ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1922

Fisica. — *Gli spettri di assorbimento dei coloranti del trifenilmetano* [1]. Nota del dott. EMILIO ADINOLFI, presentata dal Socio M. CANTONE [2].

Fu da me rilevato in una Nota precedente [3] che le sostanze coloranti del trifenilmetano nei solventi: acqua, alcool etilico, etere, benzolo, glicerina, toluolo, xilolo presentano curve di assorbimento dello stesso tipo e con massimi che subiscono spostamenti crescenti col crescere della massa molecolare del solvente. Tale conclusione, che farebbe supporre una vera e propria addizione fra le molecole del solvente e del soluto, meritava una ulteriore conferma: è lo scopo della presente Nota.

I solventi adoperati in questa seconda serie di ricerche sono stati, oltre l'acqua, gli alcool metilico, etilico, isobutilico ed amilico; in essi le sostanze esaminate sono direttamente solubili; veniva perciò eliminato l'artificio cui si dovette ricorrere nelle esperienze precedenti e che consisteva nell'usare qualche goccia di un solvente estraneo per favorire la solubilità. L'analisi delle curve di assorbimento, eseguita col metodo della diffusione [4], ha potuto estendersi a una ventina di sali del trifenilmetano delle case Bayer e Kahlbaum. La tabella annessa raccoglie le misure in $\mu\mu$ relative ai centri delle bande che per ognuna delle sostanze si hanno nei diversi solventi.

I coloranti del gruppo delle rodamine sono in maggior parte fluorescenti e in misura variabile col solvente; fra essi la rodamina 6 g., la rosa di bengala, l'eosina, la flossina, la cianosina seguono la cennata regola dello spostamento dei centri; la rodamina B e l'uranina se ne allontanano. Il comportamento anomalo di queste due ultime sostanze potrebbe dipendere dal modo come si effettua la riemissione per fluorescenza, poichè non è improbabile che i centri di risonanza subiscano perturbazioni dipendenti dalla intensità e posizione delle bande di fluorescenza. L'uranina presenta una fluo-

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

(2) Pervenuta all'Accademia il 3 giugno 1922.

(3) Rendiconti della R. Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli. serie 3ª, vol. XXVII, 1921.

(4) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXIX, serie 5ª, 2° sem., fascicolo 1°, 1920.

Solventi		H_2O	$CH_3 . OH$	$C_2H_5 . OH$	$C_4H_9 . OH$	$C_5H_{11} . OH$
Verde malachite	λ_1	618	622.6	627	632	635.6
	λ_2	577	577	581	—	592
Verde brillante	λ_1	629.8	631	634	634.5	635.6
	λ_2	579	—	—	—	—
Bleu vittoria	λ_1	592	595	596.2	602	605
	λ_2	539.5	549.3	550	557	559.7
Cianina	λ_1	586	594	595	603	605
	λ_2	550	—	552	557	563
Fuxina	λ_1	547.5	554	557.5	559	562
	λ_2	492	507	507	513	514
Azofuxina	λ_1	519	567	—	—	—
	λ_2	515	528	—	—	—
Rosanilina	λ_1	543.8	549.6	553	559	562
	λ_2	481	503	503	514	514
Pararosanilina	λ_1	546	550	552	557	562
	λ_2	493	502	507	508	—
Violetto metile	λ_1	591	594	599	599	599.5
	λ_2	540.5	551	553	555	—
Verde metile	λ_1	633	643	642	643	645.5
	λ_2	587	588.6	588	592	592
Violetto di genziana	λ_1	586	594	595	—	—
	λ_2	537	543	547	—	—
Rodamina 6 g.	λ_1	527	529.7	534	532	535
	λ_2	496	492	497	—	497
Rosa di Bengala	λ_1	549.5	558.6	560.3	563	567.3
	λ_2	513	519	521.3	525	525.5
Eosina	λ_1	512.7	527	528	533.4	540
	λ_2	483.2	491.3	493.2	498	501
Rodamina B	λ_1	558.3	551.6	552.5	549	557
	λ_2	523	513	513	511	519
Uranina	λ_1	493	493.5	506	492	494
	λ_2	461	460	464	459	461
Cianosina	λ_1	539.2	552.7	555.5	556	557
	λ_2	501.2	511	513.2	515	517.5
Flossina	λ_1	545.2	557	558	559	565
	λ_2	518.3	529.5	530	536	540
	λ_3	486.5	492	492.7	498	502
Eritrosina	λ_1	547	—	550	563	562
	λ_2	518.2	527	527.5	540	540
	λ_3	485	498	489	501	501

rescenza intensissima che cresce passando dall'acqua, all'alcool metilico, all'alcool etilico e poi diminuisce negli alcool isobutilico ed amilico: e nel passare dall'alcool etilico all'isobutilico si ha un forte spostamento dei massimi in senso opposto.

La velocità di diffusione nei solventi alcoolici è maggiore di quella che si ha con gli altri solventi; in alcuni casi, e specialmente con soluzioni in alcool metilico, essa assume valori così grandi da aversi nel breve intervallo di pochi minuti colorazioni della intera colonna liquida di una lunghezza media di sei centimetri. Pur non avendo eseguite misure sulla rapidità della diffusione si può asserire che dall'alcool metilico, all'etilico, all'isobutilico, all'amilico la velocità decresce. Si è avuta massima cura, nel far pervenire la soluzione al fondo del recipiente contenente il solvente puro, di regolare l'efflusso in modo da evitare il disturbo dovuto a movimenti vorticosi e si è sempre ottenuta nelle condizioni iniziali netta superficie di separazione fra soluzione e solvente.

Con alcune delle sostanze adoperate la diffusione è caratterizzata da due fasi distinte: la prima consiste in una rapida propagazione della colorazione con gradiente piccolissimo di concentrazione e l'esame spettroscopico rivela una sola delle bande caratteristiche che si estende con larghezza costante, il che fa supporre che per questa prima fase la diffusione è completa; permane intanto la superficie di separazione che si aveva nelle condizioni iniziali e si origina da essa una seconda diffusione più lenta che completa allo spettroscopio le curve caratteristiche del gruppo. Si ha l'impressione di essere in presenza di un fenomeno di doppia diffusione originata da due gruppi atomici diversi.

Il fenomeno è nettamente apprezzabile con il verde malachite, la cianina, il violetto di genziana, la flossina [1].

Pare già accertato del resto che in soluzione acquosa le sostanze coloranti del trifenilmetano vengano decomposte: e una probabile scissione è stata osservata dal Georgevics [2]. Una doppia diffusione con caratteri analoghi è stata notata dal Cantone e dal dott. Carrelli nelle soluzioni di iodo.

La permanenza nel tubo da saggio da sottoporsi all'esame spettroscopico di un imbutino capillare che aveva l'ufficio d'inviare al fondo del recipiente contenente il solvente puro, la soluzione alla concentrazione iniziale voluta, poteva far sorgere il dubbio che il fenomeno osservato fosse dipendente da moti di convezione termica favoriti dall'imbutino pieno di soluzione e atto quindi, per il diverso potere assorbente, a generare una

[1] Quest'ultima sostanza presenta tre massimi di assorbimento dei quali due diffondono nella prima fase e il terzo, cui corrisponde lunghezza d'onda maggiore, diffonde con maggiore lentezza.

[2] Panizzon, *Chimica delle sostanze coloranti*, vol. I, pag. 335.

corrente ascensionale di soluzione. Furono pertanto eseguite esperienze in tubi capillari piegati a U nei quali si aveva cura di portare per vie diverse solvente e soluzione nelle condizioni iniziali nettamente separati. In tali tubi la diffusione si effettua con grande lentezza, ma si riscontrano ugualmente le due diffusioni distinte.

Le fotografie della fig. 1 si riferiscono a una soluzione in alcool metilico di verde malachite che diffonde nello stesso solvente contenuto in un

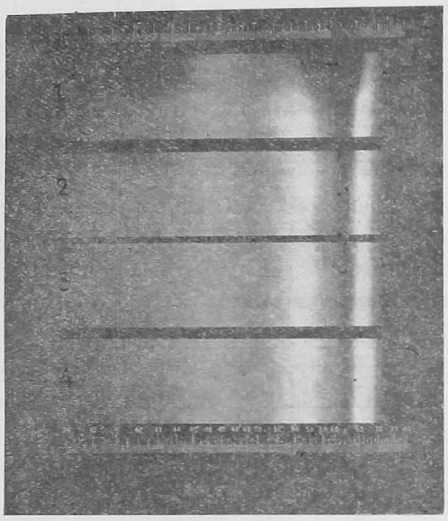

Fig. 1.

tubo capillare di un millimetro di diametro. La prima di esse è stata ottenuta portando in corrispondenza della fenditura dello spettroscopio la superficie di separazione che ancora si nota a diffusione inoltrata (venti ore dallo inizio): la seconda, la terza e la quarta si riferiscono a tratti della colonna liquida distanti 1, 3 e 6 cm. rispettivamente dalla superficie di separazione anzidetta.

Oltre al fenomeno della doppia diffusione altre ragioni concorrono a far ritenere che i vibratori che originano le curve di assorbimento nello spettro visibile dei coloranti del trifenilmetano sono due: di esse farò menzione in una successiva Nota. Per il momento si può conchiudere che anche *in soluzioni alcooliche, le sostanze esaminate, eccezione fatta per l'uranina e la rodamina* B, *presentano spettri di assorbimento i cui massimi subiscono spostamenti crescenti al crescere della massa molecolare del solvente.*