

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

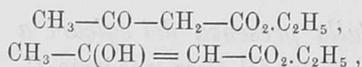
1904

Fisica. — *Spettri ultravioletti di un composto tautomero* ⁽¹⁾.
 Nota del dott. R. MAGINI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI ⁽²⁾.

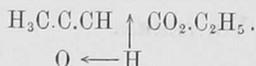
1. Nelle Note precedenti ⁽³⁾ mostrai che esistevano determinate relazioni fra gli spettri ultravioletti di assorbimento degli isomeri organici incolori e la configurazione molecolare originata dalla diversa *posizione* dei gruppi atomici, e fra gli stessi spettri e la natura dei legami che riuniscono quei gruppi. Ora, poichè da molti si usa considerare la *tautomeria* come un caso speciale dell'isomeria, così per esaurire lo studio di quest'ultimo argomento, mi sono proposto di riferire nella presente Nota il comportamento spettrale dell'*etere acetacetico* che costituisce l'esempio tipico della tautomeria, e di cui la costituzione e le trasformazioni hanno originato molti studi e suscitato non poche polemiche.

Col presente lavoro non intendo certamente definire la questione, ma desidero soltanto mostrare come i risultati da me precedentemente ottenuti permettano di contribuire allo studio di quel singolare composto e come l'esame dei suoi spettri ultravioletti costituisca un metodo preciso e sensibilissimo per seguirne con tutta facilità le intime trasformazioni.

2. La tautomeria consiste, come è noto, nella proprietà di alcuni composti di reagire ora secondo l'una, ora secondo l'altra di due formole isomere di costituzione; cioè uno stesso composto sembra avere una costituzione differente a seconda del reattivo che agisce su di esso. L'esempio classico di questa proprietà è, come ho detto, offerto dall'*etere acetacetico*, per il quale sono da considerarsi le due formole



di cui la prima, ossia la *chetonica*, è stata sostenuta da Frankland, e l'altra, l'*enolica*, da Geuther. Van Laar ⁽⁴⁾ dette una spiegazione di questo fenomeno immaginando una migrazione dell'atomo di idrogeno secondo lo schema:



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

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 17 gennaio 1904.

⁽³⁾ Rend. Acc. dei Lincei, vol. XII, 2° sem., serie 5ª, fasc. 2°, 7°, 8°, 9°.

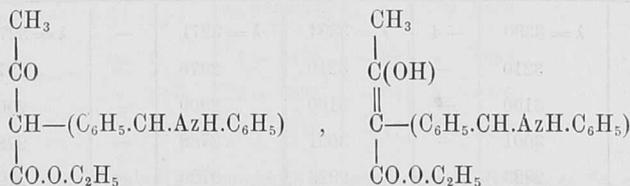
⁽⁴⁾ Berl. Ber., 18, 648; 19, 730; 23, 1856; 27, 117, 672, 2395; v. Pechmann, B. 28, 877, 2362. ecc.

Si ammise quindi che queste sostanze tautomere non possedessero una struttura fissa e che al contrario i loro atomi oscillassero da una posizione all'altra. Più recentemente questa opinione non fu ritenuta giusta e si è sostenuto invece che la tautomeria corrisponde ad un miscuglio di due isomeri in equilibrio chimico (1). Però, mentre gl'isomeri ordinari non sono senz'altro trasformabili gli uni negli altri, i tautomeri sono capaci di una trasformazione reciproca mediante un *cambiamento di legame* (2) od una trasposizione *isodinamica* (Armstrong).

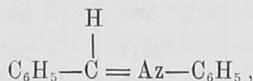
Qualche volta esistono entrambe le forme possibili, qualche altra ne esiste una sola allo stato libero e la rimanente soltanto sotto forma di derivati. Wislicenus (3) ha ottenuto realmente allo stato libero le due forme isomere dell'etere formilfenilacetico, composto molto analogo all'etere acetacetico.

3. Per l'etere acetacetico si reputa da molti che esista soltanto la forma chetonica, mentre si attribuisce con molta probabilità la forma enolica ai derivati metallici dell'etere stesso. Ma il comportamento dell'etere è assai strano ed è forse dovuto ad una trasformazione reciproca che si compie anche alla temperatura ordinaria. In base ad alcune osservazioni e ad alcuni risultati, il prof. R. Schiff (4), che studiò in modo preciso il fenomeno, venne a delle conclusioni un po' differenti dalle esposte.

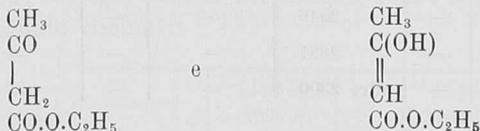
Dalla formazione dei due isomeri:



avuti per mezzo della benzalanilina



il prof. Schiff concluse che l'etere acetacetico è un miscuglio di due isomeri



(1) Traube, *Ibid.*, 29, 742, 1715.

(2) Hantzsch e Herrmann, *Berl. Ber.* 20, 2801; 21, 1754; Baeyer, *Ann.* 245, 189; Förster, *Berl. Ber.* 21, 1857.

(3) Wislicenus, *Berl. Ber.* 28, 767; Guthzeit, *Ib.* 31, 2753.

(4) R. Schiff, *Ibid.*, 31, 603.

Tale conclusione venne avvalorata dal fatto che i due derivati isomeri avevano un punto di fusione diverso e che non si trovavano in eguale quantità in ciascuna preparazione. Il prof. Schiff trovò che un prodotto fornito da Kahlbaum corrispondeva alla forma enolica pura, ed un altro di Häen o di Marquardt corrispondeva ad un miscuglio in egual parti delle forme enolica e chetonica.

4. Esaminati i liquidi di Kahlbaum e de Häen, appena giunti, con gli spessori di 1 cm. e di mm. 1,85 e con lo stesso metodo delle precedenti ricerche, ottenni i seguenti risultati:

Spessore	Liquido di Kahlbaum	Δ	Liquido de Häen
cm. 1	$\lambda = 3440$	- 26	$\lambda = 3466$
" 0,185	$\lambda = 3392$	- 04	$\lambda = 3396$

e per le loro soluzioni in alcoole etilico assoluto sotto i due precedenti spessori ottenni i risultati seguenti:

Diluzione	Spessore = 1 cm.			Spessore = cm. 0,185		
	Kahlbaum	Δ	de Häen	Kahlbaum	Δ	de Häen
n	$\lambda = 3390$	- 4	$\lambda = 3394$	$\lambda = 3271$	-	$\lambda = 3271$
1/5	3210	-	3210	2976	-	2976
1/10	3100	-	3100	2900	-	2900
1/20	3001	-	3001	2788	-	2788
1/30	2923	-	2923	2720	-	2720
1/60	2772	-	2772	2631	-	2631
1/120	2699	-	2699	2501	-	2501
1/180	2647	-	2647	2327	-	2327
1 240	2625	-	2625	oltre 2300	-	oltre 2300
1/360	2598	-	2598	-	-	-
1 540	2546	-	2546	-	-	-
1/850	2331	-	2331	-	-	-
1/1000	oltre 2300	-	oltre 2300	-	-	-

I due liquidi non mostrano, di fronte all'assorbimento, delle differenze sensibili altro che allo stato puro e sotto lo spessore di 1 cm. Ma la differenza è così lieve che non si può certamente imputare ad una diversa costituzione dei due corpi; infatti, io ho osservato in tutti i lavori precedenti sugli spettri ultravioletti, che i composti analoghi ed anche gli stessi iso-

meri legati dalle isomerie più tenui, presentano degli spettri di assorbimento spiccatamente diversi. D'altra parte la differenza che dovrebbe attendersi dall'esame dei due liquidi corrispondenti a forme chimiche diverse, dovrebbe essere rilevantissima, perchè una delle forme possederebbe il doppio legame e l'altra no; ora ho dimostrato nella ultima delle citate Note che il doppio legame determina un fortissimo aumento nell'assorbimento di un composto, e quindi non mi sembra possibile che i liquidi in discorso corrispondano a forme o a miscugli di forme chimiche diverse dell'etere acetacetico.

5. La lieve differenza notata sotto lo spessore di 1 cm. è spiegabile invece con un grado maggiore di purezza di uno dei due liquidi, ed anche col fatto accertato da vari autori che l'etere acetacetico subisce continuamente delle trasformazioni isomeriche. E che queste esistano realmente, risulta dalle determinazioni di Traube⁽¹⁾ e di Schaum⁽²⁾, i quali hanno dimostrato che la densità dell'etere acetacetico subisce delle variazioni continue e lente, sia allo stato puro quanto allo stato di soluzione alcoolica, variazioni che sono anche in perfetta corrispondenza del comportamento dell'etere stesso in confronto del cloruro di ferro.

Esaminai perciò dei liquidi vecchi fornitimi dal prof. R. Schiff. Essi dettero i seguenti risultati:

Spessore	Liquido di Kahlbaum	Δ	Liquido de Haën
cm. 1	$\lambda = 3476$	- 82	$\lambda = 3558$
" 0,475	$\lambda = 3399$	- 66	$\lambda = 3465$
" 0,185	$\lambda = 3310$	- 47	$\lambda = 3357$

Dalla piccola tabella precedente si scorge che le differenze fra gli assorbimenti dei due liquidi vecchi sono assai più grandi che quelle fra gli assorbimenti dei liquidi giunti di fresco, che figurano nella prima tabella. Dal confronto fra esse risulta che gli assorbimenti, anche separatamente considerati, sono grandemente variati da quelli iniziali.

Un'altra variazione nell'assorbimento si verifica distillando i due liquidi vecchi anche con ogni cautela. Per esempio, l'etere acetacetico di Kahlbaum dette i seguenti risultati:

Spessore	Liquido fresco	Δ	Liquido distillato
cm. 1	$\lambda = 3440$	48	$\lambda = 3392$
" 0,185	$\lambda = 3390$	19	$\lambda = 3271$

(¹) Berl. Ber., 29, 1715.

(²) Ibid., 81, 1964.

Come si vede, il liquido distillato ottenuto dal vecchio campione di Kahlbaum non soltanto differisce, per l'assorbimento, dal liquido vecchio stesso, i cui assorbimenti sono registrati nella penultima Tabella, ma anche dal liquido di Kahlbaum giunto di fresco ed esaminato subito.

Il liquido distillato poi, lasciato a sè per quattro mesi ed esaminato nuovamente, dette gli altri risultati:

$$\text{cm. 1} \quad . \quad . \quad . \quad \lambda = 3427$$

$$\text{” } 0,185 \quad . \quad . \quad . \quad \lambda = 3366 ,$$

assai differenti dai risultati avuti col liquido subito dopo la distillazione. Si scorge quindi che l'assorbimento del liquido distillato si è andato col tempo avvicinando a quello del liquido di Kahlbaum preparato di fresco. Esaminato dopo qualche altro mese, gli assorbimenti dei due liquidi non presentavano differenza sensibile, e tendevano entrambi ad aumentare.

6. Dalle precedenti considerazioni risulta chiaramente che lo studio dell'assorbimento ultravioletto di un corpo trasformabile col tempo può costituire un metodo di analisi sicuro e delicato, e che con esso è possibile seguire le più intime trasformazioni di un composto incolore.

Allo stato delle cose, credo poi di potere asserire che l'etere acetacetico, pur presentando delle evidenti trasformazioni, non è capace di assumere le due forme chimiche enolica e chetonica, di cui la differenza non potrebbe farsi sentire sugli spettri di assorbimento che in un modo assai rilevante.

Fisica. — Su di una proprietà acustica delle fiamme manometriche. Nota di QUIRINO MAJORANA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

A completare alcune ricerche che attualmente mi occupano, sarebbe stato per me interessante poter ottenere variazioni nell'intensità di un getto gassoso, in corrispondenza delle vibrazioni provenienti da una sorgente sonora qualsiasi; variazioni che avrebbero permesso al getto di ripetere, magari con rinforzo di intensità, il suono originario. Passai in rivista diversi metodi e fra l'altro mi venne l'idea di utilizzare le proprietà caratteristiche delle fiamme manometriche.

Una fiamma manometrica nelle condizioni ordinarie, pur vibrando luminosamente, non rende il suono che origina le variazioni della sua intensità luminosa, ed essa certamente equivale ad una notevole sorgente di energia calorifica che, essendo periodica come il suono originario, potrebbe, se convenientemente utilizzata, provocare nuove vibrazioni nell'aria ambiente e restituire il suono stesso.