acido mellitico, sospendendo la elettrolisi del sale qualche ora dopo l'inizio; ma non ci è mai stato possibile di svelarne la presenza. Potemmo isolare, sì, piccole quantità di acido fumarico; ma acido mellitico, mai.

*Elettrolisi dell'acido acetilenbicarbonico puro* in soluzione al 10 %. Abbiamo adoperato per questa prova un prodotto ulteriormente purificato, allo scopo soprattutto di stabilire la provenienza dell'acetilene:  $d = 50 \text{ amp.} \times \text{dm.}^2$ ; tensione 2,5 volts temper. 7° circa. Senza parete porosa e senza agitazione. Il liquido perde rapidamente la leggerissima colorazione ambracea, per diventare perfettamente e permanentemente incolore.

L'analisi del gas misto diede:

dopo 1 ora: CO<sub>2</sub> 10,0 %; idroc. n. sat. tracce; O<sub>2</sub> 22,2 %; CO 4,0 %  
" 4 ore: " 8,2 " " " " " 24,8 " " 2,0 "

Il gas, eliminati come il solito i componenti ossigenati, fu condotto a traverso la soluzione ammoniacale di cloruro rameoso; solo dopo lungo tempo si poté notare la formazione di una piccolissima quantità di acetiluro.

Sulla formazione dell'acetilene si possono fare ipotesi diverse. La più semplice e verosimile è che esso provenga dalla decomposizione anodica di piccole quantità di acido fumarico (o maleico), originatasi durante la preparazione dell'acido acetilenbicarbonico stesso, escluso un processo di riduzione elettrolitica.

Data la formazione, costantemente verificata, di acido fumarico nella preparazione di acido acetilenbicarbonico, si capisce come ne sia estremamente difficile l'allontanamento completo, tanto più che vorosimilmente essi formeranno soluzioni solide (1). Abbiamo però notato che, in seguito ad una accurata purificazione dell'acido acetilenbicarbonico, la quantità di acetilene svoltosi all'anodo diminuisce fin quasi a scomparire. Io credo, perciò, che si debba escludere un'origine diretta di questo idrocarburo dall'acido acetilenbicarbonico.

La scomposizione elettrolitica dell'acido acetilenbicarbonico puro e del suo sale potassico apparisce completa, nelle condizioni descritte, con separazione dei due gruppi COO carbossilici e con ossidazione a CO del carbonio centrale della molecola. Il processo di ossidazione della molecola organica procede con una certa velocità (specialmente se si evita l'agitazione, che impedisce l'accumulo dell'acido intorno all'anodo), per la considerevole conduttività dell'acido e del suo sale e per la conseguente azione dell'ossigeno nascente su atomi di carbonio non saturi e dotati quindi di una forte reattività.

(1) Cfr. G. Bruni, *Feste Lösungen u. Isomorphismus*, Leipzig, 1908, pagg. 60 e 72-73.

Una tale ossidazione è, d'altra parte, più comprensibile che non una separazione di carbonato libero, la quale, verosimilmente, richiederebbe la concorrenza di un numero grande di resti ( $\cdot C : C \cdot$ ) — ammesso che possa esistere, durante un tempo finito, questo aggruppamento libero — perchè questa separazione, che a prima giunta può sembrare della massima semplicità, dipende forse da una reazione di grado superiore.

Non abbiamo mai potuto constatare la formazione di qualsiasi sospensione incolore, o colorata, che potesse far nascere il sospetto della presenza di carbone colloidale; nessun effetto Tyndall si manifestò mai nel liquido prelevato dallo spazio anodico, e negative furono anche le ricerche all'ultramicroscopio a fessura (Zsigmondy-Siedentopf).

La spiegazione dell'effetto osservato da A. Borgo si può forse trovare nella formazione di corpi complessi contenenti il gruppo carbonilico (analoghi ai corpi umici), che la forte agitazione del liquido usata dall'A. avrebbe strappato alla ulteriore ossidazione totale.

Per quanto riguarda l'acido mellitico, riscontrato una volta dallo stesso operatore, nessuna traccia nelle nostre esperienze. È quindi probabile che la piccola quantità di questo acido trovata da Borgo fosse già presente nell'acido acetilenbicarbonico da lui impiegato, formatosi verosimilmente per polimerizzazione di questo durante la sua preparazione. Ricordiamo, a questo proposito, che l'acido propiolic dà, per polimerizzazione alla luce, l'acido trimesinico.

Meglio potrebbe pensarsi — come conseguenza di una dissociazione binaria — alla sintesi anodica di acidi contenenti più volte il triplo legame (diacetilenbicarbonico...); si tratterebbe però sempre di corpi assai poco stabili, sui quali l'ossigeno anodico avrebbe facile presa.

In ultima analisi, la decomposizione elettrolitica dell'acido acetilenbicarbonico si presenta come molto semplice e chiara, più chiara forse di quante sono state studiate finora in questo campo, e quasi paragonabile a quella dell'acido ossalico.

Ho in corso esperienze sull'elettrolisi dell'*acido fenilpropiolico*.