ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Secondo le determinazioni preliminari eseguite finora, sebbene il termine TdV/dT dell'equazione di Helmoltz così per lo zinco come per il rame immersi nelle soluzioni dei rispettivi solfati e cloruri risulti molto maggiore che non per la Daniell (perchè in questa le due variazioni poco diverse e dello stesso segno si distruggono in massima parte), tuttavia esso è piccolo e non tale da cambiare notevolmente il valore del 1° termine C/e. Allo stesso risultato conducono le determinazioni calorimetriche di c per cui risulterebbe che almeno approssimativamente le suddette differenze di potenziale sono proporzionali ai calori di combinazione degli elettrodi. Ma queste esperienze dovranno essere ripetute con maggior cura ed in migliori condizioni e saranno oggetto di altra Nota, se i suddetti risultati riceveranno conferma.

Fisica — *Sui fenomeni di luminescenza in alcune sostanze organiche.* Nota di A. Pochettino, presentata dal Socio P. Blaserna.

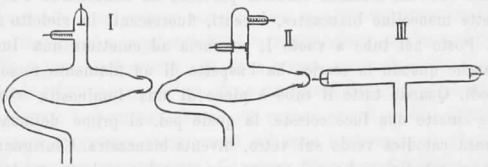
Durante lo studio dei fenomeni di luminescenza che presentano alcune sostanze organiche nei tubi a vuoto percorsi da scariche elettriche ho osservato alcuni fenomeni, l'esposizione dei quali forma l'oggetto della presente Nota preliminare.

1. Nei trattati si dice [1] ordinariamente che finora non si conosce alcun liquido fosforescente tranne forse, secondo Dewar [2], l'ossigeno liquefatto; è d'altra parte noto [3] come il nitrato di uranio, il quale dà nel fosforoscopio una bella luce verde, non dia più luminescenza di sorta se fuso e ricominci a darne appena di nuovo è allo stato solido. Ciò indica dunque che nei fenomeni della luminescenza oltre la qualità e la quantità dei componenti le ultime particelle in cui possiamo immaginare suddiviso il corpo luminescente, oltre la temperatura e lo speciale modo di eccitazione e tutte le altre condizioni le cui influenze del resto non sono ancora del tutto note, entri in giuoco anche lo stato di aggregazione di detto corpo o almeno del solvente.

2. Comincio subito col far notare come non sia esatto il dire che nessun liquido è fosforescente; in una Nota precedente [4] ho riferito come l'olio minerale che si usa ordinariamente nella pompa Geryk e quale lubrificante nei motori ad essenza e che presenta alla luce ordinaria una marcata fluorescenza verde leggermente giallastra, dà sotto i raggi catodici una

[1] Kayser, Handbuch der Spektroskopie, vol. II, pagg. 600, 646 e 647 (1908).
[2] Proc. Roy. Soc. London, 55, pag. 340 (1904).
[3] Becquerel, Ann. chim. et phys. (3), 57, pag. 40, 124 (1859).
[4] Rend. Acc. Lincei (5), 14, II sem. (1905) pag. 222.

luminescenza vivissima colore bleu scuro, la quale sparisce sensibilmente nello stesso tempo col cessare dell'eccitazione; quest'olio, solidificato alla temperatura dell'aria liquida [1], dà ancora sotto i raggi catodici una luminescenza molto vivace, simile per il colore a quella ottenuta allo stato liquido, *ma persistente dai 5 ai 10 secondi dopo cessati i raggi catodici.* Ecco già un indizio dell'influenza dello stato di aggregazione della sostanza luminescente (o del suo solvente?) sulle modalità della luminescenza emessa: *lo smorzamento delle vibrazioni costituenti la luce emessa è minore*, almeno nel caso di quest'olio minerale, *allo stato solido che non allo stato liquido;* questo comportamento è molto analogo a quello delle gelatine fluorescenti preparate dal Wiedemann [2], le quali solidificate presentano invece la fosforescenza ossia la fotoluminescenza persistente. Un altro fatto che dimostra come lo stato di aggregazione influisca sulla luminescenza si ha nel comportamento della cera ordinaria: ho trovato che questa emette allo stato solido una catodoluminescenza color celeste chiaro giallastro e allo stato liquido colore bleu scuro.



3. Passo ora alla descrizione dei fenomeni osservati in alcune altre sostanze organiche; i tubi usati nelle presenti ricerche sono quattro: uno a raggi catodici (I) e uno a raggi anodici (II) del tipo costruito dalla ditta Leybold's Nachfolger, un tubo orizzontale ad elettrodi piani simmetrici (III) e infine un tubo in cui si poteva variare la distanza fra catodo e sostanza come venne già da me descritto in altro luogo [3]; tutti vennero eccitati con un rocchetto di induzione da 5 centimetri di scintilla, e i cambiamenti di stato nelle sostanze studiate vennero ottenuti coll'azione termica degli stessi raggi catodici.

Antracene. La sostanza adoperata proviene dalla fabbrica Schuchardt, è costituita di laminette monocline bianche, fortemente fluorescenti in violetto alla luce ordinaria. Al fosforoscopio di Becquerel dà una luce bleu-verdastra ottenibile solo a grandi velocità di rotazione. Se si fonde si ha

[1] Nella Nota citata c'è un errore di stampa: nella nota invece di: « a 190° » bisogna leggere « a — 190° ».

[2] Winkelmann's Handbuch d. Physik, *Optik. Luminescenz.*

[3] Vedi Nuovo Cimento, ottobre 1909.

un liquido leggermente bruno-verdastro trasparentissimo, il quale raffreddato, vicino alla solidificazione, e *solo allora*, diventa fluorescente in verde vivace che ricorda la fluorescenza delle soluzioni alcaline di fluoresceina. Sotto l'effluvio da una punta elettrizzata è luminescente in violetto; se lo si lascia esposto molto a lungo alla luce e all'aria l'antracene comincia man mano a dare una fluorescenza verdastra anzichè violetta. Esposto ai raggi catodici nel tubo I, l'antracene dà dapprima una luminescenza verde-chiara, dopo pochi secondi in mezzo compare una macchia rosso-bruna che poi dilaga; infine, sempre nel mezzo, ricompare una macchia verde. Nel tubo a vuoto l'antracene non fonde, ma sublima e proietta intorno delle pagliuzze a luminescenza catodica verde; il vapore man mano si deposita sulle pareti del tubo in una polvere biancastra a luminescenza catodica giallo-arancio; i punti dove comincia la sublimazione danno una luce colore giallo-bruno.

Ai raggi anodici nel tubo II l'antracene emette dapprima una luminescenza rosso-marrone debolissima; si forma poi nel mezzo una macchia rosa-chiara che perdura quanto dura l'eccitazione senza mutamenti.

Fenantrene. La sostanza studiata proviene da Schuchardt e si presenta in laminette monocline biancastre, lucenti, fluorescenti in violetto alla luce ordinaria. Posto nel tubo a vuoto I, comincia ad emettere una luce color violetto anche quando la scarica ha l'aspetto di un filamento rosso teso fra gli elettrodi. Quando tutto il tubo è pieno di una luminosità violetta, il fenantrene emette una luce celeste, la quale poi, al primo delinearsi della luminescenza catodica verde sul vetro, diventa biancastra. Continuando a far agire i raggi catodici si ha nel mezzo una macchia celeste verdastra che dilaga; successivamente compare nel centro una macchia violetta proprio là dove il fenantrene comincia a fondere; i vapori, che si depositano in polvere giallo-bruna, dànno una luminescenza catodica celeste-violetta.

Nel tubo II a raggi anodici il fenantrene dà una luminescenza celeste-chiara, poi si forma in mezzo una macchia rosa che dilaga, e infine, sempre nel mezzo, diventa bianca.

Fluorene. Esposto nel tubo I a raggi catodici, quando la scarica ha l'aspetto stratificato di colore rosa, il fluorene comincia a dare una luminescenza violetta vivace, la quale, al crescere del vuoto, va diventando sempre più chiara: quando compare la luminescenza catodica verde sul vetro, il colore della luce emessa diventa celeste chiaro. Nel vuoto il fluorene non fonde, ma sublima, e nei punti ove la sublimazione comincia, emette di nuovo luce violetta; le piccole pagliuzze che si partono da quei punti hanno luminescenza catodica celeste.

Retene. Il campione studiato proviene da Schuchardt e si presenta sotto forma di laminette monocline biancastre lucenti; è alterabile alla luce diventando bruno-giallastro e presenta alla luce ordinaria una fluorescenza violetta debolissima.

Se si fonde del retene in una provetta e poi lo si osserva lateralmente ci si accorge che quando è prossimo alla solidificazione, e *soltanto allora*, è fluorescente in violaceo [1]. Una grossa lamina di retene esposta nel tubo ad elettrodi simmetrici (III), ad egual distanza da questi, comincia ad emettere una luminescenza violetta su tutte e due le faccie non appena la scarica nel tubo prende la forma di un fascio di scintille violette; questa luminescenza aumenta considerevolmente di intensità quando si è formata nel tubo la scarica rossa stratificata. Al primo comparire della luminescenza verde sulle pareti del tubo, la luce emessa del retene è color rosa violaceo sulla faccia rivolta al catodo ed è scomparsa sull'altra. Evidentemente questa seconda luminescenza è veramente dovuta ai raggi catodici mentre la prima si deve forse agli « Entladungsstrahlen » di E. Wiedemann. Nel tubo a raggi catodici (I) un pezzo di retene con superficie più grande del catodo, a vuoto imperfetto dà una luminescenza bleu scura su tutta la superficie; spingendo il vuoto, non appena comincia a formarsi netto il fascio di raggi catodici, in corrispondenza a questo sulla superficie del retene si forma un'area emettente luce rossa, rimanendo la luce bleu tutto all'intorno; poi l'area rossa si estende e nel centro compare una macchia celeste-verdastra; continuando a far agire i raggi catodici, la temperatura raggiunta dal retene lo porta alla fusione nel centro e là dove questa comincia si ha di nuovo una luminescenza bleu scura. La superficie del retene dopo il trattamento ai raggi catodici rimane leggermente bruna; il vapore che si svolge durante la fusione si va a depositare sulle pareti del tubo e presenta ai raggi catodici una bella luminescenza violetta. Il retene, fuso e solidificato, presenta ai raggi catodici lo stesso comportamento di quello a scaglie: se, dopo fuso ai raggi catodici, lo si lascia raffreddare e lo si espone allo stesso trattamento già descritto, a vuoto crescente, si ottiene la stessa serie di colorazioni, dunque nella fusione sotto i raggi catodici non avviene una decomposizione o una trasformazione chimica stabile che influisca sui fenomeni di luminescenza e la ragione dei fatti osservati va solo ricercata nelle condizioni della scarica e nello stato di aggregazione della sostanza studiata.

Ai raggi anodici il retene dà una luminescenza rosso-arancio vivace che dal punto ove battono i raggi, va lentamente estendendosi; poi diventa celeste nel centro e rimane in tali condizioni, cioè celeste in mezzo e rosa-arancio intorno, finchè dura l'eccitazione.

Posto nel tubo a distanza variabile fra catodo e sostanza, il retene,

[1] Il sig. W. Arnold (Wied. Ann., *61*, pag. 313, 1898) dice che il retene emette delle radiazioni, analoghe ai raggi Becquerel, capaci di ionizzare l'aria; v. Schweidler (*Phys. Zeit.*, p. 521, 1903) non è però riuscito a confermare ciò; credo che il risultato ottenuto dal sig. Arnold sia dovuto al notevole effetto fotoelettrico che è caratteristico (vedi: A. Pochettino, Rend. Acc. Lincei, 1906) di tutte le sostanze del gruppo dell'antracene.

vicino o lontano dal catodo, comunque si rovesci la scarica, *a vuoto basso* dà sempre luminescenza bleu scura. Questa si conserva tale anche sotto i raggi catodici fino ad una distanza di circa 30 cm. dal catodo, a 25 cm. comincia a diventare rosata qua e là e a 13 cm., prima che cominci la fusione, diventa rosa-violacea. Continuando a far agire i raggi catodici in tali condizioni per un certo tempo, la luminescenza comincia a diventare celeste e poi, iniziata la fusione, diventa bleu. Ho ripetuta sul retene l'esperienza che Trowbridge [1] fa sul cloruro di Litio concentrando i raggi catodici sulla sostanza da studiare con un opportuno campo magnetico. Questo era prodotto da una bobina avvolta intorno al tubo in corrispondenza al pezzo di retene; ho verificato che allo stabilirsi del campo magnetico le macchie si restringevano e tutto il processo di cambiamento di colore veniva accelerato. Anche esposto all'effluvio da una punta elettrizzata il retene dà una luminescenza bleu scura.

4. Oltre a queste sostanze del gruppo dell'antracene vennero esaminate alcune altre sostanze tutte pure capaci di dare, in soluzioni convenienti, la fluorescenza ordinaria; esse vennero esaminate nel tubo I a raggi catodici.

Alizarina. Comincia ad emettere luce contemporaneamente al vetro del tubo e dà una luminescenza colore rosso-cupo, debole, istantanea, difficile; la sostanza dopo l'esposizione non subisce alcuna alterazione visibile.

Anidride ftalica. Comincia anch'essa ad emettere luce contemporaneamente al vetro e dà una luminescenza rosa-violacea; nei punti dove comincia la fusione il colore della luce emessa diventa celeste scuro.

Acido antranilico. Allo stato solido non emette luminescenza catodica di sorta; *quando comincia a fondere dà una luce colore bleu*, che, quando la fusione è completa, diventa celeste chiaro. I vapori di acido antranilico dànno una luminescenza catodica bleu scuro.

Rodamina. Questa sostanza comincia ad emettere una luminescenza rosso-mattone quando il tubo a vuoto è ripieno ancora di una luminosità violetta; il colore si mantiene lo stesso ai raggi catodici intensi; ma, *quando comincia la fusione, la luminescenza cessa completamente.* Dalla sostanza a questo punto si svolgono dei vapori luminescenti in celeste chiaro che in parte vanno sulle pareti del tubo e in parte si tengono sulla sostanza come uno strato nettamente limitato di nebbia densa immobile. Mi è stato impossibile per ora studiare meglio il fenomeno per il deposito bianco opaco che i vapori formano sulle pareti del vetro del tubo.

α-Naftilammina. Ai raggi catodici dà una luminescenza celeste-chiara, difficile, debole da principio; prolungando l'esposizione essa si va facendo sempre più vivace fino alla fusione e allora diventa bleu.

[1] Amer. Journ. of Science, *25*, pag. 141 (1908).

α-Naftolo. Quando la scarica nel tubo a vuoto ha ancora l'aspetto violaceo diffuso, questa sostanza comincia ad emettere una luce rosso-giallastro debole; quando compaiono distinti i raggi catodici, la luce emessa assume un colore fior di pesco ed è vivace; diventa poi celeste e debolissima alla fusione.

β-Naftilammina. Comincia ad emettere una luce bleu anche quando la scarica nel tubo a vuoto è filiforme tesa fra i due elettrodi; il colore della luminescenza non cambia neppure quando avviene la fusione. I vapori annessi dànno una luminescenza violetta; dopo questa esposizione ai raggi catodici la sostanza, di bianca che è, rimane colorata in giallo.

Ftalimide. Ai raggi catodici molto intensi dà una luminescenza bianca, che diventa colore celeste violaceo là dove comincia la fusione. Di bianca che è, la sostanza, dopo l'esposizione rimane colorata in giallo.

Eufosfina. Dà sotto i raggi catodici una luminescenza color rosso-ocra, debole, *che scompare là dove comincia la fusione.*

Acido amidonaftoldisolfonico. Ai raggi catodici dà una luminescenza color-violaceo molto chiaro che rimane tale anche lasciando agire per molto tempo l'eccitazione. Non riuscii a portarlo alla fusione sotto i raggi catodici.

Acido-β-naftol-β-solfonico. Questa sostanza dà una luminescenza catodica color bianco, che diventa celeste là dove comincia la fusione.

Naftolo. Ai raggi catodici dà una luminescenza color rosa-violaceo; dopo un po' di tempo si forma in mezzo una macchia color celeste-verdastro che va man mano estendendosi mentre in mezzo compare una macchia violacea che si fa più scura nei punti dove comincia la fusione. I vapori emessi dànno una luminescenza colore rosa-violaceo; l'esposizione ai raggi catodici dà una leggera colorazione bruna alla sostanza.

Vasellina. Ai raggi catodici dà una luminescenza colore celeste violaceo che non cambia anche alla fusione completa.

Naftalina. Presenta ai raggi catodici una luminescenza colore rosa-pallido, debole, istantanea, difficile ad ottenersi.

5. La luminescenza emessa dalle lamine monocline dell'antracene e del fenantrene e dai prismi trimetrici dell'anidride ftalica e della α-naftilammina non presentano traccia alcuna di polarizzazione sensibile.

6. Il comportamento di queste sostanze nei tubi a vuoto induce ad ammettere che nella maggior parte di esse lo stato di aggregazione ha una influenza marcata sul colore della luminescenza catodica; infatti quasi tutte queste sostanze nel momento della fusione dànno una luminescenza di colore diverso da quella emessa allo stato solido e questo cambiamento di colore non si può ascrivere ad un'alterazione chimica permanente subita o per l'azione diretta dei raggi catodici o per il riscaldamento da questi prodotto, poichè se si lascia solidificare la sostanza dopo questo trattamento e poi la si espone nuovamente all'azione dei raggi catodici, il colore della lu-

minescenza emessa è di nuovo quello che compete allo stato solido e, continuando l'azione dei raggi, si ha di nuovo lo stesso cambiamento di colore osservato prima. Oltre questo cambiamento di tinta, un'altra prova dell'influenza dello stato di aggregazione sulla luminescenza emessa si ha nel fatto che in quasi tutte le sostanze le luminescenze catodiche emesse allo stato di vapore. liquido e solido, sono di colore affatto diverso; infine, per esempio, l'acido antranilico che, allo stato solido, non emette luminescenza catodica ne emette una bleu alla fusione; d'altra parte la rodamina e l'eufosfina sono luminescenti allo stato solido e non alla fusione. Noto ancora come il retene e l'antracene fusi non siano affatto fluorescenti alla luce ordinaria, e lo diventino soltanto allo stato di soprafusione con un colore che non è quello che dànno poi allo stato solido.

Quando il vuoto del tubo non è ancora giunto al punto corrispondente alla luminescenza verde del vetro del tubo, talvolta anche quando la scarica ha l'aspetto filiforme fra gli elettrodi e per la disposizione del tubo non investe assolutamente la sostanza studiata, vi sono nel tubo delle radiazioni (Entladungsstrahlen o luce ultra violetta?) che possono determinare la luminescenza in alcune sostanze, luminescenza però in generale *diversa da quella prodotta poi dai raggi catodici ordinari.* Continuando a fare il vuoto in un tubo ad elettrodi simmetrici, e colla sostanza nel mezzo fra di essi, si nota che sulla faccia di questa rivolta all'anodo a un certo punto, che corrisponde alla comparsa della luminescenza verde sul vetro, scompare ogni luminescenza, mentre sulla faccia rivolta al catodo non si notano variazioni brusche, ma cambiamenti di colore che si succedono con continuità man mano che ai primi raggi si succedono i raggi catodici di energia sempre maggiore, come è provato dalle esperienze compiute sul retene sia esponendo questo a distanze diverse dal catodo sia concentrando su di esso i raggi catodici con un campo magnetico opportunamente disposto.

I cambiamenti di colore che si succedono durante il progredire della rarefazione nel tubo interessano tutta la superficie esposta verso il catodo anche se quella è quattro o cinque volte maggiore dell'area di questo. Se si considerano nei successivi aspetti della scarica nel tubo i seguenti stadî: I. scarica plurifiliforme violetta; II. scarica unica rossa; III. scarica rosa stratificata; IV. scarica violetta occupante tutto il tubo; V. inizio della luminescenza verde sul vetro del tubo, alcuni esempî della successione di colori che si osservano si possono vedere qui raccolti:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Antracene . .	—	—	—	verde-chiaro	verde
Fenantrene . .	—	violetto	violetto	celeste	bianco
Fluorene . . .	—	—	violetto	bleu	celeste
Retene	—	bleu	bleu	violetto	rosso
α-Naftol . . .	violetto	—	—	rosso-giallo	rosso-violaceo

Una volta che il tubo è giunto al vuoto catodico, lasciando continuare l'eccitazione, prima di giungere alla fusione, si hanno altre variazioni di colore la cui entità varia da sostanza a sostanza. Ciascuna di queste variazioni di colore comincia sempre bruscamente in una piccolissima area in corrispondenza al centro della zona colpita dal fascio di raggi catodici e si va poi gradatamente estendendo a tutta la superficie mentre in mezzo compare la nuova colorazione; riporto qui alcuni esempî, avvertendo che la colorazione scritta in corsivo corrisponde alla fusione della sostanza:

Antracene	verde	rosso-bruno	verde	*giallo-bruno*
Fenantrene	bianco	celeste-verdastro	*violetto*	—
Fluorene .	celeste	*violetto*	—	—
Retene .	bleu scuro	rosso	celeste-verdastro	*bleu scuro*
α-Naftolo.	rosa-violaceo	*celeste*	—	—
Naftolo .	rosa-violaceo	celeste-verdastro	*violetto*	—

Variazioni di colore dello stesso genere vennero osservate anche ai raggi anodici; per esempio:

Antracene	rosso-marrone	rosa	—
Fenantrene	celeste	rosa	bianco
Retene .	rosso-arancio	celeste	—

Non ho potuto finora trovare la ragione di queste variazioni di colore per la difficoltà che si incontra nelle osservazioni causa l'impedimento che all'osservazione un po' minuta produce il depositarsi del vapore della sostanza sulle pareti del tubo a vuoto; questo vapore forma una patina opaca e per di più luminescente molto vivacemente per conto proprio.

Fisico-chimica. — *Tensioni di vapore a bassa temperatura* [1]. Nota di Luigi Rolla, presentata dal Corrispondente A. Garbasso.

1. Per una reazione che avvenga, in un sistema omogeneo, secondo lo schema:

$$\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \cdots = \nu_1' a_1' \cdots \tag{1}$$

la costante di equilibrio K soddisfa alla condizione:

$$q = -\mathrm{RT}^2 \frac{d\ln \mathrm{K}}{d\mathrm{T}} \tag{2}$$

dove q è il calore svolto, R la costante dei gas e T la temperatura assoluta. Per ciascuna sostanza che prende parte alla reazione definita dalla (1) il

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisico-Chimica dell'Università di Berlino, diretto dal prof. Nernst.