

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Fisica. — *Sulla radioattività delle lave del Vesuvio.* Nota di O. SCARPA, presentata dal Corrispondente M. CANTONE.

Fisica. — *Influenza della formalina sul potere rotatorio del glucosio in rapporto alla teoria della multirotazione.* Nota di GABRIELE LANDINI, presentata dal Socio A. RÒTTI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Influenza che esercita un sale in varie concentrazioni sulla velocità di decolorazione di soluzioni acquose di sostanze coloranti organiche sotto l'influenza della luce.* (1). Nota di G. BARGELLINI e A. MIELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In occasione di alcune esperienze da noi incominciate su reazioni fotochimiche, avemmo occasione di osservare come la concentrazione di un sale disciolto in una soluzione acquosa di una sostanza colorante organica abbia una notevole influenza sulla velocità di decolorazione della sostanza stessa per azione della luce. Non trovando questo fatto accennato nella letteratura, pubblichiamo questa Nota preliminare unicamente per attirare l'attenzione su questo fenomeno, riservandoci di fare uno studio più esauriente del soggetto stesso usando sorgenti di luce sufficientemente costanti, e tenendo conto della superficie esposta alla luce, della quantità di questa assorbita, ecc., facendo cioè uno studio fotocinetico per quanto è possibile completo della reazione stessa.

Le esperienze fatte per ora si riferiscono a soluzioni di eosina, di blen di metilene, di safranina, di violetto di metile, di cianina, di rodamina, di verde di metile, e di varie altre sostanze coloranti; i sali adoperati furono il solfato ammonico, il solfato di magnesio, il solfato di zinco, il solfato di manganese, il cloruro di potassio ed il cloruro ammonico. Le esperienze, qualitative, si eseguirono esponendo al sole contemporaneamente, in tubi di assaggio dello stesso diametro, volumi eguali di varie soluzioni contenenti eguali quantità di sostanza colorante. Nelle tavole seguenti riportiamo alcune delle esperienze fatte: in esse i numeri romani indicano varie intensità di

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

colore della soluzione della sostanza colorante in esame, intensità che si intendono diminuire col crescere del valore del numero.

TABELLA I.

*Eosina e solfato manganoso al*

dopo giorni (di agosto)	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰
3	I	I	I	II	II 1/2
4	I	I	I 1/2	II	III 1/2
6	I	I	III	IV	VII
7	I	II	IV	VII	VIII
8	I	II 1/2	VI	VIII	q. inc.
9	I	III	VII	VIII	q. inc.
10	I	III 1/2	VIII	VIII	inc.
11	I	IV	VIII	inc.	—
12	I	V	inc.	—	—
13	I	VI	—	—	—
14	I	inc.	—	—	—
15	II	—	—	—	—
16	II 1/2	—	—	—	—
17	III	—	—	—	—
18	III 1/2	—	—	—	—

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

*Eosina e Cloruro potassico al*

dopo giorni (di agosto)	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰
3	I	I	I	I	I 1/2
4	I	I	I 1/2	II	III 1/2
6	I	I	II	V	VIII
7	I	II	III	VII	inc.
8	I	III	V	VIII	—
9	I	VI	VII	q. inc.	—
10	II	VII	VII	—	—
11	V	q. inc.	q. inc.	—	—
12	VI	—	—	—	—
13	q. inc.	—	—	—	—

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

Seguito della TABELLA I.

*Eosina e Solfato ammonico al*

dopo giorni (di agosto)	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰
2	I	I	I	I	I
3	I	I	I 1/2	I 1/2	I 1/2
4	I	I	II	II	II 1/2
6	I	I	II	III	IV
7	I	II	III	IV	V
8	I	II 1/2	V	VI	VIII
9	I	III	VI	VII	VIII
10	I	IV	VII	VII	VIII
11	I	VIII	q. inc.	q. inc.	q. inc.
12	I	q. inc.	q. inc.	inc.	inc.
13	II 1/2	—	—	—	—
14	IV	—	—	—	—

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

*Eosina e Solfato di zinco al*

dopo giorni (di agosto)	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰	0 ‰
1	I	I	I	I	II	II
2	I	II	III	V	VI	VIII
3	I 1/2	IV	VI	VIII	VIII	VIII
4	V	VII	VIII	q. inc.	q. inc.	VIII
5	VI	VII	q. inc.	q. inc.	q. inc.	VIII

(Durante la reazione si forma un precipitato abbastanza abbondante).

*Eosina e Solfato di magnesio al*

dopo giorni (di settembre)	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰	0 ‰
2	I	I	II	II	II 1/2	II
3	I	IV	VI	q. inc.	q. inc.	VI
4	V	q. inc.	q. inc.	inc.	inc.	q. inc.
5	VI 1/2	inc.	inc.	—	—	inc.

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

Seguito della TABELLA I.

*Eosina e Cloruro ammonico al*

dopo giorni (di settembre)	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰	0 ‰
2	I	I	I	I 1/2	II 1/2	II 1/2
3	I	I	IV	VI	q. inc.	VI
4	II	IV	VI	inc.	inc.	q. inc.
5	IV	VI	q. inc.	—	—	inc.
6	V	VII	inc.	—	—	—
8	VI	inc.	—	—	—	—

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

TABELLA II.

*Bleu di metilene e Solfato ammonico al*

dopo giorni	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰	0 ‰
1	sempre scuro	più chiaro	chiaro	q. inc.	incoloro	incoloro
2	più chiaro	chiariss.	incol.	inc.	—	—
3	legg. color.	q. inc.	—	—	—	—
4	legg. color.	inc.	—	—	—	—
5	legg. color.	—	—	—	—	—
6	q. inc.	—	—	—	—	—
7	inc.	—	—	—	—	—

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

*Bleu di metilene e Solfato di zinco al*

dopo giorni	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰	0 ‰
1	II	II	II 1/2	II 1/2	III	III 1/2
2	III	III 1/2	q. inc.	q. inc.	inc.	inc.
3	molto chiaro	q. inc.	inc.	inc.	—	—
4	inc.	inc.	—	—	—	—

*Bleu di metilene e Cloruro potassico al*

dopo giorni	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰	0 ‰
1	I 1/2	III	III	III	III	III 1/2
2	q. inc.	inc.	inc.	inc.	inc.	inc.

Seguito della TABELLA II.

*Bleu di metilene e Solfato di magnesio al*

dopo giorni	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %	0 %
1	I	I	I	I	I	I 1/2
2	Tutti quasi completamente scoloriti.					

*Bleu di metilene e Cloruro ammonico al*

dopo giorni	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %	0 %
1	I	I	I	I	I	I 1/2
2	I	I	I	I 1/2	III	V
3	I	I	I 1/2	II 1/2	IV	VI
4	I	I	I 1/2	III	V	q. inc.
5	I	I 1/2	II	IV	VI	q. inc.
6	I	I 1/2	II	V	q. inc.	inc.
8	I	I 1/2	II 1/2	VI	inc.	—
10	I	II	IV	inc.	—	—

Da queste tabelle che si riferiscono alle soluzioni di eosina e di bleu di metilene risulta subito che la velocità di decolorazione diminuisce col crescere della concentrazione del sale presente.

Una regola più particolareggiata non si può ancora ricavare dai dati ottenuti: sembra però che il fenomeno in gran parte sia dovuto al fatto che nelle soluzioni dove il sale è più concentrato è ostacolato il principiare della reazione. In alcune soluzioni si forma poi un precipitato che va gradatamente crescendo col progredire della decolorazione. Simili fatti si poterono riconoscere in soluzioni di rodamina; l'estrema lentezza però con cui queste si decoloravano non ci ha permesso di formare una tabella.

Le esperienze con la safranina ed il violetto di metile ci dettero un minimo di velocità di decolorazione ad una data concentrazione. Nella soluzione di safranina e cloruro di potassio questo minimo si ebbe quando quest'ultimo aveva la concentrazione del 5 %. Per una soluzione di violetto di metile e solfato di magnesio avemmo i risultati riportati dalla tabella seguente:

	dopo giorni	2	3	4
solfato di magnesio al	20 %	assai più chiara	incolora	incolora
	10 %	più chiara	quasi inc.	incolora
	5 %	cupa	abbast. color.	quasi inc.
	2,5 %	cupa	colore più intenso	quasi inc.
	1,25 %	cupa	abbast. color.	quasi inc.
	0 %	cupa	incolora	incolora

Il minimo come si vede è circa verso la concentrazione del 25 %, di solfato di magnesio.

Da questi dati sembra emergere che per tutti i casi debba esistere una concentrazione salina alla quale si ha questo minimo di velocità: in alcuni casi questa potrà trovarsi per soluzioni estremamente concentrate o diluite; si avranno così i casi limiti di sostanze la velocità di decolorazione delle quali aumenta rispettivamente coll'aumentare della concentrazione di un sale, e di quelle per le quali avviene il fenomeno inverso. Sarà interessante anche studiare l'influenza che su questa velocità esercita la qualità del sale che si adopera, in rapporto specialmente agli joni che esso forma ed ai vari pesi molecolari.

Col verde di metile e col verde brillante l'azione fotochimica è inceppata ed attraversata da altre reazioni: questi colori infatti in soluzione acquosa si decolorano in breve tempo anche al buio.

Non chiari si ebbero pure i risultati con la fucsina: nelle esperienze eseguite con essa si ha formazione di un forte precipitato che può condurre a complicazioni. In alcuni casi si poté però riconoscere nettamente che la velocità di decolorazione diminuiva col crescere della concentrazione del sale.

Come già abbiamo accennato, i nostri lavori su questo soggetto continuano nel senso di arrivare ad una descrizione più esatta di questi fenomeni, data possibilmente da qualche relazione fra grandezze misurabili.

#### Chimica. — *Sulla funzione acida del biossido di nichelio*<sup>(1)</sup>.

Nota di I. BELLUCCI e S. RUBEGNI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Recentemente uno di noi<sup>(2)</sup> ha dimostrato sperimentalmente che la forma superiore di ossidazione alla quale può spingersi il nichelio è rappresentata dal biossido Ni O<sup>2</sup>. Un idrato di biossido vicinissimo al grado di ossidazione Ni O<sup>2</sup> è stato infatti preparato (loc. cit.) ossidando una soluzione di solfato nicheloso con bromo, in presenza di un eccesso di carbonato potassico, eseguendo tutte le operazioni alla temperatura del ghiaccio fondente ed i lavaggi con soluzione concentrata dello stesso carbonato.

Appariva ora interessante il definire se questo ossido superiore fosse effettivamente capace di esercitare la funzione di un debole acido, per quanto *a priori* i tentativi diretti a questo scopo non si affacciassero con esito molto lusinghiero. Punto di partenza per questi tentativi non poteva essere infatti l'idrato di biossido preparato nel modo suddetto, data la sua stabilità troppo

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

(2) Bellucci e Clavari, Gazz. Chim. Ital., 36, I (1906).