

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Come è già stato detto, l'ortofosfato non mostra alcun punto di trasformazione visibile. Anche per questa coppia di sali, per le miscele a 30, 50, 70 % mol. non vennero osservate ulteriori variazioni termiche fino a 200°.

Dal complesso di esperienze che fu possibile eseguire risulta che anche il cloruro e il fosfato non sono miscibili allo stato solido, nè formano composti.

Le esperienze riferite nella presente Nota mostrano che il cloruro potassico non forma composti con il metafosfato, il pirofosfato, e l'ortofosfato.

In una prossima Nota verranno esposte le esperienze tra il fluoruro potassico e i fosfati corrispondenti.

Chimica. — I coefficienti di temperatura delle trasformazioni fototropiche ⁽¹⁾. Nota di M. PADOA e G. TABELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Una delle costanti che meglio caratterizzano le reazioni chimiche è il coefficiente di temperatura della velocità di reazione, cioè l'incremento che in questa si osserva aumentando la temperatura di dieci gradi, a parità delle altre condizioni. Tale incremento è in generale notevole, talchè si osserva che un simile spostamento di temperatura raddoppia o triplica la velocità di reazione in tutti quei casi in cui il fenomeno avviene nell'oscurità. Per contro le reazioni fotochimiche si distinguono dalle altre per la poca sensibilità agli aumenti di temperatura, come si può rilevare dai seguenti esempi ⁽³⁾:

Reazioni	Autori	Coefficiente di temperatura
$2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$	Weigert	1,07
Ac. ossalico + Fe Cl_3	Lemoine	1,02
Stirololo \rightarrow Metastirololo	"	1,34
Ac. ossalico + Hg Cl_2	Eder, Valenta	1,19
Antracene \rightarrow diantracene	Luther e Weigert	1,21
Benzolo + Cl_2	S. Plator	1,05
H_2 + Cl_2	Bevan	1,21
$2\text{HI} + \text{O}$	Plotnikow	1,39
Chinina + Cr O_3	Goldeberg	1,04
$\text{SO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{SO}_3$	Coehn e Becker	1,20
Gelatina Br Ag	{ Lumière	1,03
	{ Schellen	1,00
	MEDIA	1,14

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 22 luglio 1912.

⁽³⁾ Benrath, Lehrbuch der Photochemie, 1912.

Abbiamo pensato che la determinazione, anche approssimativa, dei coefficienti di temperatura nelle trasformazioni fototropiche, avrebbe potuto dare qualche utile indicazione sulla vera natura del fenomeno, pel quale è ancora da vedere se si tratti di una trasformazione chimica o d'una modificazione fisica.

Ammettendo *a priori* che di un corpo fototropo esistano due sole modificazioni A e B ⁽¹⁾ di cui la prima viene trasformata dalla luce di breve lunghezza d'onda nella seconda, e la seconda ritorna a dare la prima per azione di raggi di grande lunghezza d'onda, oppure spontaneamente se conservata all'oscuro e sotto l'azione del calore, si poteva pensare di misurare la velocità delle due trasformazioni. Senonchè per conoscerla occorrerebbe sapere in quali rapporti si trovano A e B in una data condizione d'illuminazione e di temperatura, cosa che non è possibile, per ora almeno. Piuttosto è possibile determinare il rapporto di due velocità solo che si ammetta che ad ogni colorazione assunta dal corpo fototropo corrisponda un rapporto fisso, per quanto ignoto, delle due forme; infatti se dx è la quantità trasformata nel tempo dt in una reazione $A = B$ avremo che la velocità di reazione è

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x).$$

Se mettiamo la sostanza fototropa in una condizione di temperatura diversa, per la trasformazione dx occorrerà questa volta un tempo di dt_1 , e allora la velocità sarà

$$\frac{dx}{dt_1} = k_1(a - x),$$

e facendo il rapporto membro a membro avremo il rapporto delle due velocità

$$\frac{dt}{dt_1} = \frac{k}{k_1}.$$

Prima di dare i risultati di queste determinazioni facciamo rilevare che anche osservazioni grossolane dimostrano che *la velocità di scoloramento di una sostanza fototropa diminuisce man mano che la sostanza si scolora*, ciò che indica che *le trasformazioni fototropiche seguono la legge di massa, sono dunque reazioni omogenee*; questo equivale a dire che le due forme A e B si trovano allo stato di soluzioni solide, come del resto altre esperienze avevano fatto pensare ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Stobbe, Liebigs Ann., 359.

⁽²⁾ M. Padoa, questi Rendiconti, 1909, I, 694.

Per determinare i coefficienti termici occorre osservare, non già tutto il tempo impiegato per il coloramento totale o lo scoloramento totale, ma il tempo occorrente alla sostanza fototropa per passare da un certo grado di colorazione, ad uno vicino. Era dunque necessario fissare due tinte campione, che noi abbiamo ottenuto per l'o-tolilosazione del piperile, il primo dei corpi fototropi da noi scelti per queste esperienze, spalmando su carta delle miscele di eritrosina e di giallo di acridina. Una delle tinte rappresentava la colorazione massima raggiungibile alla luce, e l'altra una colorazione d'intensità un po' minore.

L'o-tolilosazione del piperile è sensibilissimo alla luce; da un colore giallo-chiaro passa ad un rosso mattone intenso, e all'oscuro retrocede rapidamente. Abbiamo voluto vedere subito l'influenza di un abbassamento di temperatura. In una miscela di acido carbonico ed etere a -90° l'osazione preventivamente colorato al sole conserva il suo colore per lungo tempo, si da rendere malagevoli delle misure. Abbiamo perciò osservati i tempi di passaggio fra le due tinte, a temperature più elevate, facendo uso come bagni refrigeranti di acqua e ghiaccio, ghiaccio e sale, ghiaccio e cloruro di calcio; le strisce di carta colle tinte campione erano chiuse in tubetti di vetro immersi nel bagno; la sostanza fototropa, pure in un tubetto accosto agli altri. Per evitare errori dovuti a riscaldamento, la luce veniva fatta cadere sulla sostanza attraverso le miscele refrigeranti, ma tenendo i tubetti aderenti alle pareti per evitare assorbimenti di luce. Giunta la colorazione al massimo, si portava il tutto in un ambiente debolmente illuminato per osservare i tempi di scoloramento. Ecco i risultati:

Temperature	Tempi
10°	1', 30" - 2' - 2'
0°	4' - 4' - 4', 30"
- 10°	8' - 8' - 9'

Il coefficiente di temperatura risulta così all'incirca uguale a *due*. Estrapolando si avrebbe che a -100° la retrocessione dovrebbe durare circa 70 ore pel solo intervallo fra le due colorazioni da noi scelte, ciò che è confermato dalle esperienze già citate.

Per osservare i tempi di coloramento abbiamo seguito lo stesso sistema; per avere dati paragonabili occorre naturalmente la stessa luce, quindi, illuminando la sostanza al sole, avevamo cura di esaurire ogni serie di esperienze in un breve intervallo di tempo. Abbiamo eseguito le seguenti misure tenendo conto del tempo totale occorrente a colorare fino al massimo la sostanza:

Temperature	Tempi
10°	40" - 40" - 40" - 36"
0°	26" - 20" - 26"
- 10°	28" - 26" - 30"
- 20°	30" - 28" - 32"

Il tempo d'illuminazione dapprima diminuisce, essendo a 10° ancora sensibile l'azione del calore, poi accenna ad aumentare, ma di pochissimo. Cosicchè il coefficiente termico sarebbe poco superiore all'unità.

Abbiamo pensato poi che si poteva raggiungere maggiore esattezza partendo dalla sostanza scolorata e colorandola soltanto fino a un dato punto, fissato da una tinta campione.

Illuminando contemporaneamente due tubetti, uno a 0° e l'altro a —10° non si potevano apprezzare differenze nella velocità di coloramento: ma conservando un tubetto a —10° e portando l'altro a —90° si notava una certa diversità, come dimostrano le cifre seguenti (1):

Temperature	Tempi
— 10°	30" - 42" - 42" - 43"
— 90°	45" - 77" - 62" - 73"

facendo la media si vede che la velocità di coloramento a —10° è circa 1,6 volte maggiore che a —90°. Se x è il coefficiente termico sarà allora, poichè l'intervallo è di 80°,

$$x^8 = 1,6 \text{ e } x = 1,06.$$

Abbiamo cercato una conferma di questi fatti col fare le medesime osservazioni sopra un'altra sostanza, e questa volta abbiamo scelto una di quelle che impiegano maggior tempo a trasformarsi, sia in un senso che nell'altro. La sostanza era il fenilidrazone della benzaldeide. Questo composto si colora anche in rosso mattone, ma v'impiega un tempo assai più lungo e così pure a scolorarsi, a temperatura ordinaria, impiega dei giorni interi. Per comodità abbiamo preparato vari tubetti colla stessa sostanza e due tinte campione ottenute con l'orange G della B. A. und Soda Fabrik e l'eritrosina. Lo scoloramento si osservò a temperature molto più elevate che nel caso precedente:

Temperature	Tempi
110°	36"
100°	62"
90°	105"
80°	180"

Qui il coefficiente termico è pure ben costante e un po' inferiore che nell'altro caso; esso raggiunge in media il valore di 1,7.

(1) Si noti che i primi due tempi sono minori degli altri perchè in quel momento la luce era più intensa.

Facendo dei confronti con una tinta campione piuttosto chiara, abbiamo determinato i seguenti tempi di coloramento:

Temperature	Tempi
10°	7'
10°	7', 30"
a 0°	7'
— 10°	7'

Paragonando due tubetti illuminati contemporaneamente a 10° a 0° otteniamo i tempi: 6', 10" e 6', 15". Come si vede, a queste temperature in cui lo scoloramento non è che lentissimo, non si osserva alcuna variazione nella velocità di coloramento, almeno per un intervallo di 20°. Illuminando due tubetti, uno a temperatura ambiente e l'altro a — 90° si osserva invece che il secondo si colora più lentamente, come accadeva per l'osazone.

Queste esperienze andranno ripetute e precisate meglio; tuttavia si vede fin d'ora che il coefficiente termico del processo di scoloramento assume valori paragonabili a quelli delle reazioni che avvengono all'oscuro, e che nel fenomeno della colorazione la temperatura influisce di pochissimo, come accade in tutti gli altri processi fotochimici. Ciò dimostrerebbe dunque che le trasformazioni fototropiche hanno i caratteri di vere reazioni chimiche.

Chimica. — *Relazioni fra la fototropia e la costituzione* (1).

Nota di M. PADOA e L. SANTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

In due Note precedenti (3) abbiamo esposto i risultati di alcune nostre ricerche sugli osazoni, nei riguardi della fototropia; da queste e da altre osservazioni fatte da uno di noi con F. Bovini (4), si rileva che le regole già stabilite per la costituzione degli idrazoni in relazione alla fototropia, non possono applicarsi agli osazoni. Infatti, mentre le idrazine col nucleo aromatico sostituito in posizione *orto* non danno mai idrazoni fototropi, si vede che gli osazoni, da esse derivanti, sono spesso e fortemente fototropi. Convinti che anche per gli osazoni non dovessero mancare relazioni fra la fototropia e la costituzione, abbiamo creduto di poterle ricercare considerando

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Pervenuta all'Accademia il 22 luglio 1912.

(3) M. Padoa e L. Santi, questi Rendiconti, 1910, II, 302; 1911, I, 675.

(4) M. Padoa e F. Bovini, questi Rendiconti, 1911, II, 712.