

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

Chimica. — *Sul Lapaconone*. Nota IV di C. MANUELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Chimica fisica. — *Su l'indice di rifrazione dei miscugli binari*. (Replia al sig. Schwers). Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *I coefficienti di temperatura delle trasformazioni fototropiche*⁽¹⁾. Nota II di M. PADOA e B. FORESTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nello studio della velocità di reazioni fotochimiche è stato verificato che l'espressione

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

valida per reazioni mono molecolari che avvengono nell'oscurità, dev'essere modificata nella

$$\frac{dx}{dt} = kI(a - x),$$

in cui I è l'intensità luminosa.

Nel caso in cui si possa realizzare un equilibrio omogeneo fra una reazione fotochimica ed una reazione inversa che avvenga nell'oscurità, potremo scrivere l'equazione

$$k_1 I(a - x) = k_2 x$$

quando ambedue le reazioni siano unimolecolari.

Passando in modo speciale a considerare le trasformazioni fototropiche, uno di noi con T. Minganti⁽²⁾ ha potuto verificare che, per lo meno in qualche caso, la velocità di coloramento corrisponde ad una reazione mono-molecolare, che segue l'equazione

$$\frac{dx}{dt} = k_1 I(1 - x),$$

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

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 1913, II.

e quella di scoloramento segue la

$$\frac{dx}{dt} = k_2(1-x)^2$$

caratteristica d'una reazione bimolecolare, per cui l'equilibrio in questo caso è rappresentato dalla

$$k_1 I(1-x) = k_2 x^2.$$

Si è anche osservato che la prima reazione è caratterizzata da coefficienti di temperatura di poco superiori all'unità, come tutte le altre reazioni fotochimiche, e che la seconda presenta coefficienti di temperatura più elevati; chiamando con δ e \mathcal{A} gli incrementi subiti da k_1 o k_2 con un'elevazione di temperatura di 10° , avremo un secondo stato di equilibrio caratterizzato dalla

$$(k_1 + \delta) I_1(1-x) = (k_2 + \mathcal{A}) x^2,$$

in cui la quantità relativa delle due forme è mantenuta invariata: perchè ciò avvenga, notoriamente occorre accrescere l'intensità luminosa ⁽¹⁾ e portarla ad un valore $I_1 > I$. Ora, dividendo membro a membro le due equazioni precedenti, avremo

$$\frac{k_1}{k_1 + \delta} \frac{I}{I_1} = \frac{k_2}{k_2 + \mathcal{A}} \quad \text{da cui} \quad \frac{I_1}{I} = \frac{k_2 + \mathcal{A}}{k_2} \frac{k_1}{k_1 + \delta},$$

la quale significa che *il rapporto delle intensità di luce occorrenti per mantenere in una sostanza fototropa la stessa colorazione a due temperature differenti di 10° , è uguale al rapporto fra il coefficiente di temperatura della reazione di coloramento e quello della reazione inversa.*

Abbiamo creduto interessante verificare sperimentalmente questa proposizione, per dare una ulteriore conferma della validità delle leggi dell'azione di massa e dell'azione fotochimica nelle trasformazioni fototropiche.

Naturalmente, per una tale verifica non occorre conoscere le quantità relative delle due modificazioni: bastava fissare una tinta campione, la quale rappresentava un certo stato d'equilibrio, che si cercava di raggiungere variando a piacere la temperatura e opportunamente l'intensità di luce. Il controllo e la variazione della temperatura si ottennero introducendo la sostanza fototropa in una piccola stufa ad aria calda; detta sostanza veniva distesa, stemperandola con alcool, su una piastrina piana, e per mantenere piana ed unita la superficie sensibile, la si ricopriva con una lastrina di vetro sottile; l'alcool a poco a poco evaporava e la lastrina di vetro rimaneva aderente allo strato. La piastrina era portata da un'asta fissata con un tappo ad un'apertura della stufa; di fronte alla posizione occupata

⁽¹⁾ H. Stobbe, Liebigs Annalen, 359, 17-18.

dalla piastrina era praticata nella stufa un'altra apertura, chiusa con una lastra di vetro destinata sia ad impedire una comunicazione con l'aria esterna, sia a trattenere la maggior parte dei raggi calorifici del sole, che era adoperato come mezzo illuminante. La lampada a vapore di mercurio si mostrò infatti insufficiente per stabilire con bastante prontezza gli stati di equilibrio, e d'altra parte il suo impiego, per varie ragioni, poteva condurre nelle nostre condizioni d'esperienza ad errori più grandi.

La luce del sole veniva proiettata nell'interno della stufa per riflessione, con uno specchio piano; si aveva cura che i raggi solari cadessero sulla superficie sensibile in fascio normale ad un piano fissato.

L'intensità della luce si poteva far variare agevolmente ed in misura nota inclinando in vario modo la lastra sensibile rispetto a quel piano, e misurando l'angolo d'inclinazione per mezzo di un indice fissato all'asta che sosteneva la lastra, indice che scorreva sopra una graduazione esterna alla stufa. Il coseno di quest'angolo rappresenta il valore dell'intensità della luce, se si prende per unità l'intensità con luce normale al piano fissato. Tutto ciò vale, ben inteso, considerando come costante la intensità della luce solare nell'intervallo di tempo che dura l'esperienza, ciò che si può fare senza grave errore.

Noi abbiamo adoperato due sostanze in queste esperienze: la saliciliden- β -naftilamina e il fenilidrazone della benzaldeide, delle quali conoscevamo, per le precedenti esperienze, i coefficienti di temperatura relativi alla fototropia.

Per la prima, si ha un coefficiente di scoloramento uguale a 2 ed uno di coloramento uguale a 1,4 circa e si doveva dunque trovare

$$\frac{I_1}{I} = \frac{2}{1,4} = 1,42.$$

Nello specchio seguente sono riuniti i risultati ottenuti:

	Temperature	Angoli	$\frac{I_1}{I}$	Valore medio
I	80°	20°	$\frac{\cos 60^\circ}{\cos 70^\circ} = 1,46$	$\frac{\cos 25^\circ}{\cos 70^\circ} = 1,38^3$
	90°	30°	$\frac{\cos 45^\circ}{\cos 60^\circ} = 1,41$	
	100°	45°	$\frac{\cos 25^\circ}{\cos 45^\circ} = 1,29$	
	110°	65°		
II	70°	15°		$\frac{\cos 40^\circ}{\cos 75^\circ} = 1,43^3$
	100°	50°		

I valori medi qui riportati, sono calcolati su intervalli di 30° e quindi i loro valori sono le terze potenze di quelli relativi ad un salto di soli 10°. La media generale risulta uguale a 1,405, in buon accordo con quella calcolata.

Per il fenilidrazione della benzaldeide i due coefficienti sono rispettivamente 1,7 e 1,06 e quindi $\frac{I_1}{I} = 1,60$.

I nostri risultati sono i seguenti:

Temperature	Angoli	$\frac{I_1}{I}$
62°	10°	
72°	18°	$\frac{\cos 72^\circ}{\cos 80^\circ} = 1,7$
82°	33°	$\frac{\cos 57^\circ}{\cos 72^\circ} = 1,7$

Anche qui la concordanza fra il rapporto trovato in base ai coefficienti di temperatura e quello derivante dalle misure dirette, è soddisfacente.

Chimica. — Sulla preparazione del fluomanganito potassico (¹).

Nota di I. BELLUCCI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Insieme col silicio, sono finora otto gli elementi capaci, nella loro forma tetravalente di dare fluosali del tipo dei comuni fluosilicati $SiFl_6M_2$:

$SiFl_6M_2$	$GeFl_6M_2$	$SnFl_6M_2$	$TiFl_6M_2$
$ZrFl_6M_2$	$MnFl_6M_2$	$ThFl_6M_2$	$UrFl_6M_2$

Ad un primo esame di questa bella serie di fluosali, l'attenzione è richiamata dalla presenza in essa dei fluomanganiti $MnFl_6M_2$ che portano il manganese, non ostante la sua forma tetravalente così poco e labilmente sviluppata, a schierarsi in linea fra elementi che manifestano la tetravalenza in maniera univoca o molto fortemente pronunciata. Tale richiamo è in verità tanto più giustificato se si ricorda che, mentre per tutti gli altri elementi ora accennati sono noti, in forma anidra od idratata, i relativi tetrafluoruri ($SiFl_4$, $GeFl_4$, $SnFl_4$, $TiFl_4$, $ZrFl_4$, $ThFl_4$, $UrFl_4$), non si conosce invece il tetrafluoruro di manganese $MnFl_4$.

I fluomanganiti si presentano fra i sali più belli del manganese tetravalente; nel loro colore giallo d'oro possono ottenersi ben cristallizzati (²)

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

(²) Groth. Chemische Krystallographie, I, pag. 486.