

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCC.
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

Fisica. — *Spettri ultravioletti di assorbimento degli isomeri orto, meta e para* ⁽¹⁾. Nota II del dott. R. MAGINI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

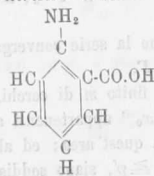
Dopo i fenoli bivalenti e gli acidi ossibenzoici già considerati vennero studiati gli acidi *amidobenzoici* e, parzialmente, gli acidi *ftalici*.

III. *Acidi amidobenzoici.*



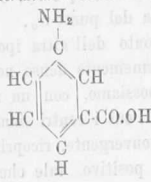
p. m. 137

Ac. orto-amidob.



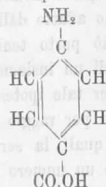
p. d. f. 145°

Ac. meta-amidob.



p. d. f. 174°

Ac. para-am.



p. d. f. 187°

Esaminai i prodotti di Kalbaum e di Merck. I risultati sono riportati nella seguente tabella.

TAB. I.

Num. di litri H ₂ O per 1 gr. molec.	AC. O-AMIDOBENZOICO	AC. M-AMIDOBENZOICO	AC. P-AMIDOBENZOICO
	$C_6H_4(NH_2)(CO_2H) = 1:2$	$C_6H_4(NH_2)(CO_2H) = 1:3$	$C_6H_4(NH_2)(CO_2H) = 1:4$
250	tras. $\lambda = 3581 (d)$	tras. $\lambda = 3240 (d)$	tras. $\lambda = 3265$
	B. 3581 (d) — 2778 (d)	— —	— —
	tras. 2778 (d) — 2714	— —	— —
	da $\lambda = 2714$: ass. cont.	da $\lambda = 3240 (d)$: ass. cont.	da $\lambda = 3265$: ass. cont.
350	tras. $\lambda = 3529$	tras. $\lambda = 3199 (d)$	tras. $\lambda = 3100$
	B. 3529 — 2823	B. 3199 (d) — 2750	— —
	tras. 2823 — 2750	tras. 2750 — 2631 (d)	— —
	da $\lambda = 2750$: ass. cont.	da $\lambda = 2631 (d)$: ass. cont.	da $\lambda = 3100$: ass. cont.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Pisa.

Num. di litri H ₂ O per 1 gr. molec.	AC. O-AMIDOBENZOICO C ₆ H ₄ (NH ₂)(CO ₂ H) = 1:2	AC. M-AMIDOBENZOICO C ₆ H ₄ (NH ₂)(CO ₂ H) = 1:3	AC. P-AMIDOBENZOICO C ₆ H ₄ (NH ₂)(CO ₂ H) = 1:4
500	tras. $\lambda = 3490$ B. 3490 — 2859 tras. 2859 — 2611 (dd) da $\lambda = 2611$: ass. cont.	tras. $\lambda = 3180$ B. 3180 — 2800 (in questa banda sono visibili alcuni raggi più intensi) tras. 2800 — 2598 da $\lambda = 2598$: ass. cont.	tras. $\lambda = 3067$ (d) — — — — da $\lambda = 3067$ (d) : ass. cont.
1000	tras. $\lambda = 3392$ B. 3392 — 3020 (sono però visibili alcuni raggi intensi nell'interno di questa banda) tras. 3020-2588 (lo spettro trasmesso è debole fra 3020 e 2900) da $\lambda = 2588$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2574$ — — lo spettro è leggermente debole in corrispondenza della prima banda. da $\lambda = 2574$: ass. cont.	tras. $\lambda = 3021$ (dd) — — — — da $\lambda = 3021$: ass. cont.
1500	tras. $\lambda = 2574$ lo spettro è sempre un poco debole fra 3300 e 3020, ma la banda può dirsi scomparsa. da $\lambda = 2574$ ass. cont.	tras. $\lambda = 2501$ (dd) lo spettro è debole assai da 2550 a 2501. da $\lambda = 2501$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2994$ (d) — — — — da $\lambda = 2994$ (d) : ass. cont.
2000	tras. $\lambda = 2539$ in corrispondenza della banda d'assorbimento lo spettro è sempre un poco debole.	tras. $\lambda = 2501$ (s) da $\lambda = 2501$ (s) : ass. cont.	tras. $\lambda = 2976$ (d) da $\lambda = 2976$ (d) : ass. cont.
3000	tras. $\lambda = 2388$ — — da $\lambda = 2388$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2382$ — — da $\lambda = 2382$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2337$ (d) B. 2937 — 2420 (dd) tras. 2420 (dd) — 2381 (dd) da $\lambda = 2381$: ass. cont.
4000	tras. $\lambda = 2300$ lo spettro è trasmesso integralmente.	tras. $\lambda = 2300$ lo spettro è trasmesso integralmente.	tras. $\lambda = 2920$ (d) B. 2920 — 2430 tras. 2430 (dd) — 2352 da $\lambda = 2352$: ass. cont.

(Segue TAB. I).

Num. di litri H ² O per 1 gr. molec.	Ac. O-AMIDOBENZOICO	Ac. M-AMIDOBENZOICO	Ac. P-AMIDOBENZOICO
	C ₆ H ₅ (NH ₂)(CO ₂ H) = 1 : 2	C ₆ H ₄ (NH ₂)(CO ₂ H) = 1 : 3	C ₆ H ₄ (NH ₂)(CO ₂ H) = 1 : 4
5000	—	—	tras. λ = 2912 (d) B. 2912 — 2432 tras. 2432 — 2344 (d) da λ = 2344: ass. cont.
7500	—	—	tras. λ = 2723 (d) (è debole sino da λ = 2950) B. 2723 — 2501 tras. 2501 (s) — 2300
10 000	—	—	lo spettro è trasmesso assai debolmente fra λ = 2950 e λ = 2700 circa; è quasi impercettibile fra λ = 2700 e λ = 2500 circa; è trasmesso senza variazione nell'estremo u. v.

I tre acidi amidobenzoici sono energicamente assorbenti e presentano delle bande molto estese. Confrontando la posizione di queste con quelle presentate dagli acidi ossibenzoici, si scorge subito che le prime sono spostate, rispetto alle seconde, verso lo spettro luminoso. L'introduzione di un gruppo *amido* nella catena benzenica fa dunque spostare le bande verso il rosso, conformemente alla osservazione di Pauer.

Il comportamento dell'acido para-amidobenzoico è assai strano. Esso manifesta le bande di assorbimento alla diluizione 1/3000 n, quando quelle degli isomeri sono già scomparse. Non solo, ma le presenta energicamente a grandi diluizioni. Le soluzioni di questo acido, anche se diluite, sotto l'azione della luce dell'arco e del calore tendono a prendere una rilevante colorazione gialla, che forse turba il fenomeno. Ciò avviene in parte anche per l'acido meta-amidobenzoico.

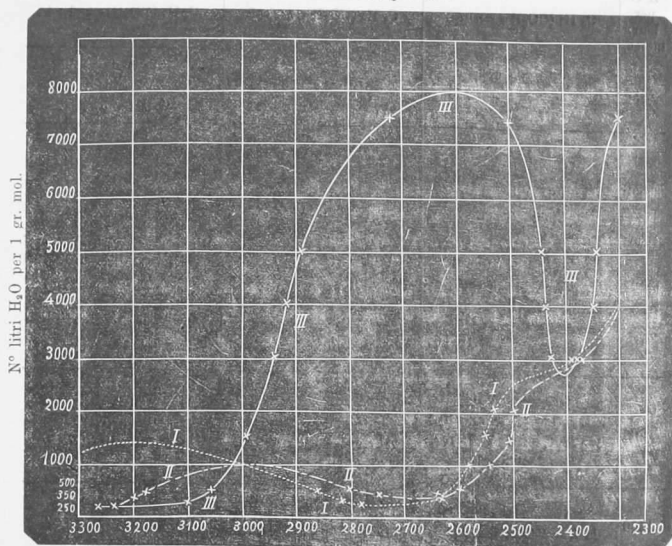
Le soluzioni inferiori a 1/3000 n dell'isomero *para* presentano una larga banda che comprende quasi la metà dello spettro.

Per ordine di trasparenza decrescente i tre isomeri possono essere messi in quest'ordine: *meta*, *orto*, *para*.

Però il *para* distanzia moltissimo l'*orto*.

ACIDI AMIDOBENZOICI.

- I. — Ac. orto-am.
 II. — - - - - - Ac. meta-am.
 III. — ———— Ac. para-am.



Lunghezze d'onda.

FIG. 1.

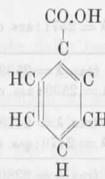
IV. Acidi ftalici.



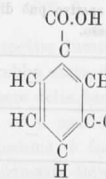
Ac. isoftalico

Ac. tereftalico

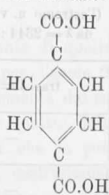
Ac. ftalico



p. d. f. 190°



p. d. f. 300°



Furono esaminati i prodotti di Kalbaum e di Merk. Gli acidi isoftalico e tereftalico vennero studiati solo parzialmente a causa della loro debolissima solubilità.

TAB. II.

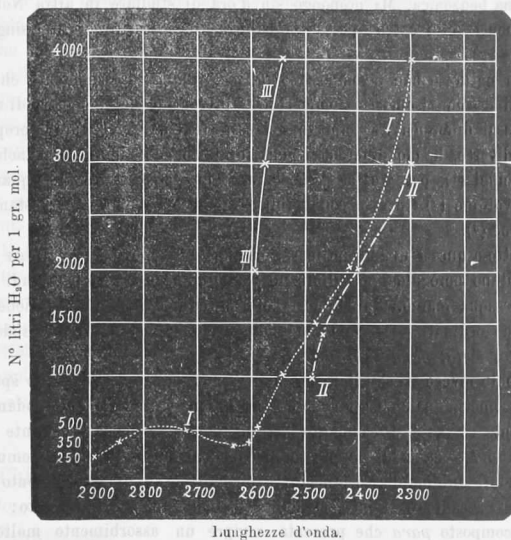
Num. di litri H ² O per 1 gr. molec.	ACIDO FTALICO $C_6H_4(CO_2H)_2 = 1:2$	ACIDO ISOFTALICO $C_6H_4(CO_2H)_2 = 1:3$	ACIDO TEREFTALICO $C_6H_4(CO_2H)_2 = 1:4$
250	tras. $\lambda = 2890$ da $\lambda = 2890$: ass. cont.	- -	- -
350	tras. $\lambda = 2844$ B. 2844 - 2630 (d) tras. 2630 (d) - 2600 (dd) da $\lambda = 2600$ circa: ass. cont.	- -	- -
500	tras. $\lambda = 2590$ lo spettro è però debo- lissimo fra $\lambda = 2800$ e $\lambda = 2630$ circa. da $\lambda = 2590$: ass. cont.	- -	- -
1000	tras. $\lambda = 2540$ lo spettro è debole fra $\lambda = 2800$ e $\lambda = 2778$ circa. da $\lambda = 2540$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2483$ (d) - - da $\lambda = 2483$: ass. cont.	- - - -
1500	tras. $\lambda = 2482$ da $\lambda = 2482$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2457$ (d) da $\lambda = 2457$: ass. cont.	- -
2000	tras. $\lambda = 2411$ (dd) (l'estremo u. v. è debole) da $\lambda = 2411$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2399$ (d) da $\lambda = 2399$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2598$ da $\lambda = 2598$: ass. cont.
3000	tras. $\lambda = 2344$ (dd) (l'estremo u. v. è debole) da $\lambda = 2344$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2300$ (d) lo spettro può dirsi tras- messo.	tras. $\lambda = 2571$ da $\lambda = 2571$: ass. cont.
4000	tras. $\lambda = 2300$	- -	tras. $\lambda = 2539$ da $\lambda = 2539$: ass. cont.
6000	-	-	tras. $\lambda = 2479$ da $\lambda = 2479$: ass. cont.
8000	-	-	tras. $\lambda = 2380$ da $\lambda = 2380$: ass. cont.
10000	-	-	lo spettro è completamente trasmesso.

Anche questi tre isomeri, per quanto non completamente studiati, si sono dimostrati energeticamente assorbenti ed in un grado quasi eguale a quello dei precedenti composti.

Dopo l'osservazione fatta per gli acidi ossibenzoici relativamente alla introduzione di un carbossile nella catena benzenica ed al conseguente spo-

ACIDI FTALICI.

- I. — Ac. ftalico
- II. — - - - - - Ac. isoftalico
- III. — ———— Ac. tereftalico



Langhezze d'onda.

Fig. 2.

stamento delle bande verso lo spettro luminoso, in confronto di quelle presentate dai fenoli bivalenti, sarebbe stato da attendersi per l'acido ftalico, per esempio, un nuovo spostamento delle bande, dipendentemente dal secondo carbossile della catena. Invece, se si confronta (fig. 2) lo spettro dell'acido ftalico con quello della pirocatechina, è facile accorgersi che la posizione della banda di assorbimento è rimasta immutata e che, contrariamente al prevedibile, essa si è fortemente ristretta per l'acido ftalico.

L'aggiunta di un altro carbossile altera quindi, e quasi annulla, le modificazioni portate da un primo carbossile.

Per grado di assorbimento crescente i tre isomeri seguono la medesima regola che i precedenti composti, potendo infatti essere posti in quest'ordine: *meta*, *orto*, *para*.

Dalle precedenti esperienze risulta che i biderivati benzenici hanno tutti un assorbimento tale da ricordare l'ordine di grandezza degli assorbimenti metallici. Rammentando lo studio fatto dal Pauer per il benzene e per alcuni derivati, mi sembra che tale assorbimento, non riscontrato mai in altri composti di natura diversa, costituisca una vera e propria caratteristica della catena benzenica. Mi propongo sin d'ora di studiare in altra Nota da quali elementi della catena possa probabilmente scaturire questa singolare proprietà.

È poi naturale che i composti *orto*, *meta*, *para*, dal momento che non sono legati da una isomeria troppo sottile, presentino degli spettri di assorbimento assai differenti fra loro. Infatti essi, oltre ad avere delle proprietà chimiche diverse, hanno differenti i punti di fusione e differiscono anche per i pesi specifici (1), per i calorici specifici tanto a parità di peso quanto a parità di volume (2), per le conducibilità molecolari e per le costanti di dissociazione (3).

Rispetto a questi ultimi dati caratteristici gli isomeri *orto*, *meta* e *para* non presentano però alcun parallelismo fra loro, nè è possibile quindi ordinarli in nessuna maniera, all'infuori del confronto dei punti di fusione, per i quali sono ordinati — secondo le temperature crescenti — nel modo che segue: *orto*, *meta*, *para*.

Di fronte invece all'assorbimento nella regione ultravioletta dello spettro, i singoli isomeri, qualsiasi i gruppi sostituenti, presentano un andamento perfettamente costante. Il composto *meta* è sempre il meno assorbente ed è seguito dall'*orto*, ma assai dappresso, per modo che essi hanno a comune il massimo ed il minimo d'assorbimento e le loro curve di assorbimento procedono quasi accanto o si intrecciano in tutto l'estremo ultravioletto; viene ultimo il composto *para* che presenta sempre un assorbimento molto più forte ed un andamento completamente indipendente da quello degli altri due, specialmente nelle regioni estreme.

Concludendo, si può dire che:

- 1° tutti i composti studiati presentano un fortissimo assorbimento;
- 2° essi mostrano quasi sempre delle spiccate bande, le quali risul-

(1) Kraft, Ber. 13; Schröder, Ibid. 12; Id. Jahresb. der Chemie, 1879.

(2) Stohman e Langbein, J. f. prakt. Ch. 45, pag. 305, 1892; Stohman, Kleber e Langbein, ibid. 40, pag. 78, 1889.

(3) Oswald, Abh. d. kgl. Sächs. Ges. d. W. 15; Zeitschr. phys. Ch. 3, pag. 170, 241, 369, 1889.

tano spostate verso lo spettro luminoso quando ad un *idrossile* si sostituisce un *carbossile* o un gruppo *ammido*;

3° l'introduzione di un *secondo carbossile* nella catena sembra annullare completamente l'aumento dell'assorbimento e lo spostamento delle bande prodotte dall'introduzione di un primo gruppo;

4° gli isomeri esaminati possono, per grado di assorbimento crescente, specialmente per quello che essi manifestano a grandissime diluizioni nell'estremo ultravioletto, essere costantemente disposti in quest'ordine: *meta*, *orto*, *para*;

5° gli isomeri *meta* ed *orto* hanno, per quanto diversi, assorbimenti analoghi, cogli stessi massimi e minimi; al contrario gli isomeri *para* presentano degli assorbimenti estremamente intensi ed indipendenti da quelli degli altri isomeri.

Quest'ultime conclusioni provano che la *posizione dei gruppi costituenti una molecola ha una influenza decisiva e caratteristica sull'assorbimento dei raggi ultravioletti*. Quest'influenza, che si manifesta in modo particolare sui raggi d'onda più corta, dice anche che *l'assorbimento di un composto non può essere una proprietà additiva*, contrariamente ai risultati ottenuti dallo Spring (1) per la parte visibile dello spettro.

Il fenomeno dell'assorbimento, connesso colla rifrazione e colla risonanza destata nelle particelle dei corpi dalle oscillazioni dell'etere, sarebbe quindi in determinati rapporti colla *posizione* dei gruppi molecolari, ossia colla *forma* delle molecole.

Nel caso degli isomeri *orto*, *meta*, *para* il massimo effetto si ha quando i gruppi sostituenti sono attaccati ad *opposti* atomi di carbonio della catena benzenica.

Chimica. — *Ricerche sulla Parasantonide e sull'acido Parasantonico* (2). Nota II di L. FRANCESCONI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Azione dell'idrossilammina a freddo sulla parasantonide.

La Parasantonide reagisce con l'idrossilammina alla temperatura ordinaria e dà un composto di addizione l'*acido parasantonin-idrossammico* (?) $C^{15}H^{21}O^4N$ —, il quale a 100° perdendo gli elementi dell'acqua dà la *parasantonin-ossimide* (?) $C^{15}H^{19}O^3N$.

Si disciolgono a caldo gr. 33 di Parasantonide e gr. 18,5 di cloridrato di idrossilammina in 400 cc. di alcool al 90 %; si lascia quindi raffreddare

(1) Bulet. de l'Ac. Roy. des Sc. ecc. de Belgique, s. 3^a, t. 33, 1897.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.