

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

un diaframma il galvanometro ritornava a zero: risolvendo il diaframma il galvanometro di nuovo deviava.

Le esperienze furono fatte nei mesi di Agosto-Settembre 1880 (milleottocentottanta) nella scuola di disegno che si trova al piano terreno dell'Istituto tecnico di Firenze: fui coadiuvato in tali esperienze dal dott. Guido Alessandri allora mio aiuto, ora professore nel R. Liceo di Potenza. Debbo pure ringraziare per lo zelo e per la intelligenza con cui mi secondarono il sig. Raffaello Turchini meccanico di questo Gabinetto fisico, nonchè tutto il personale dei Gabinetti di Fisica e di Meccanica di questo Istituto.

Non ho ancora, per mancanza di un motore sufficiente e di adatto locale, potuto continuare queste esperienze, che ho qui indicate per prender data, contentandomi di affermare l'esistenza del fatto da me scoperto: mi riserbo ad altro tempo a ritornare sullo stesso argomento con mezzi migliori, per determinare le leggi che regolano il fenomeno.

Fisica. — *Relazione fra il doppio legame e l'assorbimento nello spettro ultravioletto* (1). Nota dal dott. R. MAGINI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

1. L'esame degli spettri ultravioletti dei biderivati benzenici eseguito precedentemente (2) studiando l'assorbimento degli isomeri *orto*, *meta*, *para*, mi condussero alla conclusione che i composti di tale serie presentano un assorbimento il cui ordine di grandezza è quello degli assorbimenti metallici. Ad eguale conclusione era giunto il Pauer (3) studiando i seguenti composti: benzene, toluene, orto-, meta- e para-xilene, benzene monoclorato, monoiodato e monobromato; anilina, nitrobenzene, azobenzene, amidoazobenzene. Questi composti, al pari degli altri dodici da me studiati e cioè i fenoli bivalenti, gli acidi ossibenzoici, amidobenzoici e ftalici, presentano *tutti* degli assorbimenti intensissimi ed assai lontani, per grandezza, da quelli ordinariamente mostrati dagli altri composti organici incolori. Inoltre i loro spettri sono caratterizzati da spiccate bande di assorbimento. Il benzolo, per esempio, che è uno dei più trasparenti della serie benzenica, mostra un energico assorbimento (Pauer, l. c.) anche se studiato con lo spessore di un *micron*; altrettanto avviene per il toluolo con lo spessore di un mezzo *micron*.

Dei composti da me studiati, l'assorbimento minore è presentato dalla resorcina, la quale passare inalterato lo spettro ultravioletto, con lo spessore di un centimetro, se la sua soluzione ha la diluizione di $\frac{1}{2000}$ nor-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Fisico dell'Università di Pisa.

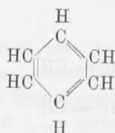
(2) Rendiconti dei Lincei, Vol. XII, 2° sem., s. 5ª, fasc. 2° e 7°.

(3) Wied. Ann. B. 61, 1897.

male. Altri composti lasciano passare tutti i raggi sino a $\lambda = 2300$, alle successive diluizioni $1/4000$, $1/5000$ normale; mentre a tale diluizione sono ancora assorbenti gli acidi orto- e meta- ossibenzoici; e gli acidi tereftalico, paraossibenzoico, para-amidobenzoico lo sono ancora rispettivamente alle diluizioni $1/8000$, $1/10000$ normale.

L'energico potere assorbente di tutti questi composti colpì la mia attenzione e pensai che tale singolare proprietà potesse costituire una caratteristica della catena benzenica o, quanto meno, di qualche suo elemento. E mi feci l'ipotesi che una tale influenza fosse esercitata dai *doppi legami*, che compariscono appunto in tutte le formole dei composti esaminati e che l'assorbimento fosse in una certa dipendenza della *natura* dei legami, quali sono immaginati e definiti dalle teorie moderne della stereochemica.

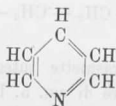
2. Esclusa l'ipotesi che l'enorme assorbimento sopra descritto potesse derivare dalla *catena chiusa* (mostrerò nel seguente paragrafo che il fenomeno si riscontra anche nei composti alifatici), per rendersi conto, per esempio, dell'assorbimento del benzene



non rimangono in campo che due sole ipotesi: o esso deriva dai sei gruppi CH o deriva dai doppi legami. Ma è facile persuadersi che la prima ipotesi è inammissibile. Infatti i gruppi CH non portano nessun assorbimento negli zuccheri e negli acidi tartarici, che sono invece trasparentissimi ai raggi ultravioletti.

Si noti che il saccarosio, che secondo la formola data da Tollens e da Fischer, contiene otto gruppi CH, è trasparentissimo, trasmettendo lo spettro, con una soluzione di 250 gr. in un litro di acqua e con lo spessore di 10 cm., sino alla lunghezza d'onda $\lambda = 2217,8$ (¹). E altrettanto accade per il glucosio.

Resta allora la seconda ipotesi, quella dei doppi legami. Incomincerò dal considerare l'assorbimento presentato da composti un po' diversi, anzi chimicamente assai lontani dal benzene. La piridina



studiata dal Pauer allo stato di liquido puro e con uno spessore infinitesimo

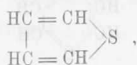
(¹) Soret, Arch. de Gen., P. III, T. 10, n. 11, 1883.

(fra lastrine di quarzo compresse l'una contro l'altra) trasmetteva lo spettro sino a $\lambda = 2837$, e si mostrava quindi energicamente assorbente. Rifacendo le esperienze con le sue soluzioni, ho avuto, per lo spessore di 1 cm., i seguenti risultati:

sol. $1/10$ normale	trasmette sino	$\lambda = 2782$
" $1/100$ "	"	$\lambda = 2739$
" $1/1000$ "	banda di ass. da $\lambda = 2598$ a $\lambda = 2430$	" " $\lambda = 2310$
" $1/2000$ "		forte indebolimento dello spettro fra $\lambda = 2552$ e $\lambda = 2460$
" $1/3000$ "	trasmette integralmente lo spettro.	

L'assorbimento della piridina risulta quindi dello stesso ordine di grandezza di quelli esaminati precedentemente. Il prodotto studiato era di Kahlbaum.

Il tiofene



esaminato anch'esso dal Pauer sotto uno spessore infinitesimo, trasmette lo spettro sino a $\lambda = 2540$. Le sue soluzioni si comportano come quelle della piridina; però l'assorbimento è un poco più piccolo.

3. Ora, se l'assorbimento intenso è originato in tutti questi corpi dal doppio legame, si dovrà notare lo stesso fatto anche all'infuori delle catene chiuse e precisamente nei composti alifatici non saturi. Ed è quello che realmente avviene. Tenendo presente la osservazione già fatta per i gruppi CH, ho confrontato l'alcool allilico

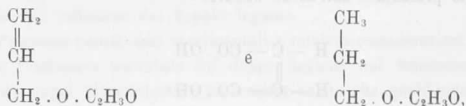


coll'alcool propilico normale



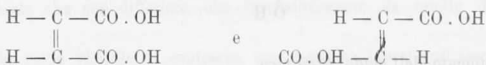
ebbene, mentre quest'ultimo trasmette integralmente lo spettro, cioè oltre $\lambda = 2300$, anche con lo spessore di cm. 5, l'alcole allilico, con lo spessore di 1 cm., assorbe tutti i raggi più refrangibili di $\lambda = 3020$ ed esercita una forte azione su una larga parte dell'ultravioletto, indebolendolo sino da $\lambda = 3200$ circa. Anche questi prodotti erano di Kahlbaum.

Un altro confronto fra l'acetato di allile e l'acetato di propile



conduce alle stesse conseguenze. Infatti con lo spessore di 1 cm. l'acetato di propile trasmette lo spettro sino a $\lambda = 2490$, mentre l'acetato di allile assorbe tutti i raggi più refrangibili di $\lambda = 3385$, indebolendo gli altri per una larga zona. I prodotti esaminati furono forniti da Kahlbaum.

Ma una prova più palpabile e più semplice è offerta dai due *acidi maleico e fumarico*



già completamente da me studiati nella Nota precedente sulle isomerie stereochimiche. Ambedue sono energicamente assorbenti e le loro soluzioni alcooliche non lasciano passare tutti i raggi dello spettro, con uno spessore di 1 cm., che alla diluizione di $1/2500$ normale. Anche per essi si può fare la stessa considerazione che per il benzolo: per esempio, per l'acido maleico, o l'assorbimento proviene dai gruppi CH, il che evidentemente non è, o dai gruppi carbossili CO . OH. Studiando l'acido ossalico (di Kahlbaum)

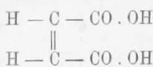


ho avuto i seguenti risultati, per lo spessore di 1 cm.:

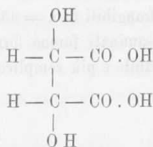
sol. normale	trasmesso sino $\lambda = 3009$
" $1/4,873$ "	" " " $\lambda = 2838$
" $1/10$ "	" " " $\lambda = 2706$
" $1/20$ "	" " " $\lambda = 2588$
" $1/50$ "	" " " $\lambda = 2344$
" $1/60$ "	" " " $\lambda = 2300$

Ebbene: l'acido maleico sotto lo stesso spessore in soluzione $1/15$ normale, trasmette lo spettro soltanto sino a $\lambda = 2844$. Se dunque l'assorbimento dei due acidi non dipende dai gruppi componenti, esso deve derivare dal doppio legame.

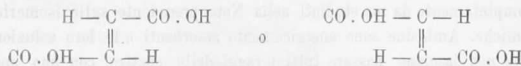
Ad eguale constatazione si giunge anche per altra via. Se si confronta l'assorbimento presentato dall'*acido maleico*



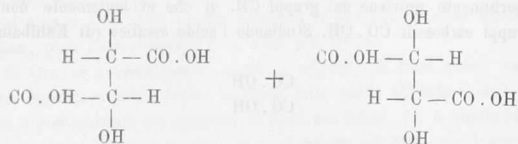
con quello dell'*acido tartarico inattivo*



e l'assorbimento dell'*acido fumarico*



con quello dell'*acido racemico*



si scorge subito una grande sproporzione, malgrado i gruppi a comune e malgrado il fatto accertato in tutti i lavori sull'ultravioletto, che cioè gli idrossili non portano alcun assorbimento. Infatti l'acqua, gli zuccheri e gli alcoli saturi sono perfettamente trasparenti.

Paragonando i dati numerici esposti nella Nota precedente, si vede che una soluzione concentrata di acido tartarico, corrispondente ad 1 gr. mol. in l. 0,470 di acqua, esercita, a parità di spessore, lo stesso assorbimento delle soluzioni di acido maleico o fumarico rispettivamente corrispondenti a 1 gr. mol. in circa 500 e 400 litri di acqua. In altre parole una soluzione concentrata di acido tartarico presenta lo stesso spettro di una soluzione di acido maleico o fumarico diluita di oltre 1000 od 800 volte, in confronto della prima.

Da ciò apparisce l'enorme differenza fra il potere assorbente dell'acido tartarico e quello dell'acido maleico o fumarico; differenza che è soltanto spiegabile coll'influenza del doppio legame.

4. Premessi questi dati sperimentali e relative considerazioni, mi sembra manifesta l'influenza esercitata dal doppio legame sul fenomeno dell'assorbimento dei raggi ultravioletti, e mi sembra anche che quell'influenza sia di un tale ordine di grandezza da far credere che il doppio legame abbia una parte precipua fra gli elementi che concorrono a determinare il fenomeno. E sembra anche che tale influenza sia in particolar modo riserbata alla regione ultravioletta dello spettro. Infatti risulta dai lavori eseguiti nella parte ultrarossa da Zsigmondy (1) e da Puccianti (2), che gl'idrocarburi della serie aromatica presentano per i raggi ultrarossi un assorbimento che non è certamente più grande di quello presentato dagli alcoli, dagli eteri, dai composti alogenati di metile e di etile. Lo stesso alcole allilico presenta un assorbimento che non differisce che insensibilmente da quello dell'alcole etilico.

Nella parte visibile al contrario, ove mancano lavori sull'assorbimento, l'influenza ottica del doppio legame è un fatto accertato. È noto infatti che la regola di Landolt, cioè che la rifrazione molecolare di un composto è sensibilmente la somma delle rifrazioni atomiche elementari e che la rifrazione stessa è per conseguenza una proprietà additiva, soffre delle restrizioni. Gladstone aveva già mostrato che molte combinazioni della serie aromatica obbedivano alla suddetta legge; Brühl scoprì che nel benzolo vi è un eccesso di rifrazione molecolare in confronto di quella calcolata colla semplice regola sommatoria e che questo eccesso corrisponde a circa tre volte l'aumento prodotto nei composti della serie alifatica da un doppio legame fra carbonio e carbonio. È noto anche che Brühl (3) nei suoi classici lavori, indicò che tali considerazioni conducevano ad ammettere per il benzene la formola di Kékulé, e che era possibile trarre dalle misure della refrazione molecolare di un composto delle conclusioni intorno alla sua struttura intima. La regola di Brühl, per quanto combattuta in seguito all'esame di composti benzenici con catene laterali non sature o di composti appartenenti a serie superiori, è rimasta fondamentalmente accertata.

Orbene, l'influenza ottica del doppio legame o dei doppi legami nella parte spettrale ultravioletta è ancora più facilmente visibile mediante il fenomeno dell'assorbimento, come risulta dalle esposte considerazioni. Si può del resto anche pensare che i due fatti, l'alto potere rifrangente nella parte

(1) Wied. Ann. Vol. 57, 1896.

(2) Nuovo Cimento, s. IV, t. XI, 1900.

(3) Brühl, Ann. 200, 139; 203, 1, 255, 363; 211, 121, 371; 235, 1; Z. Physik. Chem. 1, 307; 7, 1 140; Bericht e di Berl. 24, 1815.

visibile ed il forte assorbimento a bande nella regione ultravioletta, siano fra loro intimamente connessi. E ciò in conformità della teoria della dispersione di Helmholtz.

5. L'enorme assorbimento in discorso e la presenza delle bande, spiegate dalla teoria come fenomeno di risonanza destata nelle particelle dei corpi dalle oscillazioni dell'etere che hanno il medesimo periodo di quelle che potrebbero compiere le particelle stesse, inducono a pensare se non sia il caso di credere che il doppio legame introduca e determini nelle molecole, qualsiasi i gruppi componenti, un periodo di vibrazione corrispondente a quello, almeno entro certi limiti, dei rapidissimi raggi ultravioletti.

In relazione a ciò si potrebbe mettere il fatto che il doppio legame non è da pensarsi come un legame più intimo e più forte, ma perfettamente il contrario. Brühl (1) ha infatti dimostrato che molti fatti, specialmente fisici, mostrano che il doppio legame è meno forte di un legame semplice. Le olefine, per es., vengono spezzate dall'ossidazione precisamente nel posto del doppio legame.

In altre parole il doppio legame creerebbe nella molecola una maggiore attitudine a vibrare con certi determinati periodi, mantenendola in uno stato di equilibrio più facilmente perturbabile, in conseguenza di un maggior grado di libertà.

6. Concludendo, credo di potere asserire che nel fenomeno dell'assorbimento entri pochissimo la natura dei gruppi componenti la molecola di un composto. È caratteristico a questo proposito il risultato ottenuto in un mio lavoro precedente; confrontando tra loro gli assorbimenti dei fenoli bivalenti, degli acidi ossibenzoici e degli acidi ftalici, mostrai che mentre l'introduzione di un carbossile nella catena benzenica rinforza l'assorbimento, l'aggiunta di un altro carbossile annulla quasi del tutto gli effetti provocati dal primo gruppo, contrariamente alle previsioni e alla teoria di Spring che ritiene l'assorbimento di un composto eguale alla somma degli assorbimenti dei singoli gruppi.

Credo invece che l'assorbimento sia determinato in prevalenza dalla *configurazione molecolare* per una parte, per l'altra dalla *natura dei legami*.

(1) Brühl, Liebig's Ann. d. Chem. 211, 162.