

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

Queste due formole, per quanto si è detto sopra, si possono rispettivamente così scrivere sotto forma di determinante:

$$(II) \begin{vmatrix} s_{m-c+1} & s_{m-c+2} & \dots & s_{m+n-2c+1} \\ s_{m-c} & s_{m-c+1} & \dots & s_{m+n-2c} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ s_{m-n+1} & s_{m-n+2} & \dots & s_{m-c+1} \end{vmatrix}, \quad (III) \begin{vmatrix} t_{n-c+1} & t_{n-c+2} & \dots & t_{n+m-2c+1} \\ t_{n-c} & t_{n-c+1} & \dots & t_{n+m-2c} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ t_{n-m+1} & t_{n-m+2} & \dots & t_{n-c+1} \end{vmatrix},$$

ove valgono sempre le precedenti notazioni.

La citata formola del prof. Segre si ottiene, come caso particolare dalle formole precedenti, supponendo uguali tra loro le p nelle (II), (II'), oppure uguali tra loro le q nelle (III), (III').

Infine la (I) nel caso particolare $c = \min(m, n)$ costituisce una formola dovuta a S. Roberts (!).

Per le applicazioni geometriche di cui sono suscettibili le mie formole, come pure rispetto a quistioni analoghe a questo problema, rimando alla mia citata Nota da pubblicarsi negli Atti dell'Accademia di Torino.

Fisica. — *I raggi ultravioletti e l'isomeria stereochimica* (2)

Nota del dott. R. MAGINI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

1. Le ipotesi sulla configurazione nello spazio delle combinazioni del carbonio hanno condotto ad ammettere e riconoscere l'esistenza di composti isomeri corrispondenti ad una stessa formola di costituzione, facilmente trasformabili gli uni negli altri ed aventi proprietà fisiche e chimiche eguali o quasi eguali. Una tale isomeria, delicata e sottile, è spiegabile e rappresentabile soltanto se messa in relazione colla disposizione relativa nello spazio degli atomi o dei gruppi atomici componenti la molecola.

Un esempio, anzi il più semplice, si ha quando un atomo di carbonio è *asimmetrico*, cioè unito a quattro atomi o gruppi di atomi tutti differenti fra loro; allora, nonostante che sia possibile una sola formola di costituzione e che non sia quindi concepibile una isomeria originata da una differente costituzione, possono esistere due diversi prodotti tetrasostituiti, rappresentabili sotto la forma di due tetraedri irregolari simmetrici rispetto a un piano e quindi non sovrapponibili. È noto che in tal caso, dipendentemente dal senso

(1) *Sur l'ordre des conditions de la coexistence des équations algebriques à plusieurs variables*, Journ. für Math., 67, 1867.

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

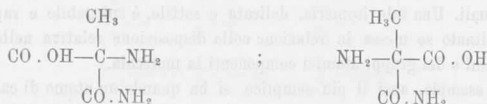
diverso del giro con cui, rispetto ad un gruppo, possono essere percorsi gli altri gruppi, le due forme sono otticamente inverse e costituiscono i cosiddetti *antipodi ottici*. È il caso delle due *asparagine*: l'*ordinaria* (levogira) e la *destrogira dolce* di Piutti.

Un caso poco diverso dal precedente si ha quando due atomi di carbonio asimmetrici sono uniti tra loro per una valenza. Immaginando allora di rappresentare i prodotti sostituiti con due tetraedri uniti per un *vertice*, colla ipotesi che essi possano ruotare liberamente intorno al loro asse comune, sono possibili tre isomeri dipendentemente dalla diversa disposizione dei gruppi in ciascun tetraedro, e cioè il *levogiro*, il *destrogiro*, e l'*inattivo* per compensazione intramolecolare, corrispondente al caso in cui un tetraedro sia inverso all'altro. Un altro isomero inattivo è poi quello che si ottiene facendo il composto *racemico* con un egual numero di molecole *destrogire* e *sinistrogire*. Gli *acidi tartarici* offrono un esempio di questa singolare isomeria.

Se si immagina invece che i due precedenti tetraedri sieno uniti per una *costola*, ossia che i due atomi sieno uniti ognuno con due valenze, il sistema non presenta più rotazione libera e sono possibili soltanto due isomeri, la forma *cis* e la forma *trans*. L'esempio classico di questa isomeria è presentato dagli acidi *maleico* e *fumarico*.

Nella presente Nota mi sono proposto, in prosecuzione del lavoro già iniziato con due Note precedenti sugli isomeri *incolori* (1), di studiare gli spettri ultravioletti delle *asparagine*, degli *acidi tartarici*, degli *acidi maleico* e *fumarico*, per vedere se, e sino a qual punto, differenze così delicate di *conformazione molecolare* sono capaci di influire sul fenomeno dell'assorbimento.

2. Asparagine.



Ho studiato i prodotti gentilmente messi a disposizione per questo studio dal prof. Piutti. Dati la piccola solubilità ed il leggero potere assorbente dell'asparagina, ho fatto a caldo delle soluzioni corrispondenti a 1 gr. mol. su 3 litri di acqua, per non avere degli assorbimenti troppo deboli, quali appunto sono quelli presentati dalle soluzioni diluite; poi le ho esaminate rapidamente, dopo averle filtrate, mantenendo il liquido verso i 60° ed assicurandomi che non si fossero formati cristallini di precipitazione. Poi, in

(1) Rend. Acc. dei Lincei, vol. XII, 2° sem., fasc. 2°, p. 87 e fasc. 7°, p. 260, 1903.

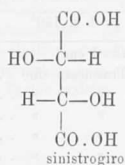
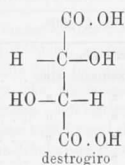
vece di studiare altre soluzioni, ho preferito far variare lo spessore del liquido in esame nel vasetto di assorbimento.

Ho avuto costantemente i seguenti risultati:

Num. di litri H ² O per 1 gr. mol	Spessore	Lunghezza d'onda λ dell'ultimo raggio trasmesso	
		Aspar. destrogira	Aspar. levogira
3	cm. 1	$\lambda = 2382$	$\lambda = 2382$
"	" 2,2	$\lambda = 2413$	$\lambda = 2413$
"	" 3,3	$\lambda = 2472$	$\lambda = 2472$

Non sembra quindi esistere alcuna differenza nell'assorbimento delle due forme otticamente inverse.

3. Acidi tartarici.



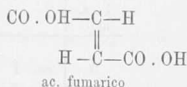
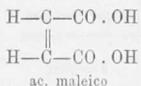
(p. d. f. 170°).

Esaminai i prodotti preparati con somma cortesia per questo studio dal prof. Körner. Anche in questo caso ho preferito far variare lo spessore anzichè la diluizione. Ecco i risultati ottenuti per il *destrogiro* e per il *levogiro*, cioè per le forme *opposte*.

Num. di litri H ² O per 1 gr. mol.	Spessore	Lunghezza d'onda λ dell'ultimo raggio trasmesso	
		Ac. tart. destrogiro	Ac. tart. levogiro
0,470	cm. 1	$\lambda = 2535$	$\lambda = 2535$
"	" 2,2	$\lambda = 2581$	$\lambda = 2581$
"	" 3,3	$\lambda = 2628$	$\lambda = 2628$

Anche il composto *racemico*, studiato e confrontato col destrogiro e levogiro, ma a maggior diluizione, causa la sua piccola solubilità, ha dato gli stessi risultati, malgrado ne differisca per molte proprietà fisiche. Altrettanto avviene per l'*inattivo*.

4. Acido maleico ed acido fumarico.



Esaminai i prodotti di Kalbaum e di Merck e preparai le soluzioni titolate con alcool etilico assoluto. I risultati furono concordanti. Sono riassunti nella seguente tabella quelli ottenuti per le soluzioni studiate sotto lo spessore di un centimetro.

Num. di litri di alcool per 1 gr. molec.	ACIDO MALEICO $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ (<i>cis</i>)		\mathcal{A}	ACIDO FUMARICO $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ (<i>trans</i>)	
	p. d. f. 130°	p. m. 116		p. d. f. 200°	p. m. 116
	$s = 1$ cm.			$s = 1$ cm.	
4,873	Trasmesso sino . . . $\lambda = 3100$		112	Trasmesso sino . . . $\lambda = 3212$	
10	" " " " . . . $\lambda = 3001$		90	" " " " . . . $\lambda = 3091$	
20	" " " " . . . $\lambda = 2929$		102	" " " " . . . $\lambda = 3031$	
50	" " " " . . . $\lambda = 2912$		61	" " " " . . . $\lambda = 2973$	
75	" " " " . . . $\lambda = 2844$		46	" " " " . . . $\lambda = 2890$	
100	Trasmesso sino . . . $\lambda = 2719$		46	Trasmesso sino . . . $\lambda = 2765$ lo spettro è assai debole sino da 2850.	
150	Trasmesso sino . . . $\lambda = 2625$ in alcune fotografie si scorge lo spettro sino a $\lambda = 2598$, ma è debolissimo.		—	Trasmesso sino . . . $\lambda = 2625$ le fotografie sono assai più deboli di quelle ottenute coll'acido maleico, ma egualmente estese.	
200	Trasmesso sino . . . $\lambda = 2598$		— 10	Trasmesso sino . . . $\lambda = 2588$ lo spettro è debole, ma più esteso che per l'acido maleico.	
250	Trasmesso sino . . . $\lambda = 2588$		— 26	Trasmesso sino . . . $\lambda = 2562$ può ripetersi la osservazione precedente.	
400	Trasmesso sino . . $\lambda = 2546$ (<i>d</i>)		— 45	Trasmesso sino . . $\lambda = 2501$ (<i>s</i>) lo spettro è debole sino da 2630.	
600	Trasmesso sino . . . $\lambda = 2501$		— 18	Trasmesso sino . . . $\lambda = 2483$	

Num. di litri di alcool per 1 gr. molec.	ACIDO MALEICO	A	ACIDO FUMARICO
	$C_2H_2(CO_2H)_2$ (<i>cis</i>)		$C_2H_2(CO_2H)_2$ (<i>trans</i>)
	p. d. f. 130° p. m. 116		p. d. f. 200° p. m. 116
800	$s = 1$ cm. Trasmesso sino . . $\lambda = 2413$ (<i>dd</i>) lo spettro è assai debole nell'ultima regione, e più che per l'acido fumarico.	— 31	$s = 1$ cm. Trasmesso sino $\lambda = 2382$ lo spettro è un po' debole fra 2470 e 2420; è debole anche nella regione estrema.
950	Trasmesso sino . . $\lambda = 2382$ (<i>d</i>) lo spettro è sempre un po' debole nella regione prossima a $\lambda = 2382$, ove sembra leggermente troncato; in questa regione è più debole che per l'acido fumarico.	—	Trasmesso sino . . $\lambda = 2382$ (<i>s</i>) lo spettro non differisce dal precedente che per una maggiore intensità: la ultima regione è però invariata e sembra come troncata bruscamente su $\lambda = 2382$.
1200	Trasmesso sino . . $\lambda = 2382$ (<i>s</i>) lo spettro, non molto intenso apparisce come troncato su $\lambda = 2382$; al di là di questo limite non è visibile nessun raggio.	—	Trasmesso sino . . $\lambda = 2382$ (<i>ss</i>) lo spettro è nelle ultime regioni più intenso di quello ottenuto dall'acido maleico ed apparisce sempre bruscamente interrotto.
2500	Trasmesso sino . . $\lambda = 2300$ (<i>d</i>) si scorgono, specialmente nella parte della fotografia dello spettro che corrisponde alla luce emessa dall'elettrodo positivo, quasi tutti i raggi sino $\lambda = 2300$, ma debolmente sino da $\lambda = 2382$.	—	Trasmesso sino . . $\lambda = 2300$ (<i>d</i>) può ripetersi per questo acido l'osservazione fatta qui in fronte per l'acido maleico.

L'assorbimento dei due acidi isomeri non è identico. Sotto lo spessore di un centimetro e per soluzioni concentrate (a soluzioni più concentrate di quella che figura per la prima nella tabella, i due acidi non furono potuti studiare causa la piccola solubilità del fumarico), l'acido maleico è più trasparente del fumarico; poi, verso la soluzione $\frac{1}{150} n$, e cioè in corrispondenza della lunghezza d'onda $\lambda = 2625$ all'incirca, i due acidi hanno un assorbimento sensibilmente eguale. Per diluizioni maggiori si rovescia l'andamento dei due acidi ed il maleico diventa più assorbente del fumarico. Infine per diluizioni ancora più forti ed in corrispondenza dell'estremo ultravioletto i due isomeri tornano ad avere sensibilmente lo stesso assorbimento. Tutto ciò risulta ancor più chiaramente dalla seguente tabella e dalla fig. 1, dove sono riportati i risultati sperimentali ottenuti studiando le stesse soluzioni sotto lo spessore di mm. 1,85.

Num. di litri di alcool per 1 gr. mol.	ACIDO MALEICO	<i>A</i>	ACIDO FUMARICO
	<i>s</i> = mm. 1,85		<i>s</i> = mm. 1,85
4,873	Trasmesso sino . . . $\lambda = 2987$	120	Trasmesso sino . . . $\lambda = 3057$
10	" " " . . . $\lambda = 2747$	165	" " " . . . $\lambda = 2912$
20	" " " . . . $\lambda = 2720$ (<i>d</i>)	45	" " " . . . $\lambda = 2765$ (<i>i</i>)
35	" " " . . . $\lambda = 2599$	- 53	" " " . . . $\lambda = 2546$
50	" " " . . . $\lambda = 2546$	- 63	" " " . . . $\lambda = 2488$
100	" " " . . . $\lambda = 2439$ (<i>d</i>)	- 35	" " " . . . $\lambda = 2404$
150	" " " . . . $\lambda = 2382$ (<i>d</i>)	-	" " " . . . $\lambda = 2382$ (<i>ss</i>)
	lo spettro è un po' debole nell'ultima regione; è debolissimo, specie in confronto di quello dato dal fumarico, da $\lambda = 2395$ a $\lambda = 2382$.		lo spettro è molto intenso e presenta una interruzione brusca su $\lambda = 2382$; al di là non compare nessuna riga.

La differenza degli spettri dei due acidi è dunque sotto uno spessore più piccolo, assai più accentuato di quel che non apparisca collo spessore di un centimetro. Per renderci conto di ciò bisogna riflettere che i due isomeri sono fortemente assorbenti; sotto un grosso spessore essi devono tendere a sembrare quasi egualmente *neri*, se così può dirsi, di fronte alla luce ultravioletta; mentre manifestano il loro *colore* caratteristico allorchè lo strato è più sottile. In altre parole deve avvenire per essi quello che accade per due sostanze fortemente colorate e scure, ed i cui toni di colore sieno di poco differenti: il tono rispettivo sarà più facilmente apprezzabile sotto un piccolo spessore che non sotto uno spessore grosso.

Ambedue gli isomeri manifestano poi, sotto i due spessori, un assorbimento fortissimo a principiare da $\lambda = 2382$, ove gli spettri sembrano come troncati bruscamente; se qui non ha luogo una vera e propria banda di assorbimento, esiste certamente per ambedue un minimo di trasparenza. Il fatto che alla diluizione di $\frac{1}{2500}$ *n* sotto lo spessore di un centimetro sono ancora debolissimi i raggi più refrangibili di $\lambda = 2382$, mentre sono intensi quelli d'onda più lunga, può stare in favore della prima ipotesi.

5. Da tutto quello che è stato detto sin qui, risulta che i due acidi maleico e fumarico, legati da una isomeria stereochimica, mostrano un comportamento analogo, ma non identico, rispetto ai raggi ultravioletti e ciò in dipendenza della diversa *posizione* dei carbossili. Ciò è in perfetto accordo con quanto vogliono e lasciano prevedere le moderne teorie chimiche, le quali assegnano appunto ai composti legati da questa isomeria delle differenze chimiche e

fisiche più grandi di quelle che intercedono fra gli isomeri ottici precedentemente studiati e per i quali non sono state trovate differenze sensibili (1). Infatti i due acidi hanno anche differenti i punti di fusione, i calori specifici (2); le conducibilità elettriche e le costanti di dissociazione (3).

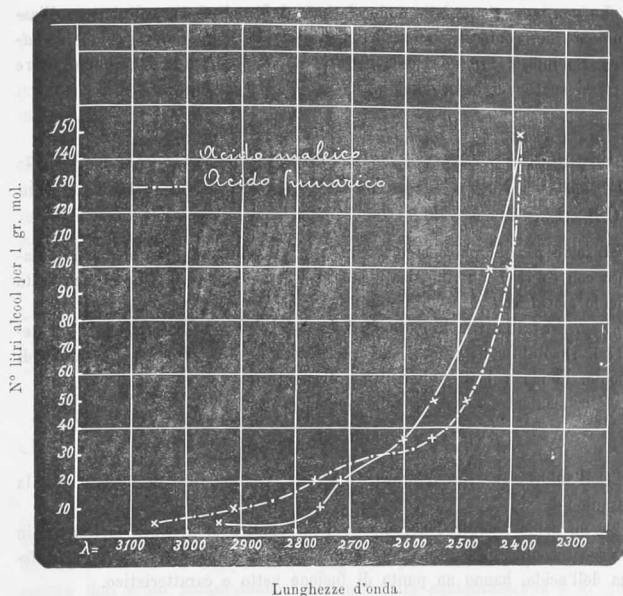


Fig. 1.

Concludendo si può dire che:

1° Gli isomeri stereochimici che presentano una concordanza completa in tutte le proprietà all'infuori di una sola, il potere rotatorio, per il quale è invece possibile una differenza, hanno — almeno i composti esaminati — un assorbimento perfettamente *identico*, dipendentemente dall'*eguaglianza delle dimensioni molecolari*;

(1) I. H. Van't Hoff, *Leçons de chimique physique*, II parte, pag. 122.

(2) Stohman, Kleber e Langbein, *J. f. prakt. Chem.* 41, pag. 574, 1890.

(3) Oswald, *Abh. d. hgl. Sächs. Ges. d. W.* 15, pag. 95, 1889; *id. Zeitschr. f. phys. Chem.* 3, pag. 380, 1889.

2° gli isomeri stereochimici nei quali esiste un doppio legame determinante una forma *cis* ed una forma *trans*, come appunto gli *acidi maleico* e *fumarico*, presentano invece un assorbimento spiccatamente *diverso*, ma dello stesso ordine di grandezza, dipendentemente dalla *diversa configurazione delle rispettive molecole*.

La *configurazione* della molecola ha quindi un'influenza decisiva sull'assorbimento dei composti, e l'assorbimento stesso non è una *proprietà additiva*. Se infatti così non fosse gli *isomeri di posizione* dovrebbero avere gli stessi spettri di assorbimento.

Chimica. — *Ricerche sulla parasantonide e sull'acido parasantonico* (1). Nota III di L. FRANCESCONI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

L'acido parasantonico si ottenne dalla parasantonide per breve riscaldamento con soluzione di un alcali caustico o con una soluzione concentrata di acido cloridrico (2).

Esso cristallizza facilmente da tutti i solventi, in grossi cristalli trimeatrici (3). È solubile nell'alcool, nell'etere acetico, nel cloroformio e cloruro di carbonio. Fonde a 170° previo rammollimento.

È otticamente attivo. In soluzione cloroformica (4).

$$\alpha_D = -98^{\circ},51.$$

Coll'anidride acetica, cloruro di acetile, pentacloruro di fosforo ridà la parasantonide.

È un acido energico; decompone i carbonati e si eterifica facilmente in soluzione alcoolica per mezzo dell'acido cloridrico gassoso. I suoi eteri a differenza dell'acido, hanno un punto di fusione netto e caratteristico.

L'etere metilico fonde a 183°,84°. $\alpha_D = -15^{\circ}$.

L'etere etilico fonde a 172°. $\alpha_D = -99^{\circ},89$.

Azione dell'idrossilammina sull'acido parasantonico. Comp. C¹²H¹²O⁴N. L'acido parasantonico ed i suoi eteri composti non reagiscono con l'idrossilammina in soluzione idroalcolica in presenza di carbonato di calcio, a differenza degli acidi santonico e metasantonico e dei loro eteri che danno le monoossime.

D'altra parte l'acido reagisce in soluzione alcalina in presenza di un forte eccesso di idrossilammina con una sola molecola di questa sostanza, per

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(2) S. Cannizzaro e Valente, J. 1878.

(3) Stüver, Gazz. 8, pag. 340.

(4) Carnelutti e Nasini, Ber. 13, pag. 2210.