

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

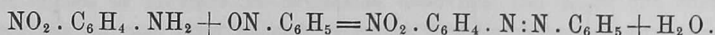
1911

Esaminando questa tabella si scorge subito, che l'intensità della corrente subisce prima una diminuzione e poi più tardi un aumento, allorchè si fa crescere gradatamente l'intensità del campo magnetico. Ciò appare chiaro dalla annessa figura, nella quale, mediante i numeri dell'ultima serie, si è costruita la curva segnata $ii...$ avente per ascisse i valori M del campo e per ordinate quelli corrispondenti di i . Osservando poi la curva segnata $VV...$, che ha per ascisse ancora i valori di M e per ordinate quelli di V , si riconosce, che le variazioni più o meno brusche di i hanno luogo sensibilmente per gli stessi valori del campo che le variazioni di senso contrario di V , a cui corrispondono la comparsa e la scomparsa dei raggi magnetici. Si può dunque dire, che questi raggi esistono soltanto quando il campo ha un valore compreso fra quelli, che chiamai valori critici, che limitano il tratto sopraelevato della curva $VV...$ e quello depresso della curva $ii...$

Queste esperienze, come quelle precedenti in cui mi limitai alla misura di V , appoggiano dunque l'opinione da me professata ed esposta in principio di questo scritto.

Chimica. — *Ricerche sopra gli azossicomposti* (1). Nota del Socio A. ANGELI e LUIGI ALESSANDRI.

La presente Nota costituisce un seguito a quella da noi recentemente comunicata a questa Accademia (2) e contiene i dati sperimentali che alla stessa in gran parte si riferiscono. Come si è detto fino d'allora, noi abbiamo dovuto incominciare dal prepararci il p-nitrozobenzolo, che rappresentava il punto di partenza delle nostre ricerche, giacchè non ci fu possibile utilizzare il prodotto descritto da Gerhardt e Laurent; infatti, A. Werner ed E. Styasny (3) hanno dimostrato che questa sostanza è costituita da un miscuglio. Quindi, per arrivare in modo sicuro al p-nitrozobenzolo, ci siamo giovati del processo sintetico impiegato per la prima volta da A. von Baeyer e che consiste nel far reagire l'ammina sopra il nitrosoderivato, nel caso nostro la p-nitroanilina e nitrosobenzolo:



La condensazione viene effettuata nel miglior modo, mescolando le due soluzioni in acido acetico glaciale a freddo della nitroanilina e nitrosobenzolo; il liquido, dapprima verde, diventa man man bruno, e dopo un paio di giorni l'odore pungente del nitrosocomposto è quasi del tutto scomparso. Allora si

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di studi superiori in Firenze.

(2) Questi Rendiconti (1911), vol. XX, 1° sem., pag. 896.

(3) Berliner Berichte XXXII, pag. 3269.

versa in acqua acidulata con acido cloridrico, allo scopo di togliere la nitro-anilina che non ha preso parte alla reazione, ed il prodotto che si separa viene ricristallizzato alcune volte dall'alcool, impiegando nero animale. Si ottiene così l'azocomposto sotto forma di laminette splendenti, colorate in rosso-aranciato. Fonde a 135°. Nel benzolo è molto più solubile, e da questo solvente si separa in cristalli rossi che ricordano l'azobenzolo ordinario.

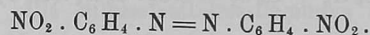
Gr. 0,1082 di sostanza diedero cc. 17,8 di azoto a 23°,5 e 748 mm.

Gr. 0,0745 " " cc. 12,3 " 20° e 744 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_2$
N	18,64; 18,83	18,50

Nell'acido nitrico concentrato ($d = 1,45$) si scioglie facilmente, ma dopo qualche istante si separa una polvere rossa, quasi insolubile nell'alcool; purificata da benzolo, fonde a 221° ed è costituita da p-p-binitroazobenzolo purissimo:



Per l'ossidazione del nitroazobenzolo nel corrispondente azossicomposto, ci siamo giovati del metodo che lo scorso anno ha descritto uno di noi⁽¹⁾.

Il p-nitroazobenzolo venne sciolto a freddo in acido acetico glaciale ed alla soluzione ottenuta si aggiunge acqua ossigenata, impiegando a questo scopo il peridrol della Casa Merck di Darmstadt. Se anche in principio si separa un po' di sostanza inalterata, non importa, giacchè poi essa si ridiscioglie nuovamente man mano che l'ossidazione progredisce. La colorazione rosso-aranciata del liquido lentamente perde di intensità fino ad assumere una tinta nella quale predomina il giallo; per lo più, dopo qualche giorno, incominciano a separarsi aghi colorati in giallo; la loro quantità va aumentando, e, operando nella stagione estiva, la reazione è effettuata in gran parte dopo un paio di settimane. Il liquido acetico viene allora versato in molta acqua, ed il prodotto giallo-rossastro che si separa, si ricristallizza da ligroina bollente. A questo riguardo noi abbiamo trovato che conviene preferire quella che bolle da 80° a 100°; quella più leggera scioglie troppo poco prodotto, e quella a punto di ebollizione troppo alto, se scioglie meglio, per raffreddamento lascia poi separare anche tutte le impurezze. Ripetuto alcune volte questo trattamento, si osserva che le acque madri rimangono successivamente sempre meno colorate in rosso, da azocomposto non ossidato, e finalmente si perviene a soluzioni gialle, che per raffreddamento lasciano separare del pari cristalli colorati intensamente in giallo; alcuni di questi sono opachi, altri invece grossi e trasparenti.

⁽¹⁾ Angeli, questi Rendiconti (1910), vol. XIX, 1° sem., pag. 793.

Per l'analisi il prodotto venne ricristallizzato un'ultima volta da benzolo, ed infine seccato a 100°. Fonde a 149°.

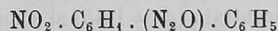
I. gr. 0,2047 di sostanza diedero gr. 0,0717 di acqua e gr. 0,4460 di CO₂.

II. gr. 0,1201 di sostanza diedero cc. 18,2 di azoto a 22°,5 e 751 mm.

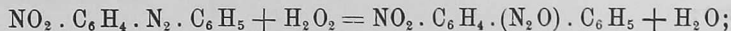
In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₃
	I	II	
C	59,42	—	59,26
H	3,89	—	3,70
N	—	17,39	17,28

Come si vede, i risultati dell'analisi corrispondono all'azossicomposto:



formatosi in seguito all'ossidazione:



e che realmente si tratti di un prodotto di questa forma, viene provato dal fatto, descritto più avanti, che la sostanza, per trattamento con acido nitrico, fornisce il p-p-binitrozossibenzolo:



perfettamente identico a quello che per il confronto abbiamo preparato secondo Werner e Stiasny (1) per azione dell'acido nitrico sopra l'azobenzolo ordinario.

Entrambi fondono a 192°, ed alla stessa temperatura fonde anche il loro miscuglio.

Come si è accennato nella Nota precedente, il nostro prodotto, che per brevità indicheremo con B, non si mostra perfettamente identico a quello cui viene assegnata la stessa formola di struttura e che fu preparato molti anni or sono da Zinin (2), e che indicheremo con A, facendo reagire l'acido nitrico sopra l'azossibenzolo. Per meglio stabilire le analogie e le differenze, cercammo di avere anche il composto A allo stato della maggior possibile purezza: ed a tale scopo, dopo di averlo purificato più volte dall'alcool, venne nuovamente ricristallizzato da ligroina a punto di ebollizione alto. A si presenta sempre sotto forma di aghi microscopici, opachi, riuniti fra di loro in modo da costituire delle foglie o delle piume, e fonde a 153°, come ha indicato Zinin. Il composto B invece, si separa in grossi cristalli, ovvero in aghi sottili, trasparenti, e sempre costituiti da individui isolati l'uno dall'altro;

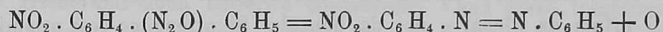
(1) Berliner Berichte XXXII, 3256.

(2) Annalen, 114, 28.

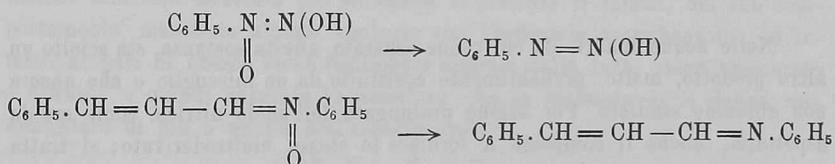
A è giallo-chiaro, con una lievissima tendenza al verde; B, quando è in cristalli sottilissimi, ad un di presso delle dimensioni di quelli di A, quali si ottengono p. es. da alcool, è del pari giallo-chiaro, ma con un tenue accenno all'aranciato.

Rispetto alla luce, le due forme si comportano in modo molto diverso. Noi abbiamo operato in giornate serene del mese di luglio: A conserva il suo colore; B invece, a parità di tempo, diventa dapprima aranciato, e finalmente si trasforma in una polvere di color rosso-minio, che al buio poi non scompare.

Da alcuni saggi eseguiti, sembra che in questo caso si rigeneri il p-nitrozobenzolo



ed in tal caso si tratterebbe di un processo analogo a quelli studiati lo scorso anno da uno di noi (1) e che riguardano appunto le riduzioni determinate dalla luce sulla nitrosifenilidrossilammina e sull'etere N-fenilico dell'ossima dell'aldeide cinnamica:



Più lenta procede invece la riduzione dei sali della fenilnitrammina, isomera della prima.

I composti A e B differiscono pure nel loro comportamento rispetto all'acido nitrico concentrato; ciò fino ad un certo punto era da aspettarsi per il fatto che A si prepara appunto per mezzo di questo reattivo. E qui riferiremo due esperienze che abbiamo eseguite per il confronto. La temperatura ambiente 26° era quella delle sostanze che si ponevano a reagire: gr. 0,5 di A, posti in un tubo da saggio, vennero trattati con cc. 3 di acido nitrico (1,48). Agitando col termometro la temperatura discende a 25°, rimane per poco costante e poi sale lentamente fino a 29°, cui arriva dopo 4 minuti dall'atto della mescolanza. Il liquido, che ha assunto un colore giallo carico, venne allora versato su ghiaccio, ed il prodotto separato si purifica da alcool; si ottengono così gr. 0,4 di prodotto purissimo e dall'alcool madre se ne ricavano altri gr. 0,1. Ciò dimostra che la sostanza da cui si è partiti è rimasta tutta inalterata.

(1) Alessandri, questi Rendiconti (1910), vol. XIX, 2° sem., pag. 124.

Fondeva a 153°.

Gr. 0,1502 di sostanza diedero cc. 23,3 di azoto a 24° e 748 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_3$
N	17,55	17,28

La stessa esperienza venne eseguita pel composto B. Temperatura 27°.

Gr. 0,5 di prodotto, posti in tubo di saggio, vennero trattati con cc. 3 acido nitrico (1,48); agitando lievemente col termometro, come si è fatto nel caso precedente, la temperatura nel primo mezzo minuto balza da 27° a 35°, dove rimane costante; dopo 4 minuti si versa in ghiaccio il liquido che stavolta è aranciato carico, ed i fiocchi gialli che si separano vengono purificati prima da alcool e poi da benzolo. Si ottengono così prismi splendidi, colorati in giallo e che sono costituiti da p-p-binitrozossibenzolo. Fonde a 192°.

Gr. 0,1090 di sostanza diedero cc. 18,5 di azoto a 23° e 746 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_4O_5$
N	19,21	19,44

Nelle acque madri, da cui venne separata questa sostanza, sta sciolto un altro prodotto, molto probabilmente costituito da un miscuglio e che ancora non abbiamo studiato. Per azione prolungata dell'acido nitrico, come era da aspettarsi, anche il composto A fornisce lo stesso binitroderivato; si tratta quindi di una diversa velocità di reazione. Lo stesso composto A poi, per azione prolungata, circa 12 ore, di acido nitrico concentratissimo (1,52), fornisce un prodotto che, purificato dall'acetone, fonde a 178° e che si mostra identico al così detto m-trinitrozossibenzolo.

Gr. 0,1357 di sostanza diedero cc. 25,2 di azoto a 23° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_7N_5O_7$
N	21,13	21,02

Diverso è pure il comportamento delle due sostanze rispetto all'azione del bromo.

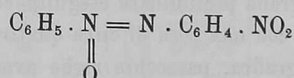
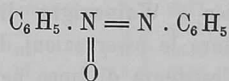
Sciolte in acido acetico glaciale e poi aggiungendo bromo, esse rimangono inalterate entrambe, tanto al buio quanto alla luce. Lo stesso avviene anche quando alle soluzioni si aggiunga qualche cristallino di iodio. Se invece i due prodotti A e B si mescolano prima con poco iodio, e poi vi si versa sopra del bromo, senza impiegare solvente, allora si osserva che A rimane inalterato, mentre invece B fornisce un derivato bromurato, costituito da prismi giallognoli che fondono a 199° e di cui ci riserbiamo lo studio ulte-

riore. A questo riguardo faremo notare, come ha trovato Wohl, che l'ordinario azossibenzolo con bromo fornisce un prodotto di addizione che perde facilmente l'alogeno: trattando invece lo stesso azossibenzolo direttamente con bromo, senza solvente, noi siamo del pari pervenuti ad un bromocomposto che fonde a 75° e che esamineremo più tardi.

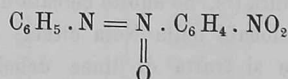
Come è noto, gli azossicomposti di Reissert (1), che senza dubbio differiscono fra di loro per differente configurazione, vengono facilmente trasformati nelle forme ordinarie per azione anche di piccole quantità di bromo.

Il caso da noi esaminato rammenta fino ad un certo punto quello delle due forme del fluorenchetone, recentemente studiate da H. Stobbe (2). La forma gialla è isomorfa con la rossa: il loro punto di fusione è molto vicino: ma, per azione dell'acido solforico concentrato, l'una viene trasformata nell'altra; le nostre invece non vengono modificate nemmeno per azione di questo reattivo. Forse nel caso nostro sarà possibile effettuare la trasformazione ricorrendo all'impiego di opportuni mezzi di ossidazione.

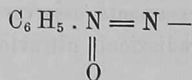
Se la nostra supposizione, che le forme A e B differiscano l'una dall'altra per la diversa posizione dell'atomo di ossigeno, si mostrerà esatta, allora, in base ai pochi fatti finora osservati, si potrebbe anche azzardare un'ipotesi intorno alla loro struttura più probabile. Il prodotto B infatti, nel suo comportamento, manifesta alcune analogie con l'ordinario azossibenzolo; ed infatti, al pari di questo viene facilmente alterato dalla luce, viene bromurato e nitrato; è quindi naturale l'ammettere che la molecola di B debba rassomigliare di più a quella dell'azossibenzolo:



di quel che non lo sia il composto di Zinin:



Le due prime infatti, al pari della nitrosufenilidrossilammina, contengono il gruppo:

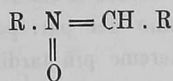


Come si è accennato nella Nota precedente, è molto probabile che gli azossicomposti contengano l'ossigeno sotto questa forma e non a cavallo, come

(1) Berliner Berichte XLII, 1364.

(2) Ibid., XL, 1481.

prima si ammetteva, anche per il fatto dell'isomorfismo che essi presentano con gli eteri N- fenilici delle ossime, per i quali noi proponemmo la formula (1):



che ultimamente è stata accettata anche da Eugenio Bamberger (2).

Naturalmente, queste vedute noi le comunichiamo col massimo riserbo, giacchè solamente le ulteriori esperienze che abbiamo in corso ci permetteranno di decidere in modo sicuro a qual fatto si debba attribuire la diversità nelle due forme di azossicomposti da noi studiati.

Fisica. — Contributo alla conoscenza del secondo spettro dell'idrogeno (3). Nota II di C. PORLEZZA, presentata dal Socio R. NASINI.

La presente Nota costituisce la prosecuzione di quella pubblicata in collaborazione col dott. G. Norzi (4); infatti da una parte ho cercato di completare quelle regioni dello spettro che, principalmente per poca sensibilità delle lastre fotografiche impiegate, non eravamo riusciti ad ottenere che appena accennate; dall'altra ho cercato di estendere il campo delle osservazioni allora fatte, spingendomi sia al di là della H γ da un lato, sia oltre la H α dall'altro. Specialmente in quest'ultima parte ho trovato conveniente impiegare lastre della ditta Wratten & Wainwright di Croydon, le quali pure mi hanno permesso di completare le osservazioni dal rosso al giallo.

Le prime indicazioni sull'esistenza di linee nella regione rossa, mi vennero fornite da una fotografia preliminare eseguita con uno spettrografo a tre prismi della casa Krüss; con una posa di circa quattro ore si ottennero evidenti, sulla lastra fotografica, parecchie righe aventi lunghezza d'onda più elevata della H α . Poichè di tali linee non si trova, per quanto mi consta, alcun cenno nella letteratura (5), ho subito cercato di ottenere, con lo spettrografo a reticolo già menzionato nella Nota citata, delle fotografie ben studiabili. Disgraziatamente si tratta di linee deboli, ed ho quindi dovuto prolungare le pose per molto tempo (fino a 48 ore) e senza uso di schermo che avrebbe indebolito la sorgente luminosa. Perchè non sorgano dubbî sui risultati ottenuti, faccio espressamente osservare che la mancanza di un filtro di luce atto a trattenere le radiazioni ultraviolette degli spettri di ordine

(1) Angeli, Alessandri e Mancini, questi Rendiconti (1911), vol XX, 1° sem., pag. 546.

(2) Annalen 382 (1911), pag. 88.

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

(4) Questi Rendiconti vol. XX sem. 1°, pag. 819 (1911).

(5) A dire il vero, esistono nella rappresentazione grafica che C. P. Smyth ha dato del secondo spettro dell'idrogeno (Trans. Roy. Soc. Edinb. 32, III, pag. 415-460), delle linee di rifrangibilità inferiore a quella della linea C, ma poichè è faticosissimo calcolarle, essendo