ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica-fisica. — *Elettrolisi di acidi organici: acido fenilpropiolico* [1]. Nota di B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La scomposizione elettrolitica dell'acido acetilenbicarbonico e del suo sale potassico in soluzione, nelle condizioni da me sperimentate precedentemente [2], si presenta come una delle più semplici e più facilmente interpretabili, tra tutte quelle che io ebbi occasione di studiare da alcuni anni a questa parte. In ultima analisi si è visto che, impiegando una corrente di sufficiente intensità, l'acido brucia completamente all'anodo, formando ossido di carbonio ed anidride carbonica. Nessuna sintesi, dovuta a residui anodici, ò potuto constatare.

Era interessante di vedere se questa grande facilità alla scomposizione, dovuta evidentemente alla presenza del triplo legame nella molecola dell'acido acetilenbicarbonico, si manteneva anche nel più semplice derivato della serie aromatica: l'acido fenilpropiolico. L'acido fenilpropiolico, che si differenzia già notevolmente dall'acido acetilenbicarbonico per essere monobasico anzichè bibasico, è ben lungi dal possedere l'energia di quest'ultimo, che si può paragonare all'acido solforico. L'acido fenilpropiolico si può collocare tuttavia tra il formico e l'ossalico, o, meglio, tra il formico ed il maleico, a lato dell'acido tartronico, od ossimalonico. La sua costante di dissociazione elettrolitica è $5{,}9 \times 10^{-3}$ a 25°, per una diluizione $60 \div 963$ (W. Ostwald).

L'acido fu preparato dal cinnamico seguendo le prescrizioni di Liebermann e Sachse ed avendo cura soprattutto di eliminare completamente l'alogeno dall'acido cinnamico bromurato.

La elettrolisi fu eseguita sul sale potassico dell'acido fenilpropiolico, ad una concentrazione di circa 28 %. Non si potè eseguire la elettrolisi sulla soluzione acquosa dell'acido libero, perchè esso è molto poco solubile nell'acqua; e non si potè adottare in nessun caso il sètto poroso per separare lo spazio anodico dal catodico. Anche in mancanza di sètto poroso, specialmente se la cellula è piccola e non si provvede ad una viva agitazione del liquido, può accadere che, dopo alcuni minuti, la corrente non passi

[1] Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni. La parte sperimentale fu eseguita con la collaborazione del laureando C. L. Spica.

[2] Questi Rendiconti, vol. XXIV, 1° sem., pag. 611 (1915).

più, in causa di un forte deposito di acido libero, che va ad incrostare l'anodo.

La provetta, in cui si fece l'elettrolisi del sale, aveva un diametro di circa 4 cm. L'anodo era costituito da una spirale di platino filo; superficie immersa circa 12 cm^2; una rete di platino, disposta attorno l'anodo, funzionava da catodo.

Il cilindro era chiuso da un tappo di gomma in cui entravano, oltre ai due elettrodi, un termometro, un tubo per l'uscita dei gas ed un agitatore ad elica munito di chiusura a mercurio.

Furono saggiate, da prima, piccole densità di corrente, ma senza alcun altro effetto che la scomposizione di acqua. Quasi nessuna scomposizione organica si manifesta con densità al di sotto di 25 A $\times$ dm^2 se si ha cura di raffreddare con ghiaccio la soluzione, in modo che la temperatura non arrivi ai 20°; se la temperatura sale al disopra di 50°, incomincia a rendersi manifesta una scomposizione, per lo svolgimento di CO_2. Contemporaneamente però diminuisce la quantità di ossigeno, che si svolge all'anodo.

I. *Durata dell'elettrolisi*: 4 ore.

A $\times$ dm^2	8.3	16.6	16.6	25	25	25	25	25
t^o	12°	12°	19°	19°	50°	52°	45°	70°
Sost. non sat.	0	0	0	0	0	0	0	0
CO_2	3.9*	2.9*	0	0	0	1.6	2.4	3.6
O_2	31.6	31.6	30.1	31.6	29 7	30.5	30.1	—
O_2/H_2	0.48	0.48	0.42	0.46	0.42	0.44	0.44	—

II. *Durata dell'elettrolisi*: 47 ore. Nelle prime ore si ebbe:

A $\times$ dm^2	41.5	66	75	66	75	66	25	16.6
t^o	73°	95°	92°	85°	80°	95°	70°	56°
Sost. non sat.	0.4	0.2	0.2	0	0.3	0	0.1	0
CO_2	3.1	7.2	7.9	4.2	7.4	11.3	12.6	3.5
O_2	25.5	24 7	23 9	29 8	22.1	18.3	25 4	30.2
O_2/H_2	0.35	0 35	0.35	0.45	0.31	0.35	0.41	0.45

* L'anidride carbonica trovata in queste due analisi è dovuta al carbonato alcalino con cui si è saturato l'acido per formarne il sale.

Il più caratteristico fatto di questa elettrolisi è che non si è mai potuto constatare la presenza di ossido di carbonio nei gas della scomposizione.

Di là da una certa temperatura si svolgono invece piccole quantità di composti non saturi, assorbibili dal bromo e dal reattivo solforico.

La ricerca dell'acetilene, che si presenta talora nella scomposizione elettrolitica di composti aromatici, diede risultato negativo. Nelle prime ore dell'elettrolisi si ebbe invece marcatissimo odore di acetofenone, del quale, sulle prime, non era facile di spiegar l'origine. C. Glaser [1], ha trovato che riscaldando acido fenilpropiolico con acqua a 120°, si forma fenilacetilene, il quale poi, per addizione di 1 molecola d'acqua, può fornire acetofenone:

$$C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot C \vdots CH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 .$$

Una reazione analoga, evidentemente, avviene anche nella elettrolisi; ed è molto probabile che tra i prodotti di scomposizione si trovi, quindi, anche il fenilacetilene. Ma la scomposizione stessa è troppo lenta perchè si possano separare quantità di tali prodotti riconoscibili all'analisi. Si può tuttavia escludere che tali sostanze traggano origine da una semplice scomposizione per le elevate temperature della soluzione elettrolizzata. Alcune prove a parte dimostrano facilmente che la soluzione stessa del sale può sopportare anche un prolungato riscaldamento a 120°, senza che una alterazione del prodotto si renda manifesta.

È però un fatto facilmente constatabile, che le reazioni secondarie di questi processi elettrolitici presentano spesso molta analogia con le reazioni che ànno luogo nei processi termici di scomposizione.

La comparsa dell'anidride carbonica durante il processo di elettrolisi ad elevate temperature si potrà attribuire in parte al carbossile dell'acido; ma non deve sfuggire il fatto che, contemporaneamente alla comparsa del CO_2, si nota una diminuizione dell'ossigeno. Una parte di esso viene quindi fissata sulla molecola organica, e contribuisce alla formazione del CO_2. Ciò si vede molto bene nelle due piccole tabelle sopra riportate, confrontando il contenuto percentuale di CO_2 nella miscela gasosa colle quantità di ossigeno svoltesi, o, meglio ancora, col rapporto $O_2 : H_2$, che va diminuendo man mano che la temperatura sale mentre cresce il CO_2.

Non si può quindi più parlare di una semplice scomposizione elettrolitica, perchè anche l'ossigeno anodico entra in azione contro la molecola dell'acido.

Nonostante la presenza del triplo legame, l'acido fenilpropiolico presenta dunque una grande stabilità all'elettrolisi, contrariamente a quanto ho potuto constatare per l'acido acetilenbicarbonico.

In questo, l'acido fenilpropiolico si avvicina moltissimo all'acido benzoico, col quale à comuni molte altre proprietà, quali la poca solubilità,

[1] Liebig's Annalen, *154*, pag. 151.

la volatilità con vapor d'acqua, la sublimabilità. Esso si ritrova in massima parte inalterato dopo il passaggio della corrente, come se si trattasse di un acido minerale; e le piccole quantità di prodotti secondarî, di aspetto oleoso, che si separano in seguito ad una scomposizione forzata (forte densità di corrente e temperatura piuttosto elevata), provengono da fatti, che non sono certo in relazione diretta col processo elettrolitico, ma derivano da reazioni molto meno chiare e non prevedibili, come sono quelle che ànno la loro origine nei processi di ossidazione anodica

La formazione di acido benzoico, che avrebbe potuto considerarsi verosimile, come conseguenza di una completa ossidazione della catena carbonica, pare non abbia luogo. In nessun caso ho potuto isolare questo acido, nè comunque constatarne la presenza nelle soluzioni saline del prodotto sottoposto ad elettrolisi.

Patologia vegetale. — *Un'esperienza sull'azione reciproca fra radici micotrofiche di piante diverse.* Nota di L. Petri, presentata dal Socio G. Cuboni.

È già noto da lungo tempo come l'olivo vegeti assai stentatamente in vicinanza di boschi di quercie; un tal fatto può essere spiegato sia come una conseguenza dell'eccessivo sfruttamento del terreno o di un particolare stato di stanchezza di questo, sia anche come un effetto dell'antagonismo che eventualmente potrebbe verificarsi fra le radici delle due specie di piante. Si tratta infatti di due apparati radicali essenzialmente diversi per il loro modo di diffondersi nel terreno e per la struttura delle loro estremità assorbenti. Mentre nelle quercie è costante la trasformazione della maggior parte delle radichette in micorize ectotrofiche, nell'olivo le radici micotrofiche sono tutte di tipo endotrofico.

È ormai dimostrato che i funghi concorrenti alla produzione di una categoria di micorize sono sistematicamente diversi da quelli che dànno origine all'altra. È quindi ammissibile che una lotta per lo sfruttamento del terreno possa verificarsi fra i funghi simbiotici di alberi a micorize endotrofiche e quelli di alberi a micorize ectotrofiche, con una conseguenza sensibile per la pianta ospite, tanto ammettendo un'utilità della simbiosi per l'albero, come negando un vero e proprio mutualismo fra fungo e radici, giacchè resta sempre possibile il danno che una data specie potrebbe risentire dall'azione di un micelio, il cui parassitismo è solo tollerato dalle radici di un'altra sorta di piante. A questo riguardo anzi è stato più volte oggetto di discussione il parassitismo che i funghi delle micorize potrebbero esercitare, in condizioni eccezionali, sulle stesse radici, all'estremità delle quali ordinariamente si trovano in un armonico rapporto di simbiosi. Non esiste