# ATTI

DELLA

# REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

## RENDICONTI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

**VOLUME XXII.**

2° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

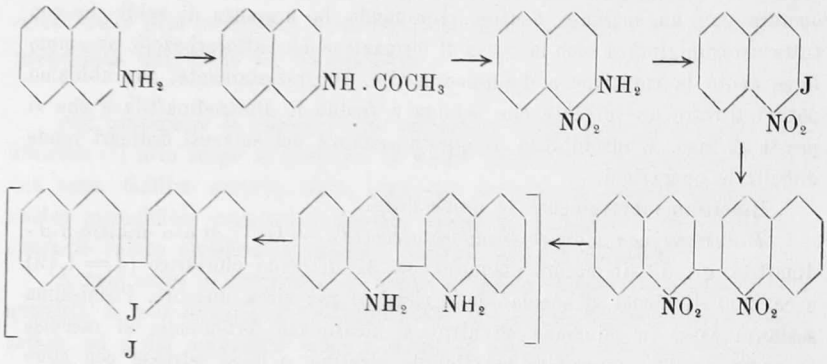
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

zato, e, poscia, estratto con etere. Eliminato questo, rimase poca polvere, che mostrava le reazioni del naftocarbazolo.

*Riduzione con platino colloidale.* — Operammo analogamente a quanto descrive Skita a proposito del nitrobenzolo [1], usando dapprima l'acido acetico come solvente, ed in un'altra operazione l'alcool etilico. L'insolubilità del prodotto non permise che la riduzione si compiesse.

Se, oltre queste ragioni, si aggiunge il fatto che non è facile ad ottenersi in grande quantità la $\alpha$-nitro-$\beta$-naftilamina, e che inoltre, occorre molto tempo e si ha poco rendimento nel trasformare questa in $\alpha$-nitro-$\beta$-iodionaftalina per poi unire i due nuclei naftalinici mediante riscaldamento con polvere di rame (Naturkupfer), si vede che varie sono le cause che poco ci invogliano ad insistere nella via prefissa, la quale può riassumersi nello schema seguente:




## Chimica-fisica. — *Velocità di reazione nelle trasformazioni fototropiche* [2]. Nota di M. Padoa e Teresa Minganti, presentata dal Socio G. Ciamician.

I risultati conseguiti da uno di noi [3] nella determinazione dei coefficenti di temperatura delle trasformazioni fototropiche, facevano sperare che si potesse arrivare alla misura di qualche velocità di reazione; senonchè sembrava difficile di introdurre la valutazione di quantità e di rapporto fra la sostanza iniziale e quella trasformata dalla luce. Fortunatamente, Senier, Shepheard e Clarke [4] hanno potuto recentemente preparare *per via umida* entrambe le modificazioni di una sostanza fototropa, la saliciliden-$\beta$-naftil-

[1] Ber. d. d. ch. Ges. 3589 (1912).

[2] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

[3] M. Padoa e G. Tabellini. Questi Rendiconti, 1912, II, 188.

[4] Journal of the Chemical Society. Transactions (1912), II, 1950.

amina, per cui pensammo di preparare delle miscele in rapporti determinati delle due forme gialla e rossa di questa sostanza; le tinte risultanti venivano riprodotte su carta nel modo più fedele possibile. Sottoponendo la forma gialla all'azione della luce, il colore tendeva al rosso, passando per le varie gradazioni fissate con le tinte campioni, cosicchè, tenendo conto dei tempi occorrenti ad assumere le dette colorazioni, potemmo calcolare la costante dell'equazione che esprime la velocità di coloramento. Analogamente si procedette per la reazione inversa.

Prima di esporre i dati delle nostre esperienze, faremo notare che ci siamo posta fin da principio l'obbiezione riguardante l'identità delle forme rosse ottenute alla luce e per via umida; ma oltre alla uguaglianza perfetta della colorazione, l'identità dei coefficienti di temperatura per le velocità di scoloramento (in entrambi i casi, il loro valore è 2) ci persuase della giustezza di quanto asseriscono gli autori su citati.

La saliciliden-$\beta$-naftilamina si può ottenere nella forma rossa all'atto della combinazione fra l'aldeide salicilica e la naftilamina; ricristallizzandola, tende a trasformarsi nella modificazione gialla, più o meno facilmente a seconda del solvente, della concentrazione e della temperatura.

Preparammo le miscele seguenti: $^3/_4$ giallo + $^1/_4$ rosso; $^1/_2$ giallo + $^1/_2$ rosso; $^1/_4$ giallo + $^3/_4$ rosso; facendo uso dell'orange G della Badische Anilin und Soda Fabrik, e dell'eritrosina, riproducemmo su carta le tre tinte.

Nelle tabelle seguenti riproduciamo i risultati ottenuti nelle esperienze di coloramento, fatte alla luce diretta del sole.

| | Grado di trasformazione | tempo in minuti | K |
|---|---|---|---|
| I | $^1/_4$ rosso | 8′ | 0,01560 |
| | $^1/_2$ " | 19 | 0,01584 |
| | $^3/_4$ " | 35 | 0,01720 |
| II | $^1/_4$ " | 8 | 0,01560 |
| | $^1/_2$ " | 19 | 0,01584 |
| | $^3/_4$ " | 37 | 0,01627 |
| III | $^1/_4$ " | 9 | 0,01397 |
| | $^1/_2$ " | 21 | 0,01433 |
| | $^3/_4$ " | 42 | 0,01433 |
| IV | $^1/_4$ " | 4.30″ | 0,02774 |
| | $^1/_2$ " | 11.0 | 0,02737 |
| | $^3/_4$ " | 20.30 | 0,02936 |
| V | $^1/_4$ " | 6.30 | 0,01920 |
| | $^1/_2$ " | 17.0 | 0,01771 |
| | $^3/_4$ " | 29.30 | 0,02040 |

Il valore di K conserva, come si vede, una soddisfacente costanza, in ogni serie di esperienze, ed è calcolato *ammettendo che la reazione di colo-*

*ramento sia monomolecolare*. Variando poi l'intensità della luce da una serie di esperienze all'altra, deve anche variare il valore di K, il quale è in realtà il prodotto della vera costante della reazione $k$, per il valore J della intensità luminosa. L'equazione seguìta nel coloramento è dunque la

$$\frac{dx}{dt} = kJ\,(1 - x),$$

ed i valori di $kJ = K$ si mantengono bene costanti calcolandoli mediante i tempi trovati coll'espressione integrata

$$kJ = K = \frac{1}{t}\,la\,\frac{1}{1 - x}.$$

Facciamo ancora notare che i su riportati valori numerici di K sono quelli calcolati coi logaritmi in base 10, anzichè coi logaritmi naturali; questo, evidentemente, non influisce sull'apprezzamento della costanza.

In ciascuna serie d'esperienze la temperatura veniva mantenuta costante mediante un bagno d'acqua o di ghiaccio, contenuto in un bicchiere di vetro; il tubetto che conteneva la sostanza sensibile era immerso nel bagno, aderente alla parete del bicchiere, e illuminato attraverso la parete stessa. Le prime tre serie d'esperienze furono fatte a 0°; la serie IV a 10° e la quinta a 0°; queste due esperienze eseguite contemporaneamente, allo scopo di porle in condizioni identiche per ciò che risguarda l'intensità della luce, servirono a rilevare l'incremento della velocità di coloramento coll'aumentare della temperatura. Il valore medio del rapporto delle costanti nelle due serie è $K_t = 1{,}47$.

È questo un coefficiente di temperatura molto più elevato di quelli osservati su sostanze fototrope in esperienze precedenti (vedi Padoa e Tabellini, loc. cit.), ed è anche uno dei più elevati per reazioni fotochimiche in genere. Come riprova, valgano le seguenti ulteriori esperienze:

| | grado di trasformazione | tempo in minuti | K |
|---|---|---|---|
| VI | $^1/_4$ rosso | 14′,30″ | 0,00854 |
| | $^1/_2$ » | 35,0 | 0,00860 |
| VII | $^1/_4$ » | 10,30 | 0,0118 |
| | $^1/_2$ » | 25,0 | 0,0120 |

Da queste cifre si calcola come valore medio $K = 1{,}39$.

Ciò posto, passammo alle esperienze di scoloramento, le quali ci hanno dato un risultato imprevisto e interessante.

Ne riportiamo le seguenti tre serie:

| | grado di trasformazione | tempo in minuti | K |
|---|---|---|---|
| | | ′ ″ | |
| I | 1/4 giallo | 1,00 | 0,3333 |
| $t = 100°$ | 1/2 » | 3,12 | 0,3125 |
| | 3/4 » | 9,30 | 0,3157 |
| II | 1/4 » | 0,30 | 0,6666 |
| $t = 110°$ | 1/2 » | 1,25 | 0,7092 |
| | 3/4 » | 4,20 | 0,6926 |
| III | 1/4 » | 2,00 | 1,666 |
| $t = 90°$ | 1/2 » | 6,30 | 1,538 |
| | 3/4 » | 19,00 | 1,580 |
| IV | 1/4 » | 2,10 | 1,555 |
| $t = 90°$ | 1/2 » | 6,40 | 1,501 |
| | 3/4 » | 20,10 | 1,488 |

Facendo i rapporti dei tempi di scoloramento per intervalli di 10°, per valore medio del coefficiente di temperatura si ottiene $K_t = 2,0$, valore che è vicino a quelli di tante altre reazioni non fotochimiche.

I valori di K tentammo dapprima di calcolarli con l'equazione precedente, relativa a reazioni monomolecolari: ma in questo modo la costanza non si mantiene affatto [1]; al contrario, essa diviene assai soddisfacente ammettendo che la reazione di scoloramento sia bimolecolare, secondo la

$$\frac{dx}{dt} = k\,(1 - x)^2,$$

da cui

$$K = \frac{x}{t\,(1 - x)}.$$

Ne viene di conseguenza che l'equilibrio fra le due forme della sostanza fototropa presa in esame sarebbe rappresentato dalla

$$K_1\,x = K_1\,I\,(1 - x).$$

Per tal ragione si potrebbe forse ammettere che le molecole *solide* della forma stabile, allo scuro, fossero dimere di quelle della forma stabile alla luce. In tal caso il processo seguirebbe secondo lo schema

$$A_2 \underset{\text{oscurità}}{\overset{\text{luce}}{\rightleftarrows}} 2A.$$

[1] Così per la serie I, in una reazione monomolecolare, si troverebbero per $k$ i tre valori: 0,12385 0,09406 0,06336.

Perchè ciò fosse, occorrerebbe che tale polimeria fosse legata allo stato solido, poichè, diversamente, dovremmo trovare in soluzione molecole doppie, ciò che è contraddetto dalle esperienze crioscopiche finora eseguite. Le molecole semplici *sciolte* dovrebbero poi esser diverse, per isomeria, da quelle semplici allo stato solido, stabili alla luce: ciò, del resto, sarebbe confermato dall'impossibilità di ottenere due soluzioni di colore diverso, dalle due forme solide. Finalmente, come si è già notato (vedi Padoa e Tabellini, loc. cit.), l'applicazione della legge d'azione di massa a questi fenomeni presuppone la formazione di soluzioni solide in tutti i rapporti fra le due forme, cosa che sembra confermata dalla omogeneità dei cristalli nei varî stadii di coloramento; ammettendo però la polimeria, rimarrebbe da spiegare come tali soluzioni solide possano formarsi, pure mancando le analogie di costituzione, in generale necessarie.

Sopra tali questioni speriamo che ulteriori ricerche chiariscano ogni dubbio.

Dato il risultato ottenuto per la saliciliden-$\beta$-naftilamina, è facile comprendere come aumentasse l'interesse dell'esame d'altri corpi fototropi; così abbiamo fatto analoghe esperienze, per ora col solo fenilidrazone della benzaldeide. Siccome questa sostanza, una volta colorata alla luce, retrocede lentamente se portata al buio, abbiamo potuto preparare delle miscele campioni del fenilidrazone bianco, e di quello, colorato al sole fino al massimo limite, che si ammise come trasformato per intero, almeno alla superficie.

Le seguenti esperienze di coloramento conducono a valori di K costanti, ammettendo che la reazione sia monomecolare, come nel caso precedente.

| | grado di trasformazione | tempo in minuti | K |
|---|---|---|---|
| I | $^1/_4$ rosso | 3,00′″ | 0,04128 |
| | $^1/_2$ » | 7,30 | 0,04013 |
| | $^3/_4$ » | 13,30 | 0,04460 |

Tali osservazioni, compiute in pari tempo, e con identico risultato, a 2° e a 12°, dimostrano, come già si era trovato in precedenza, che una differenza di temperatura di 10° non produce accelerazione apprezzabile nella velocità di coloramento. Per determinare anche il coefficiente di temperatura, osservammo in pari tempo la velocità di coloramento in due tubi di Dewar, mantenuti l'uno, con ghiaccio, a 0°, e l'altro, con anidride carbonica solida e acetone, a — 80°.

| | grado di trasformazione | tempo in minuti | K |
|---|---|---|---|
| II | $^1/_4$ rosso | 3,00′″ | 0,04128 |
| $t = 0°$ | $^1/_2$ » | 7,30 | 0,04013 |
| | $^3/_4$ » | 13,30 | 0,04460 |
| III | $^1/_4$ » | 5,00 | 0,02477 |
| $t = -80°$ | $^1/_2$ » | 12,30 | 0,02408 |
| | $^3/_4$ » | 23,00 | 0,02618 |

Il coefficente di temperatura, $K_t$, ha dunque un valore che oscilla fra la radice ottava di $^5/_3$ e quella di $^{23}/_{13,5}$, essendo che con un intervallo di temperatura di 80° la velocità di coloramento diviene da 1,666 a 1,703 volte maggiore. A conti fatti, risulta per $K_t$ un valore compreso tra 1,065 e 1,068, quasi identico a quello trovato pel coloramento dell' o-tolilosazone del piperile.

In quanto alle esperienze di scoloramento, queste diedero un risultato pure analogo a quelle del caso precedente:

| | grado di trasformazione | tempo in minuti | K |
|---|---|---|---|
| I | $^1/_4$ giallo | 6′,00″ | 0,0555 |
| $t = 60°$ | $^1/_2$ " | 18,00 | 0,0555 |
| | $^3/_4$ " | 54,00 | 0,0555 |
| II | $^1/_4$ " | 3,30 | 0,9524 |
| $t = 70°$ | $^1/_2$ " | 10,30 | 0,9524 |
| | $^3/_4$ " | 31,30 | 0,9524 |

Le costanti K sono tenute in base alla equazione d'una reazione bimolecolare; il coefficiente di temperatura che si calcola da queste ultime esperienze è $K_t = 1,7$, in perfetto accordo con quello trovato in precedenza da Padoa e Tabellini.

Ci proponiamo di proseguire queste misure, estendendole possibilmente a sostanze fototrope di costituzione diversa da quelle finora esaminate.

**Chimica fisica.** — *I coefficienti di temperatura delle trasformazioni fototropiche.* Nota II di M. Padoa e B. Foresti, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.