

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.
1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1922

Les coefficients a_{-1} , b_{-1} , k se calculent d'après une méthode bien connue; il est à remarquer que ces grandeurs dépendent seulement des valeurs des intégrales

$$\int T d\vartheta, \int T \cos \vartheta d\vartheta, \int T \sin \vartheta d\vartheta.$$

prises le long de l'une ou de l'autre des circonférences limites, en sorte que si l'on modifie la valeur de température sur les bords sans modifier les valeurs des intégrales précédentes, les tensions X_x , Y_y , X_y restent les mêmes.

Si on prend, par exemple, $T = T_0 = \text{const.}$ sur une circonférence et $T = T_1 = \text{const.}$ sur l'autre, on obtient, en appliquant vos formules pour les distorsions d'un cylindre creux circulaire la formule connue de Föpple.

Dans mon article cité je considère quelques autres exemple et en particulier je donne la solution du problème des distorsions pour le cas où l'aire S est formée par le plan entier avec un trou de forme elliptique. Or, on peut considérablement simplifier la solution, en appliquant les formules, données dans mon livre: *Applications des intégrales analogues à celles de Cauchy*, etc. (1). D'une façon générale on obtiendra immédiatement la solution du problème des distorsions pour les domaines S , considérés dans le livre cité (Ch. IV), si l'on supprime la condition d'uniformité des déplacements.

Fisica. — *Sulle modalità dell'assorbimento dei coloranti del trifenilmetano* (2). Nota del dott. E. ADINOLFI, presentata dal Socio M. CANTONE.

La doppia velocità di diffusione riscontrata nelle soluzioni delle sostanze coloranti del trifenilmetano (3), fa supporre che i vibratorii che originano le bande di assorbimento nello spettro visibile siano due. Le seguenti osservazioni confermano tale ipotesi:

1. Dalla tabella contenuta nella precedente Nota si rileva che i due massimi di assorbimento si presentano diversamente spostati nei vari solventi. Così che mentre per la cianina, il verde malachite, l'azofuxina, il verde metile, il rosa di bengala e l'eosina, il massimo di lunghezza d'onda maggiore subisce spostamenti maggiori dell'altro, l'inverso accade per il bleu vittoria, la fuxina, la rosanilina, la pararosnilina e il violetto metile.

(1) Tiflis, édit. de l'Université. 1922.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica della R. Università di Napoli.

(3) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXXI, serie 5ª, 1º sem., fasc. II, giugno 1922.

E ciò non dovrebbe verificarsi se le due bande di assorbimento fossero dovute alla stessa monade⁽¹⁾.

2. Per il verde metile, il violetto metile e qualche altra sostanza del gruppo si osservano speciali effetti di batocromia e ipsocromia. In soluzione resa acida da qualche goccia di HCl, l'approfondimento della colorazione dipende più che da uno spostamento dei massimi verso le grandi lunghezze d'onda, dalla scomparsa della banda cui corrisponde un valore minore di λ ; e l'aggiunta di qualche goccia di NH_3 o di una soluzione di NaOH produce il fenomeno inverso di ipsocromia con la scomparsa dell'altra banda, quella cioè di maggior lunghezza d'onda, che si intensifica in soluzione acida. Dunque dei due vibratorii l'uno è influenzato dagli acidi, l'altro dalle soluzioni alcaline.

3. Rendendo alcalina una soluzione acquosa di uranina si ha, come era già noto, un aumento della fluorescenza: tale aumento è accompagnato da una intensificazione del massimo $\lambda = 493 \mu\mu$. In soluzione resa acida la fluorescenza scompare e con essa il massimo 493, mentre il secondo massimo si sposta verso l'estremo violetto.

L'insieme dei fatti esposti non lascia dubbio sulla deduzione che le due bande di assorbimento, che i coloranti del trifenilmetano presentano nello spettro visibile, sono dovute a due vibratorii distinti.

*
* *

Le diverse teorie tendenti a stabilire legami chimico-fisici fra la costituzione e l'assorbimento, sono in gran parte concordi nell'ammettere che i derivati colorati del trifenilmetano hanno forma chinoide, mentre i leucoderivati (derivati incolore ottenuti per riduzione, che in seguito a ossidazione possono nuovamente essere ripristinati nei coloranti originari) hanno la forma benzolica⁽²⁾. Sicchè il cromoforo di queste sostanze è il gruppo:



⁽¹⁾ Infatti per lo spettro di assorbimento del KMnO_4 si ha la relazione:

$$\nu = 19030 \pm 753 n$$

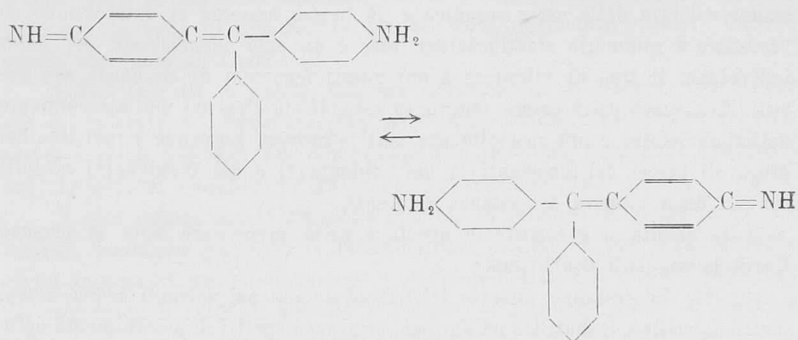
che lega le frequenze delle otto bande presentate dalle soluzioni acquose, e la relazione analoga:

$$\nu = 18959 \pm 753 n$$

per le soluzioni in acido acetico. Si riscontra cioè una batocromia costante per gli otto centri dovuti al gruppo atomico MnO_4 .

⁽²⁾ Panizzon, *Chimica delle sostanze coloranti*, vol. I, pag. 13; Consonno, *Coloranti del trifenilmetano*, pag. 22.

Bayer ammette che la funzione cromofora sia dipendente da un'oscillazione dei legami e di un atomo di H, in modo che ciascuno dei due gruppi atomici separati dal doppio legame, originato dall'atomo di carbonio centrale, sia alternativamente benzenico e chinonico come nello schema:



Secondo la teoria di Stewart e Baly le condizioni di vibrazione del complesso atomico di una sostanza colorata sarebbero originate, non da una migrazione dell'atomo di H, ma da un fenomeno di isonopesi: cioè un isomerismo dinamico fra i soli doppi legami. Ad ogni modo sia la teoria di Bayer, sia quelle di Willstaetter, Watson, Baly ed altri, partono dal concetto fondamentale che la colorazione dei composti organici dipenda essenzialmente dalla esistenza dei doppi legami e dalla loro posizione⁽¹⁾.

E a questi speciali fattori di natura chimica corrispondono dal lato fisico le frequenze degli elettroni di valenza ai quali, secondo il Campbell, sarebbero da attribuire i fenomeni di risonanza o, più probabilmente, le frequenze caratteristiche dei gruppi atomici collegati ai doppi legami i cui armonici corrisponderebbero alle radiazioni assorbite nello spettro visibile, secondo una ipotesi del Baly⁽²⁾.

Non trovano però giustificazione con i risultati sperimentali esposti, il tautomerismo dinamico originato dall'atomo di carbonio centrale e il fenomeno di isonopesi. Infatti l'esistenza di almeno due vibratori (poichè non è da escludere che altri ve ne siano con frequenza nell'infrarosso o nell'ultravioletto) porterebbe come conseguenza che questo tautomerismo dinamico dovrebbe potersi effettuare in almeno due modi distinti, e ciò non è sempre possibile per i derivati del trifenilmetano come si rileva dalle formole di struttura. D'altro canto la doppia velocità di diffusione accompagnata dalla

⁽¹⁾ E. R. Watson, *Colour in relation to chemical constitution*; I. Martinet, *Couleur et constitution chimique* (Revue gén. des sciences, 15 juin, 1919).

⁽²⁾ Baly, *Nature*, 921, pag. 311.

separazione dei due vibratori concorre nel rendere non accettabile le cennate ipotesi sulla causa della colorazione.

Ma se lo studio dell'assorbimento limitato a una piccola regione spettrale, qual'è quella delle radiazioni visibili, può servire, come nel caso, a stabilire qualche legame di carattere fisico fra i gruppi delle svariate sostanze colorate della serie organica e dà mezzo, assieme ai dati chimici, di procedere a sommarie classificazioni, esso è da solo insufficiente per poter individuare il tipo di vibratore a cui questi fenomeni di risonanza son dovuti. Tale scopo potrà essere raggiunto estendendo l'esame dell'assorbimento nell'ultravioletto e più specialmente nell'infrarosso, seguendo l'indirizzo dei pregevoli lavori del Puccianti⁽¹⁾, del Coblentz⁽²⁾ e del Weniger⁽³⁾ eseguiti con un buon numero di sostanze coloranti.

Da quanto si è esposto in questa e nella precedente Nota si possono trarre le seguenti conclusioni:

1°) Le sostanze colorate del trifenilmetano nei solventi acqua, alcool metilico, etilico, isobutilico ed amilico, originano spettri di assorbimento dello stesso tipo con massimi che subiscono spostamenti crescenti al crescere della massa molecolare del solvente. Fanno eccezione la rodamina B e l'uranina: sembra probabile che ne sia causa la riemissione per fluorescenza.

2°) La due bande di assorbimento caratteristiche delle sostanze esaminate, sono dovute a due vibratori distinti che in alcuni casi diffondono con velocità diversa, in altri scompaiono alternativamente in soluzioni acide o alcaline, e subiscono spostamenti in misura diversa nei vari solventi,

Fisica terrestre. — *Costanti armoniche delle correnti di marea nello stretto di Messina.* Nota di FRANCESCO VERCELLI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Durante la crociera per la esplorazione dello stretto di Messina, a bordo della R. Nave *Marsigli*, vennero fatte numerose stazioni, con nave ancorata, allo scopo di eseguire misurazioni precise di velocità di corrente. Una di queste stazioni ebbe durata di quindici giorni, dal 16 al 30 agosto. Ogni ora vennero fatte misurazioni alle quote di metri 5, 10, 20, 30, 50 e 90, con correntometri Eckmann-Merz per le prime due quote, e con apparecchi Boccardo ed Eckmann alle quote inferiori. Per evitare le perturbazioni dovute alla nave, le misure alle quote 5 e 10 vennero eseguite a bordo di un battellino a remi, legato alla nave con una cima lunga una ventina di metri.

(¹) Puccianti, Nuovo Cimento, 1900.

(²) Coblentz, Astrophys. Journal, 1904, 20, pag. 220.

(³) Weniger, Phys. Review., 1910, 31, pag. 318.