

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

la reazione del vanadio, del piombo, del cloro e dello zinco; più spesso però stanno i cristallini sopra la spalmatura di color giallo cedro, tendente al verdiccio, finamente cristallino, ma più spesso di aspetto polveroso, sostanza che ha dato la reazione anche del rame.

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

1. Delle numerose ricerche fatte in questi ultimi anni sugli spettri di assorbimento a temperatura ordinaria presentati dai composti chimici *incolori* nel campo spettrale ultravioletto, la maggior parte riguarda lo studio di serie omologhe o di composti affini, tanto organici quanto inorganici. Di tal genere sono infatti i lavori di Stokes ⁽²⁾, Miller ⁽³⁾, Liveing e Dewar ⁽⁴⁾, Soret ⁽⁵⁾, Hartley e Huntington ⁽⁶⁾, di De Charbonnet ⁽⁷⁾, di Borel ⁽⁸⁾, Agafonoff ⁽⁹⁾, di Becquerel ⁽¹⁰⁾, e di Pauer ⁽¹¹⁾. In tutti questi lavori non vennero però mai confrontati direttamente i composti del carbonio che sono legati tra loro da una delle tante forme di isomeria; solo il Pauer nel suo importante lavoro studiò gli spettri di assorbimento dei tre Xileni e dell'etilbenzene e dimostrò non esistere tra di essi una relazione semplice.

Nel presente lavoro, come pure nell'altro che a questo farà subito seguito, e riguardante la isomeria stereochimica, io mi sono proposto di studiare il comportamento degli isomeri *orto, meta, para*, di fronte all'assorbimento dei raggi ultravioletti, nell'intento di vedere se esista — e nel caso affermativo, di quale natura sia — una influenza diretta e caratteristica della *posizione* di gruppi eguali uniti da legami uguali sugli spettri di assorbimento degli isomeri.

In attesa del completo esame delle altre isomerie, credo utile intanto rendere noti i risultati ottenuti per la isomeria *orto, meta, para* dei bide-rivati benzenici.

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

⁽²⁾ Phil. Trans. 1862.

⁽³⁾ Ibid. 1862.

⁽⁴⁾ Proc. Roy. Soc. t. 35, 1883.

⁽⁵⁾ Arch. de Gen. T. 61, 1878; T. 63, id.; T. 6, 1880; T. 9 e T. 10, 1883; T. 23, 1890.

⁽⁶⁾ Proc. of the Roy. Soc. 192, 1879; 221, 1882; Chem. Soc. 1880, 1882, 1891.

⁽⁷⁾ C. R. Ac. des Sc. T. 93, 1881; T. 94 e 95, 1882; T. 96, 1883.

⁽⁸⁾ C. R. T. 120.

⁽⁹⁾ C. R. T. 126.

⁽¹⁰⁾ Journ. de Phys. VIII, 1889.

⁽¹¹⁾ Wied. Ann. T. 61, 1897.

2. Nel mio studio mi sono valso di un reticolo concavo di diffrazione di 3 m. di raggio con relativa montatura e fenditura; di una lampada ad arco fra elettrodi metallici e di un vasetto di assorbimento per la soluzione del corpo in esame. Per fare le osservazioni e le misure, ho fotografato volta per volta lo spettro dato dal reticolo.

Il reticolo di Rowland veniva impiegato nel modo già descritto in una mia Nota precedente ⁽¹⁾.

Come sorgente dei raggi ultravioletti mi serviva la suddetta lampada ad arco. Essa era fatta in guisa che si potessero ottenere contemporaneamente, oppure uno dopo l'altro, ma in modo rapido, tre archi fra elettrodi rispettivamente di ferro, di cobalto e di nichel, situati assai vicini tra loro. Si avevano così tre spettri di emissione sovrapposti, forniti di un numero sterminato di righe. Per aumentarne ancora la già sufficiente continuità, adoperavo degli elettrodi fatti di metalli impuri e procuravo che la posa non fosse troppo breve.

La lampada era posta in una scatola comprendente la fenditura, e veniva manovrata a mano per mezzo di viti, le cui teste uscivano dalla scatola, che durante le esperienze rimaneva perfettamente chiusa da ogni parte, fuorchè in corrispondenza della fenditura.

Tra questa e la lampada veniva posto il vasetto di assorbimento, composto di una lastra di vetro da specchi dello spessore di un centimetro con una finestra ovale, chiusa da due sottili lastre di quarzo lavorate otticamente e mantenute aderenti alle superficie della lastra di vetro mediante piccole molle o viti di pressione.

3. Per esaminare le fotografie e fare il riconoscimento delle righe e delle loro lunghezze d'onda, ho tenuto il seguente metodo. Dopo aver fotografato con molta cura lo spettro ottenuto dall'arco fra elettrodi di ferro chimicamente puro, ho riconosciuto un numero considerevole di righe brillanti, sia mediante il confronto con altri spettri semplici già noti, sia mediante le tabelle date dal Kayser ⁽²⁾ ed il calcolo diretto colla formula proposta nella citata Nota. Ritrovati poi e riconosciuti quei medesimi raggi nello spettro risultante dalla parziale sovrapposizione dei tre spettri componenti, ho potuto determinare con sufficiente precisione la lunghezza d'onda di ogni altra riga dello spettro per mezzo di riporto su carta e successiva interpolazione grafica.

5. Gli isomeri studiati furono nove e cioè la *pirocatechina*, la *resorcina* e l'*idrochinone*; gli acidi *orto-*, *meta-*, *para-* *ossibenzoici*; gli acidi *orto-*, *meta-*, *para-* *amidobenzoici*. Ho anche studiato gli acidi *ftalici*, ma non completamente, causa la quasi completa insolubilità dell'acido *tereftalico*.

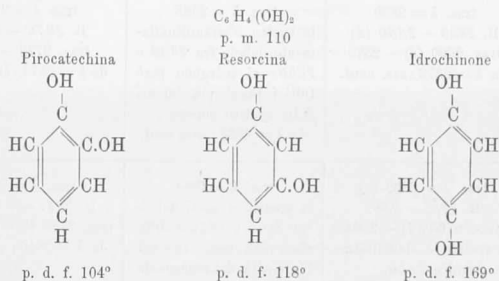
⁽¹⁾ Rend. Acc. dei Lincei, V. XI, 2° sem. S. 5ª, fasc. 11°.

⁽²⁾ Drude, Ann. T. 3º, 1900.

Le soluzioni in acqua distillata sono state studiate sotto lo spessore di un centimetro.

I risultati.

I. Fenoli bivalenti.



Furono esaminati i prodotti di Kalbaum e di Merck. I risultati concordanti sono riportati nella tabella I, nella quale, come nelle seguenti, *tras.* significa spettro trasmesso sino a λ , cioè sino ad una certa lunghezza d'onda; *B.*, banda di assorbimento; *s.*, spettro interrotto bruscamente; *i.*, intenso; *d.*, debole; *ss.*, spettro interrotto più bruscamente ancora; *dd.*, debolissimo; *ass. cont.*, assorbimento continuo.

TAB. I.

Num. di litri H_2O per 1 gr. molec.	PIROKATECHINA $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = 1 : 2$	RESORCINA $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = 1 : 3$	IDROCHINONE $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = 1 : 4$
250	<p>tras. $\lambda = 2912$ B. 2912 — 2501 tras. 2501 — 2483 da $\lambda = 2483$: ass. cont.</p>	<p>tras. $\lambda = 2890$ — — assorbimento continuo sino alla estremità dello spettro.</p>	<p>tras. $\lambda = 3057$ — — assorbimento continuo sino alla estremità dello spettro.</p>
500	<p>tras. $\lambda = 2875$ B. 2875 — 2598 tras. 2598 — 2395 da $\lambda = 2395$: ass. cont.</p>	<p>tras. $\lambda = 2842$ B. 2842 (s) — 2625 (d) tras. 2525 (d) — 2388 (d) da $\lambda = 2388$: ass. cont.</p>	<p>tras. $\lambda = 3021$ B. 3021 — 2631 tras. 2631 — 2588 (d) da $\lambda = 2588$: ass. cont.</p>

(Segue TAB. I).

Num. di litri H ₂ O per 1 gr. molec.	PIROCATECHINA C ₆ H ₄ (OH) ₂ = 1 : 2	RESORCINA C ₆ H ₃ (OH) ₂ = 1 : 3	IDROCHINONE C ₆ H ₄ (OH) ₂ = 1 : 4
1000	tras. $\lambda = 2859$ B. 2859 — 2660 (d) tras. 2660 (d) — 2373 da $\lambda = 2373$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2388$ lo spettro è straordinariamente debole fra 2800 e 2650; si scorgono però tutti i raggi più intensi dello spettro emesso da $\lambda = 2388$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2976$ B. 2976 — 2772 tras. 2772 — 2574 da $\lambda = 2574$: ass. cont.
1500	tras. $\lambda = 2832$ (d) B. 2832 — 2765 tras. 2765 (d) — 2364 lo spettro è debolissimo fra 2765 e 2650 da $\lambda = 2364$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2300$ lo spettro è assai debole fra 2800 e 2700 e differisce poco, meno che nell'intensità, dal precedente.	tras. $\lambda = 2941$ B. 2941 — 2788 (i) tras. 2788 (i) — 2546 (d) da $\lambda = 2546$: ass. cont.
2000	tras. $\lambda = 2343$ lo spettro è debolissimo fra 2700 e 2820 da 1344: ass. cont.	lo spettro trasmesso non differisce sostanzialmente da quello emesso —	tras. $\lambda = 2912$ lo spettro è debole fra 2900 e 2800 tras. 2800 — 2519 (s) da $\lambda = 2519$: ass. cont.
3000	tras. $\lambda = 2300$ la banda è scomparsa quasi totalmente.	— —	tras. $\lambda = 2501$ (ss) la banda è completamente scomparsa da $\lambda = 2501$: ass. cont.
4000	— — — —	— — — —	tras. $\lambda = 2300$ lo spettro è però debolissimo sino da $\lambda = 2501$.

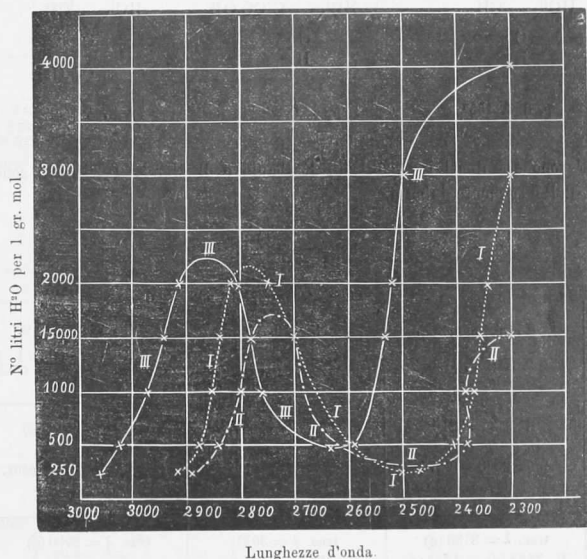
Dalla precedente tabella si scorge che gli spettri di assorbimento dei tre difenoli hanno a comune delle spiccatissime bande nella regione $\lambda = 2900 - \lambda 2500$. Dei tre isomeri, assorbenti in grado relevantissimo, i composti *orto* e *meta*, presentano anche gli stessi *massimo* e *minimo* di trasparenza (fig. 1). Per l'idrochinone essi appariscono invece spostati verso la parte luminosa dello spettro.

L'idrochinone presenta, in confronto degli altri due isomeri, un singolare assorbimento nell'estremo ultravioletto, a cominciare da $\lambda = 2500$ all'incirca.

Le interruzioni brusche osservate in questa regione fanno pensare all'esistenza di una seconda banda; in favore di essa sta anche il fatto del fortissimo indebolimento che si manifesta nello spettro ottenuto con la soluzione 1/4000 *n* in corrispondenza della supposta banda. Anche gli altri due isomeri presen-

FENOLI BIVALENTI.

- I. — Pirocatechina
 II. — - - - - - Resorcina
 III. — ———— Idrochinone.



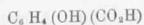
Lunghezze d'onda.

Fig. 1.

tano, per quanto in grado molto minore, qualcosa di analogo nelle vicinanze di $\lambda = 2388$ per la resorcina, e di $\lambda = 2370$ per la pirocatechina.

Considerato poi complessivamente il potere assorbente di questi tre isomeri, si può dire che essi, per grado di assorbimento crescente, possono essere posti in quest'ordine: resorcina, pirocatechina, idrochinone, ossia: *meta*-, *orto*-, *para*- biderivato.

II. *Acidi ossibenzoici.*

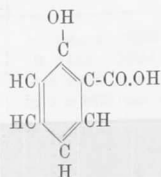


p. m. 138

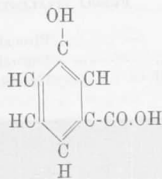
Ac. o-ossibenzoico

Ac. m-ossibenzoico

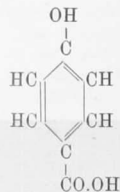
Ac. p-ossibenzoico



p. d. f. 155°



p. d. f. 200°



p. d. f. 210°

Furono esaminati i prodotti di Kalbaum e di Merck. I risultati sono quelli della seguente tabella.

TAB. II.

Num. di litri H ₂ O per 1 gr. molec.	Ac. o-OSSIBENZOICO $C_6H_4(OH)(CO_2H) = 1:2$	Ac. m-OSSIBENZOICO $C_6H_4(OH)(CO_2H) = 1:3$	Ac. p-OSSIBENZOICO $C_6H_4(OH)(CO_2H) = 1:4 + (H_2O)$
250	tras. $\lambda = 3210$ B. 3210 — 2628 tras. 2628 — 2575 da $\lambda = 2575$: ass. cont.	tras. $\lambda = 3057$ — — da $\lambda = 3557$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2912 (d)$ — — da $\lambda = 2912$: ass. cont.
500	tras. $\lambda = 3188 (d)$ B. 3188 (d) — 2631 (d) tras. 2631 (d) — 2537 da $\lambda = 2537$: ass. cont.	tras. $\lambda = 3021$ B. 3021 — 2635 (d) tras. 2635 — 2575 (d) da $\lambda = 2575$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2900 (d)$ — — da $\lambda = 2900$: ass. cont.
1000	tras. $\lambda = 3099$ B. 3099 — 2768 trasmesso debolmente: 2768 — 2483 (d. d.) è deboliss. 2768 — 2679 da $\lambda = 2483$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2947 (d)$ B. 2947 — 2768 (d) tras. 2768 (d) — 2541 (d) da $\lambda = 2541$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2844 (d)$ — — da $\lambda = 2844 (d)$: ass. cont.

(Segue TAB. II).

Num. di litri H ² O per 1 gr. molec.	Ac. o-OSSIBENZOICO C ₆ H ₄ (OH) (CO ₂ H) = 1 : 2	Ac. m-OSSIBENZOICO C ₆ H ₄ (OH) (CO ₂ H) = 1 : 3	Ac. p-OSSIBENZOICO C ₆ H ₄ (OH) (CO ₂ H) = 1 : 4 + (H ₂ O)
1500	tras. $\lambda = 3021$ R. 3021 — 2844 tras. 2844 — 2472 (d) (lo sp. è debole fra $\lambda = 2844$ e $\lambda = 2788$) da $\lambda = 2472$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2929$ (d) B. 2929 — 2844 (più che una banda esiste un forte indebolimento fra $\lambda = 2950$ circa e $\lambda = 2800$) tras. 2844 — 2470 da $\lambda = 2470$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2741$ (d) — — — — da $\lambda = 2741$: ass. cont.
2000	tras. $\lambda = 2929$ B. 2929 — 2851 (la banda può dirsi quasi scomparsa; lo spettro è trasmesso debolmente da $\lambda = 3021$ a $\lambda = 2929$) trasmesso intensamente: 2851 — 2439 (ss) da $\lambda = 2439$ (ss): ass. cont.	tras. $\lambda = 2470$ la banda può dirsi scomparsa: lo spettro è però debolissimo fra $\lambda = 2900$ e $\lambda = 2800$ circa. — — da $\lambda = 2470$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2725$ — — — — da $\lambda = 2725$: ass. cont.
3000	tras. $\lambda = 2439$ (s) lo spettro non differisce molto dal precedente: è però più lieve l'indebolimento in corrispondenza della banda: e cioè fra $\lambda = 3020$ e 2850 da $\lambda = 2439$ (s): ass. cont.	tras. $\lambda = 2395$ l'indebolimento della regione 2900 — 2800 è scomparso completamente. — — da $\lambda = 2395$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2617$ — — — — da $\lambda = 2617$: ass. cont.
4000	Lo spettro non differisce molto dal precedente: si scorge solo qualche raggio intenso dopo $\lambda = 2439$.	tras. $\lambda = 2382$ da $\lambda = 2382$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2606$ (d) da $\lambda = 2606$ (d) ass. cont.
5000	Lo spettro può dirsi trasmesso; ma è debole molto in corrispondenza della seconda banda.	Lo spettro è trasmesso tutto, ma debolmente.	tras. $\lambda = 2588$ (d) da $\lambda = 2588$ (d): ass. cont.
10,000	— —	— —	tras. $\lambda = 2406$ (lo spettro è molto debole sino da 2574) da $\lambda = 2406$: ass. cont.
20,000	— —	— —	tras. $\lambda = 2300$ lo spettro è trasmesso integralmente.

Gli spettri di assorbimento dei tre acidi isomeri non hanno alcuna analogia fra loro; se si confrontano gli spettri dell'acido *ortoossibenzoico* con quelli dell'acido *metaossibenzoico* si scorge che, a parità di diluizione, i termini delle rispettive bande posti dalla parte più refrangibile, sono sen-

ACIDI OSSIBENZOICI.

- I. — Ac. orto-ossib.^o
 II. — - - - - - Ac. meta-ossib.^o
 III. — ———— Ac. para-ossib.^o

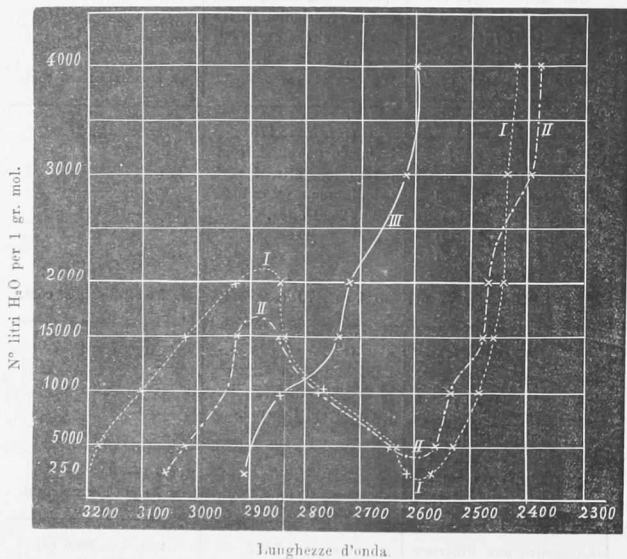


Fig. 2.

sibilmente gli stessi. Essi hanno anche lo stesso *massimo* e lo stesso *minimo* di trasparenza (fig. 2). Le bande del primo isomero (*orto*) sono però più estese verso lo spettro luminoso, e si manifestano ad una minore diluizione che non quelle del secondo (*meta*).

L'isomero *para* non presenta bande nel suo spettro di assorbimento, a meno che l'assorbimento energico presentato, anche a forti diluizioni, nella parte più refrangibile, non sia esso stesso l'effetto di una larga banda comprendente tutta la regione estrema ed evanescente coll'aumentare della diluizione soltanto dalla parte meno rifrangibile, sino a sparire. Il che sarebbe,

peraltro, contrario a quello che generalmente avviene per le bande di assorbimento, che vanno restringendosi da ambe le parti quando anmenta la diluizione della soluzione in esame. Comunque, l'acido *paraossibenzoico* è uno dei pochissimi derivati del benzene che presentano un assorbimento di questo genere, ed è quindi da aggiungersi all'iodobenzene, all'anilina e alla piridina, composti ad assorbimento continuo, già studiati dal Pauer.

L'acido ortossibenzoico manifesta invece una seconda banda nell'estremo ultravioletto in corrispondenza di $\lambda = 2439$.

Considerato nel suo complesso l'assorbimento presentato da questi tre isomeri, si può dire che esso è fortissimo per tutti e tre; non riesce però facile stabilire un confronto diretto fra i rispettivi assorbimenti, perchè le soluzioni concentrate presentano un andamento differente da quello delle soluzioni diluite; così, per esempio, per la soluzione 1/250 *n* il composto *para* è più assorbente del composto *meta*, mentre avviene perfettamente il rovescio per la soluzione 1/3000 *n* (fig. 2).

Dalla tabella apparisce però che — ad eccezione forse della soluzione 1/2000 *n* — il composto *meta* è più trasparente del composto *orto*; per le diluizioni superiori a quest'ultima i tre isomeri possono, per grado di assorbimento crescente, essere messi in questo ordine: *meta*-, *orto*-, *para*-.

Confrontando poi la posizione delle bande dei fenoli bivalenti con quella degli acidi ossibenzoici, si scorge subito che le bande di questi ultimi sono fortemente spostate verso la parte visibile dello spettro. Ciò è forse dovuto alla introduzione di un *carbossile* nella molecola.

Nella seconda parte riferirò le osservazioni sul comportamento degli acidi *amidobenzoici* e *ftalici* e presenterò le conclusioni di questo primo studio sulle isomerie.

Chimica. — *Sulle relazioni fra le proprietà dei vari corpi come solventi crioscopici e le loro costanti di cristallizzazione.*

Nota I di G. BRUNI e M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento, si procedette alle elezioni di Soci e Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni dettero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali: