

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica fisica. — *Azioni ottiche di gruppi atomici non saturi in immediata vicinanza.* Nota del Socio R. NASINI.

Non è mia abitudine far questioni di priorità, nè sono solito a reagire quando vedo che altri dicono quello che io aveva detto, riportano e utilizzano le mie esperienze senza nemmeno accennare al mio nome. La scienza cammina ugualmente e questi reclami non hanno grande interesse se non per chi fa la storia dell'argomento e chi fa la storia, se è coscienzioso, ricerca accuratamente, si abbevera alle fonti e mette le cose al suo posto. Ma quello che ha fatto adesso il prof. Brühl pubblicando due Note <sup>(1)</sup> che hanno il titolo che, io, tradotto, ho dato a questa mia, mi pare veramente che passi un poco i limiti o della non conoscenza dell'argomento o del partito preso, e mi costringe a mettere da me le cose al posto. Ho sempre lasciato correre quando il sig. Brühl, essendo costretto a fare della letteratura in pubblicazioni riguardanti la spettrochimica e, non potendo fare a meno di parlare dei lavori precedenti, allorchè si trattava dei miei procedeva in questo modo: citava tutti e poi ci metteva « u. A. » (e altri) e nella massima parte dei casi quell' « u. A. », voleva significare il solo mio nome! Una volta <sup>(2)</sup> misi in rilievo la cosa perchè mi parve — psicologicamente — assai interessante; e nient'altro!

Nella prima delle sue Note il Brühl afferma prima di tutto avere egli messo in rilievo che i composti che non seguivano le sue regole — e che non le seguissero lo dimostrai io per il primo <sup>(3)</sup> — erano dotati di alta disper-

<sup>(1)</sup> J. W. Brühl, *Die optische Wirkungen aneinander stossender (konjugirter) ungesättigter Atomgruppen.* Berl. Ber. XL, 878 e 1153, marzo 1907.

<sup>(2)</sup> R. Nasini, *A proposito di un recente trattato sulle relazioni tra il potere rifrangente e la composizione chimica dei corpi.* Atti R. Istit. Veneto, t. LIX, p. II, pag. 211, anno acc. 1899-900. Il trattato a cui si allude è quello del Rimbach.

<sup>(3)</sup> Il Brühl non aveva dato nessun valore alle esperienze precedenti del Gladstone e aveva nettamente previsto che l'incremento della rifrazione molcolare nella naftalina e nei suoi derivati doveva corrispondere a 5 doppi legami, nell'antracene e nel fenantrene a 10 e così via: cito testualmente.

Es mag hier hervorgehoben werden, dass diese Hypothese mit den Beobachtungen von Gladstone in offenbarem Widerspruch steht, denn er fand für die Molecularrefraction kohlenstoffreicher Substanzen folgende Werthe.

	Paraffine	$C_nH_{2n+2}$	Molecular refraction	
			Normale	
Olefine	"	— $H_2$	"	
Terpene	"	— $3H_2$	"	+ 3
Aromatische Kohlenwasserstoffe	"	— $4H_2$	"	+ 6
Naphtalin	"	— $7H_2$	"	+ 14
Anthracen	"	— $10H_2$	"	+ 17

sione. Questo non è vero perchè l'aveva già constatato il Gladstone, e l'aveva constatato io misurando la dispersione, proprio in quei lavori che dettero tanta noia al prof. Brühl.

Allora il sig. Brühl diceva che la dispersione non stava in nessun rapporto nè col potere rifrangente delle sostanze nè colla loro costituzione chimica (1). Ma poco male! Afferma poi il Brühl che pochi anni dopo l'Eykman dimostrò che i composti del tipo del cinnamano acquistano la rifrazione normale non solo per riduzione della catena laterale, ma anche quando il legame etenoide dalla posizione  $A_1$  passa a quella  $A_2$ . Ciò è falso assolutamente, cioè è falso che l'Eykman pel primo abbia scoperto questo fatto. Le cose stanno così.

Nel 1885 io, per sottoporre a una prova sperimentale l'ipotesi del Gladstone sopra il valore più elevato della rifrazione atomica del carbonio, preparai composti isomeri dei due tipi, vale a dire gli uni in cui il doppio legame fosse in immediata vicinanza al nucleo benzolico, gli altri in cui forse unito per mezzo di  $CH_2$  o di ossigeno e così via: confrontai fra gli altri composti l'alcool cinnamico con il fenato di allile, l'anelolo col paracresolato di allile e poi mi preparai il fenilbutilene  $C_6H_5 \cdot CH_2 CH = CH \cdot CH_2$  e lo studiai otticamente. L'Eykman non pubblicò il suo lavoro che nel 1889, e poichè dei miei lavori comparvero dei sunti anche in tedesco, la non conoscenza di questo fatto non è in nessun modo giustificata per parte

Während nach den obigen Betrachtungen die Molecularrefraction dieser Körper sein müsste

Paraffine	$C_nH_{2n+2}$	Molecular refraction	
			Normale
Olefine	"	- $H_2$	" + 2
Terpene	"	- $3H_2$	" + 4
Aromatische Kohlenwasserstoffe	"	- $4H_2$	" + 6
Naphtalin	"	- $7H_2$	" + 10
Anthracen	"	- $10H_2$	" + 12

Die von Gladstone angegebenen Zahlen für die Molecularrefraction der Kohlenstoffreichen Körper sind indessen, wie er selbst bemerkt, nur rohe Durchschnittswerthe » *Die chemischen Constitution organischer Körper in Beziehung zu deren Dichte und ihrem Vermögen das Licht fortzupflanzen* von J. W. Brühl, Liebig's Annalen Bd. 200, 139, anno 1880.

(1) « Die von verschiedener Körpern bewirkte Farbenzerstreuung steht in keinem zur Zeit deutlich erkennbaren und zahlenmässig ausdrückbaren Zusammenhange weder mit der von ihnen ausgeübten Lichtbrechung noch auch mit der chemischen Natur der Substanzen. *Untersuchungen über die Molecularrefraction organischer flüssiger Körper von grossen Farbenzerstreuungsvermögen* von J. W. Brühl, Liebig's Ann. 235, 104, anno 1886. Notisi che il Gladstone aveva già determinato gli equivalenti di dispersione ed io aveva messo in rilievo la grande importanza di questa proprietà, sulla quale poi, ricredutosi, il Brühl pubblicò interessanti lavori.

di chi si occupa da tanto tempo della materia e che la letteratura dovrebbe conoscere.

Ma c'è qualche cosa di più interessante per la storia dell'argomento.

Dopo avere scoperta io l'azione ottica del doppio legame in immediato contatto col nucleo benzolico, concludeva: « Da tutti questi fatti sembra che si possa con qualche certezza concludere che l'unione di una catena non satura al nucleo del benzolo fa aumentare notevolmente la rifrazione e la dispersione quando tale unione avviene per l'atomo di carbonio non saturo; quando invece il gruppo laterale si salda al fenile per un atomo di carbonio saturo o per l'ossigeno, non si nota aumento alcuno: la rifrazione del composto è la somma delle rifrazioni componenti ». E in conformità di questo modo di vedere dava ragione della rifrazione così elevata dei composti naftalici e metteva in evidenza la natura di questo aumento, che si manifesta quando si uniscono insieme due gruppi dotati di forte potere rifrangente.

Il prof. Brühl (che allora mi citava col mio nome), a proposito di questo mio modo di vedere, diceva, che io cercava di render conto del comportamento ottico dei derivati della naftalina e degli altri in modo strano e stiracchiato <sup>(1)</sup>.

Chi avrebbe dello al prof. Brühl che poi egli avrebbe dovuto, oltre che far tanti elogi al Eykman, che non fece che estendere le ricerche ed applicare il fatto da me scoperto, scrivere anche nel 1907 una Memoria per dimostrare e elevare anzi all'onore di legge quello che io aveva già dimostrato nel 1885! Vicende della scienza!

Seguono le constatazioni interessanti.

Studiando il potere rifrangente dei solfocianati e degli isosolfocianati insieme col mio allievo A. Scala <sup>(2)</sup>, trovammo, per l'isosolfocianato fenilico una enorme rifrazione e dispersione, che superava di assai la somma delle rifrazioni del gruppo fenile e del residuo dell'acido isosolfocianico. Così ci esprimemmo: « In questa combinazione l'unione del gruppo  $S = C = N$  dotato di forte potere rifrangente, col gruppo fenilico, pure molto rifrangente, produce diremo così, un esaltamento della rifrangibilità; questo fenomeno è assai analogo all'altro, messo in rilievo da uno di noi, dell'aumento di rifrazione quando al gruppo benzilico si unisce una catena laterale non satura e per un atomo di carbonio non saturo ». E così proprio io introdussi nella scienza, in queste considerazioni di chimica ottica, il concetto e proprio

<sup>(1)</sup> « R. Nasini versucht die bei den Naftalinverbindungen, den Anethol u. s. w. auftretenden bedeutenden Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Molekularbrechung in einer sonderbaren und wie mir scheint sehr gezwungene Weise zu erklären ». Brühl, Liebig's Annalen, Bd. CCXXXV, pag. 56; anno 1886.

<sup>(2)</sup> R. Nasini e A. Scala, *Sulla rifrazione molecolare dei solfocianati, degli isosolfocianati e del trifone*, Rend. R. Acc. Lincei, Anno 1886, pag. 617.

anche la parola di esaltazione o esaltamento per l'unione dei due gruppi: concetto e parola che poi ho invocato in molti, moltissimi casi e di cui largamente hanno fatto uso i miei scolari.

Ecco ora le conclusioni generali del sig. Brühl e quelle particolari riguardo ai derivati del benzolo. Rimando alla sua Nota per la nomenclatura speciale a cui gli si attiene.

« 1. LEGGE FONDAMENTALE DEI GRUPPI NON SATURI ISOLATI. *Tutte quelle combinazioni nelle quali ci sono gruppi atomici non saturi, qualunque sia la loro natura e il loro numero, quando questi gruppi sono isolati, cioè non uniti direttamente con un altro complesso non saturo, possiedono rifrazione normale e anche presso a poco dispersione normale.*

« 2. LEGGE FONDAMENTALE DELLA CONIUGAZIONE. *Le combinazioni nelle quali sono contenuti gruppi non saturi direttamente uniti danno luogo ad esaltazioni nella rifrazione e ancora in più alto grado nella dispersione ».*

Debbo notare che la prima legge non è che il riconoscimento del fatto su cui si basa tutto il capitolo del potere rifrangente, cioè che spesso la rifrazione e la dispersione si comportano come proprietà additive: la seconda non è che il fatto sul quale io e lo Scala richiamammo l'attenzione e che poi fu messo in evidenza, confermato e discusso in moltissimi lavori miei e dei miei scolari. Solo che io non ne aveva fatto una legge, per non dover trovare quelle eccezioni che danno tanta noia al prof. Brühl. Egli invece non si sgomenta e ne fa delle altre leggi che contraddicono quelle già stabilite, come vedremo a proposito della sua 2<sup>a</sup> Nota!

« PRIMA LEGGE SPECIALE SULLA CONIUGAZIONE NEUTRA NELLE COMBINAZIONI AROMATICHE. *In tutti i derivati aromatici, nei quali gli atomi di carbonio del nucleo sono uniti direttamente solo con atomi monovalenti o con gruppi atomici saturi, del rimanente le catene laterali possono anche — in posizioni lontane — contenere complessi non saturi, i tre legami etenoidi del benzolo si trovano in stato neutro coniugato, nel quale spettrochimicamente non differiscono dai legami etenoidi isolati.*

« SECONDA LEGGE SPECIALE SULLA CONIUGAZIONE ATTUALE NELLE COMBINAZIONI AROMATICHE. *Composti aromatici, nei quali uno o più atomi di carbonio del nucleo sono uniti direttamente con gruppi atomici non saturi, e anche tutti i derivati nei quali l'uguaglianza dei sei atomi di carbonio del nucleo in seguito ad una qualunque speciale modificazione non sussiste più, danno luogo ad esaltazione ottica, la cui entità dipende dalla natura e dal numero dei gruppi attualmente coniugati.*

E porta ad esempio i derivati del cinnamarno, della naftalina, del fenantrene ecc., e nella letteratura si trovano citati tutti quelli che hanno lavorato sull'argomento, eccettuato me che ci ho lavorato più di tutti!

Io sono molto grato al prof. Brühl di diffondere così le mie vedute sull'esaltazione che ha luogo quando due gruppi molto rifrangenti e dispersivi si uniscono insieme; sono anche assai lieto che abbia preso il nome da me introdotto, quello di esaltamento o esaltazione<sup>(1)</sup>. Io ho a lungo parlato dell'interesse che si presentava a considerare le cose sotto questo punto di vista, e sull'argomento molto ho insistito io e ci hanno insistito i miei scolari; cito tra gli altri il lavoro dello Zecchiini sulle ammine feniliche, nel quale constatò notevole aumento per ogni ulteriore introduzione del gruppo fenilico; quelli dello Zoppellari sul selenio, del Chilesotti e del Pellini sopra le combinazioni aromatiche a più nuclei. Io anzi così mi espressi nel 1899<sup>(2)</sup>: « Questo fatto merita assai di essere studiato; potrebbe darsi che l'aumento o esaltamento nel potere rifrangente fosse una funzione più o meno complicata dei gruppi che si uniscono o della sua differenza: il potere stabilire una tale funzione sarebbe a mio credere uno dei risultati più importanti che si potessero sperare in questo campo ».

Mette in rilievo anche il Brühl l'interesse di simili ricerche per poter calcolare *a priori*, prevedere esattamente la rifrazione e la dispersione molecolare per ogni caso strutturale. « È un compito molto laborioso, egli dice, ma anche molto importante e che promette una sicura riuscita, ma per tale compito le forze di un solo non possono bastare. Sarebbe quindi da augurarsi che anche altri lavoratori volessero rivolgersi a simili ricerche, più che sino a qui non sia stato fatto ».

Spero quindi che il Brühl sarà contento del contributo che io porto colle mie vecchie esperienze e colle mie antiche vedute, essendo con lui perfettamente d'accordo nel riconoscere l'importanza dell'argomento.

Nella seconda Nota il Brühl non cambia sistema quanto ai lavori miei. Premette queste considerazioni filosofiche: « il principio che la natura non opera mai secondo un unico schema, ma al contrario con la sua inesauribile varietà sempre offre sorprese e presenta nuovi problemi, si conferma anche qui. Ci sono cioè delle intere classi di sostanze nelle quali pur presentandosi la coniugazione di complessi non saturi, nondimeno, contro ogni previsione, non ha luogo esaltazione ottica ». E la seconda legge generale?

E questo prima di tutto lo mostra per composti in cui si accumulano i carbonili. A questo proposito il prof. Brühl sarà lieto di sapere che io

(<sup>1</sup>) Tanto più grato poi perchè il prof. Brühl non traduce, ma dice addirittura « Exaltation ». Io non sono profondo nella lingua tedesca, ma mi pare che quella « Exaltation » debba essere di assai difficile digestione. Si vede che il chiaro professore voleva mettere bene in evidenza l'origine latina — in questo caso italiana — della parola.

(<sup>2</sup>) R. Nasini, *A proposito di un recente trattato ecc.*, loc. cit.

sino dal 1894 insieme col prof. Anderlini studiai la questione e giunsi a questo risultato (1).

« Dal nostro studio resta dimostrato che la sola presenza del gruppo CO od anche di più gruppi CO riuniti in catena aperta oppure in nucleo chiuso aromatico, non è di per sè sola causa sufficiente per un forte innalzamento nel potere rifrangente ».

Ma lasciamo correre, perchè quello che vien dopo è ancor più curioso!

Il Brühl intitola il § V: *Depressione ottica nei sistemi eterociclici*, e, riferendosi al pirrolo, al tiofene e alla  $\gamma$ -coniceina, dice che si ha in questi casi un fatto altamente sorprendente, che questi corpi eterociclici non saturi si comportano sempre anormalmente. E precisamente si hanno in questi casi delle depressioni ottiche, la cui entità è diversa nelle diverse classi di corpi, ma in una stessa classe è approssimativamente costante. Dice che la dimostrazione di questo comportamento nei suoi particolari lo porterebbe troppo in lungo e si riserva di farlo in altra Memoria.

Certamente quest'altra Memoria sarà la benvenuta e benvenuti i nuovi contributi che il prof. Brühl porterà all'argomento, ma la questione è proprio stata esaurientemente trattata da me e dal Carrara in una Memoria (2) intitolata: *Sul potere rifrangente dell'ossigeno, dello zolfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici*, Memoria di cui comparve anche un largo sunto in tedesco. In essa dimostrammo che per il furano, il tiofene, il pirrolo, il pirazolo si ha un indebolimento del valore ottico del doppio legame per effetto dell'entrata nel nucleo dell'elemento estraneo polivalente e venimmo a queste conclusioni, sulle quali richiamiamo l'attenzione tanto dei chimici fisici quanto dei chimici organici, tanto più che le idee svolte da me e dal Carrara possono trovare spiegazione nelle attuali vedute che vanno sviluppandosi sulla valenza e in quelle riguardanti il modo di essere dei nuclei organici, e alla loro volta possono queste nostre idee essere di qualche aiuto allo svolgimento, al completamento di quelle vedute stesse. Crediamo opportuno di riportare integralmente quello che allora dicemmo:

« La vicinanza di elementi estranei polivalenti ad atomi di carbonio doppiamente legati ha per effetto di indebolire l'energia ottica del doppio legame; quelli atomi di carbonio doppiamente legati tendono, diremo così, a distaccarsi per una valenza fra di loro e ad unirsi con l'elemento che può manifestare una maggiore capacità di saturazione. Ora il massimo aumento nel potere rifrangente si ha per quello stato speciale degli atomi di carbonio per cui due di essi, o contigui o facenti parte di un nucleo, si scambiano più di una valenza fra di loro, qualunque sia il concetto fisico che si vuole attribuire a questo fatto. Se in vicinanza vi sono degli elementi che potrebbero

(1) R. Nasini e F. Anderlini, *Sul potere rifrangente dei composti contenenti il carbonile*. Gazz. chim. ital., XXIV, parte I, pag. 157, 1894.

(2) Gazz. chim. ital., XXIV, parte I, pag. 256, 1894.

pure, in condizioni opportune, saturare con le loro valenze latenti quelle del carbonio, si comprende facilmente come l'energia, diremo così, del legame multiplo possa essere diminuita, perchè questa attrazione o irradiazione che un atomo di carbonio non esercitava prima che verso un altro, ora l'esercita anche verso l'elemento estraneo: si formano, è vero, dei legami multipli col l'elemento estraneo, ma questi sono ben lungi dal compensare l'effetto dovuto al doppio legame. Onde è che i composti eterociclici possono essere dal punto di vista chimico stabilissimi, giacchè quella tendenza a legami multipli del carbonio con elementi estranei non è ordinariamente causa di indebolimento chimico, mentre è senza dubbio causa di minore effetto ottico. In tutti i nuclei eterociclici noi abbiamo appunto elementi che possono manifestare una valenza superiore a quella che nelle ordinarie formule di struttura loro si attribuisce: i doppi legami tra carbonio e carbonio sussistono sempre, ma sono, se così può dirsi, più deboli sotto il punto di vista che a noi qui interessa, quello di fare aumentare il potere rifrangente e dispersivo \*. E più oltre:

\* Ci sembra che si accordi colla nostra ipotesi il fatto che se al nucleo benzolico si salda una catena laterale non satura si ha un aumento di rifrazione quando l'unione avviene per l'atomo di carbonio non saturo: non si ha aumento quando invece l'unione avviene per un atomo di carbonio saturo: dato il fatto generale che l'addensarsi nella molecola di atomi o gruppi dotati di forte potere rifrangente e dispersivo porta con sé un esaltamento nel potere rifrangente e dispersivo stesso, si comprende fino ad un certo punto come quando il nucleo benzolico si trova in immediato contatto con carbonio doppiamente legato, le valenze doppiamente legate che si trovano in esso non possono esercitare nessuna o soltanto piccola azione sul resto della catena laterale: avverrebbe qualche cosa di analogo a ciò che avviene quando una combinazione che tende a decomporre si trova in presenza dei suoi prodotti di decomposizione; invece, quando ciò non si verifichi, quella irradiazione è possibile ed il consueto esaltamento non ha luogo.

\* In conclusione, ci sembra che la diminuzione di potere rifrangente che si osserva nei nuclei eterociclici possa spiegarsi ammettendo che l'elemento estraneo polivalente, e che tende a manifestare la sua valenza massima, indebolisca l'energia ottica del doppio legame, il quale allora non esercita più sulla rifrazione la sua azione consueta e si hanno così per le rifrazioni molecolari trovate dei numeri minori che per le rifrazioni molecolari calcolate: tale azione sembra che gli elementi estranei la esercitino anche sui doppi legami in catena aperta \* (1).

(1) Vedi Carrara, *Influenza degli alogeni sul valore ottico del doppio legame*. Gazz. chim., XXIII, parte II, pag. 1, 1893. Dice il Carrara, dopo aver constatato che spesso l'alogeno fa diminuire il valore ottico del doppio legame: « potrebbe darsi che nel modo stesso che l'unirsi direttamente fra loro di atomi di carbonio, o in generale di gruppi aventi

È inutile dire che il prof. Brühl anche per questi composti dovendo fare la letteratura dell'argomento, non cita mai il mio nome, anche quando, come pel tiofene e pel pirrolo, le prime determinazioni si debbano a me ed egli non abbia ripetuto le mie esperienze che alla distanza di molti anni. E siccome il furano non l'ho esaminato che io, così di questo interessantissimo composto egli non parla affatto, non ostante che avrebbe servito così bene ad illustrare la sua esposizione!

In un passaggio di colore oscuro<sup>(1)</sup> credo che il prof. Brühl voglia alludere a me quando dice, a proposito delle apparenti irregolarità che si riscontrano e che non sono che manifestazioni di peculiarità costitutive. « Fra le persone più specialmente interessate alle ricerche spettrochimiche si è completamente misconosciuto il significato di queste supposte irregolarità e si è tacciato di inadatto allo scopo il metodo di ricerca spettrochimica ». Un'altra volta il prof. Brühl mi accusò di discreditare coi miei lavori, non colle esperienze, perchè ammetteva (bontà sua!) che fossero fatte esattamente, ma colle mie critiche, tutto il campo della rifrazione! Veramente ora dovrebbe rendermi giustizia, giacchè, riepilogando e riferendomi a quello che egli dice: ho scoperto la differenza spettrochimica tra i composti propenilbenzolici e quelli allilbenzolici, scoperta a cui hanno tenuto dietro i lodati sviluppi dell'Eykman: ho scoperto l'azione dell'idrogenazione sui nuclei, azione che secondo il Brühl doveva essere progressiva, mentre invece procede saltuariamente quando si effettua sopra un nucleo congiunto ad un altro o su un doppio legame in immediata vicinanza del nucleo benzolico: ho scoperto sei delle leggi che in queste due Note il prof. Brühl enuncia e alle quali attribuisce tanta importanza. E se si esaminassero (consiglio il prof. Brühl a farlo) i lavori che, sotto la mia direzione, fecero nel mio Istituto di Padova i sigg. Chilesotti e Pellini, si troverebbe che molte altre conseguenze importanti rispetto ai nuclei condensati e ai nuclei eterociclici sono state messe in evidenza: specie in riguardo all'idrogenazione progressiva dei nuclei e all'effetto ottico che ne consegue.

Sono però lieto che a quelle conclusioni alle quali io era giunto da tanto tempo, e nelle quali mi trovava in ottima compagnia, specie in quelle dell'Ostwald, del Landolt e del Jahn, del Walden e di altri molti, giunga ora il sig. Brühl, che così conclude: « Cosicchè un solo schema generale per il comportamento ottico non si dovrà mai stabilire, come non è possibile formulare regole generalissime in riguardo alle proprietà e alle trasformazioni chimiche. In ambedue i casi i fenomeni che si presentano si possono riassumere in leggi solo limitatamente a determinate serie di corpi e per determinate peculiarità costitutive ».

Proprio quello che ho sostenuto io sino dal 1884!

già una elevata rifrazione, produce un esaltamento nel potere rifrangente, così l'unione degli alogeni che hanno piccola rifrazione specifica al carbonio non saturo fosse causa di diminuzione.

(1) Loc. cit., pag. 880.