

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Chimica-fisica. — *Calori di combustione di sostanze fototrope.*
 Nota di M. PADOA e B. FORESTI ⁽¹⁾, presentata dal Corrispondente
 G. CIAMICIAN.

Per l'incertezza che regna tuttora sulla natura delle trasformazioni fototropiche, non ci è dato di fare *a priori* previsioni sulle variazioni del contenuto di energia che potrebbero verificarsi durante tali trasformazioni; tuttavia, la prontezza con la quale la luce provoca le modificazioni di colore, in parecchie sostanze sensibili, faceva pensare che il lavoro eseguito in queste trasformazioni dovesse essere minimo.

Poichè per ispiegare la fototropia sembra si debba ricorrere a fenomeni di polimerizzazione o di isomerizzazione, è bene citare alcuni degli esempi più importanti in cui sono state osservate delle differenze nei calori di combustione. Così, per un gr. delle seguenti sostanze sono stati ottenuti i seguenti sviluppi di calore ⁽²⁾:

	calcolato	differenza
Alcool propilico	8311	} 89
Alcool isopropilico	8222	
Metilnitrile	7613	} 157
Metilisonitrile	7770	
Azossibenzolo	7725	} 106
<i>p</i> -Ossiazobenzolo	7619	
Eugenolo	7840	} 54
Isoeugenolo	7786	
α -Ionone	9551	} 22
β -Ionone	9573	
Nitrato di etile	4456	} 50
Nitroetano	4506	
Etere α -formilfenilacetico	6868,3	} 16,4
Etere β -formilfenilacetico	6851,9	

Circa l'etere formilfenilacetico ⁽³⁾, bisogna osservare che la forma α è liquida, mentre la β è solida: e quindi, per confrontare i due dati termici, occorre aggiungere al calore di combustione di quest'ultima il relativo calore di fusione. Questo non è ancora noto: ma, osservando che, fra i corpi orga-

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

⁽²⁾ Phys. Chem. Tabellen Landolt. Bornstein, 1912. Si tratta di piccole calorie.

⁽³⁾ Wislicenus, Liebigs Ann. 291, 147 (1896).

nici, quello che ha il calore di fusione minimo è il bibromoetilene (calorie 13,2 per grammo), mentre tutti gli altri presentano calori di fusione molto più elevati, e cioè circa 30 cal. come valore medio, non saremo lontani dalla realtà aggiungendo 30 cal. al calore di combustione della forma β , che è 6851,9; in tutto, sarebbero cal. 6881,9, e cioè 13,6 in più rispetto alla forma α .

Più interessante per noi, dato il risultato di alcune esperienze eseguite in questo laboratorio ⁽¹⁾ sulla velocità di trasformazione di sostanze fototrope, è il considerare i calori di combustione dell'antracene e del diantracene che, come è noto, possono costituire un equilibrio fotochimico ⁽²⁾. F. Weigert ⁽³⁾ ha trovato per il primo cal. 9541, e pel secondo 9500: la differenza è piccola, considerando anche l'elevatezza di questi calori di combustione.

Per ciò che riguarda le sostanze fototrope è noto che si è tentato, invano finora, di osservare un'emissione di radiazioni durante il processo di scoloramento.

Noi ci siamo dunque proposti di misurare direttamente il valore relativo del contenuto d'energia in sostanze fototrope, prima e dopo l'esposizione alla luce, eseguita a mezzo della bomba calorimetrica. L'apparecchio da noi adoperato era una bomba di Mahler con rivestimento in platino iridiato; la determinazione del valore in acqua del calorimetro venne fatta bruciando zucchero ed acido benzoico purissimi, ed i risultati da noi ottenuti sono i seguenti:

Acido benzoico (cal. 6325,4)	Saccarosio (cal. 3952)
330,9	333,3
335,2	332,7
333,2	336,0
Valore medio 333,2	Valore medio 334,0

La media generale ci dà, per l'equivalente in acqua, il valore 333,6.

In tutte le nostre misure tenemmo conto: *a*) del calore di combustione del filo di ferro che serviva per l'accensione; *b*) della quantità di calore svolta nella formazione di acido nitrico (cal. 227 per g.) dall'ossigeno e dall'azoto sempre contenuti, o proveniente dalle sostanze azotate che venivano bruciate; *c*) degli scambi di calore che avvengono con l'esterno, servendoci della formula di Regnault-Pfaundler che venne usata da F. Stohmann e C. Elaber ⁽⁴⁾ nelle loro misure sotto la forma:

$$\Sigma \Delta t = \frac{v-v_1}{\tau_1-\tau} \left(\sum_{n=1}^{n-1} \delta v + \frac{\delta_n + \delta_1}{2} - n\tau \right) - (n-1)v.$$

⁽¹⁾ M. Padoa e Teresa Minganti, Questi Rendiconti, 1913, II, 500.

⁽²⁾ Luther e Weigert, Zeitschrift für physikalische Chemie, 1905 (51), 297.

⁽³⁾ Zeitschrift für Physik. Chemie, 63, 458.

⁽⁴⁾ Journal für prakt. Chemie [1889] 518.

ΣAt sarebbe la quantità di calore irraggiato, che viene poi addizionata allo sviluppo osservato nel calorimetro; v è la media differenza di temperatura per ogni minuto delle osservazioni preliminari; v_1 è la stessa grandezza per le osservazioni finali; τ è la media temperatura delle prime; τ_1 è la media temperatura per le seconde; n è il numero delle letture termometriche dell'osservazione principale; e d_1, d_n sono le temperature relative.

Le letture termometriche dell'osservazione preliminare non si cominciavano a fare se non quando il termometro segnava incrementi di temperatura di un millesimo di grado circa, uguali per ogni minuto. Per avere questo lento innalzamento della temperatura dell'acqua del calorimetro, occorre che quella del recipiente esterno si trovasse ad una temperatura superiore di un grado circa.

I. Fra le sostanze fototrope ci preoccupammo di scegliere quelle che presumibilmente potevano ottenersi allo stato *puro* nella forma colorata, e che non retrocedevano con velocità tale da non consentire l'esecuzione delle misure. Prima fra queste è indubbiamente la saliciliden- β -naftilamina che può ottenersi a mezzo dei solventi nelle due forme e che ha già servito ultimamente per le citate misure di velocità di trasformazione. Per garantirci che la sostanza fosse esente da impurità, siamo partiti da aldeide salicilica e naftilamina purissime, e le abbiamo fatte combinare in quantità perfettamente equivalenti; quest'ultima precauzione è necessaria soprattutto per ottenere la forma rossa, poichè questa non può venire ricristallizzata a scanso di vederla trasformarsi nella forma gialla; del resto, per ottenerla pura, nelle condizioni predette, è sufficiente di lasciare soggiornare a lungo la sostanza sotto alcool, avendo cura di tenere bene rimescolato il prodotto della reazione; quando il colore ha assunto la sua intensità massima, si filtra e si lava più volte con alcool. Per entrambe le modificazioni avevamo il punto di fusione a 125° .

I risultati ottenuti nelle combustioni furono i seguenti ⁽¹⁾:

Forma gialla	Forma rossa
cal. 8290,0	cal. 8291,0
" 8280,0	" 8311,9
" 8291,2	" 8278,9
" <u>8305,4</u>	" <u>8295,8</u>
Valore medio: cal. 8291,5	Valore medio: cal. 8294,4

La differenza è di sole calorie 2,9.

II. Dato questo risultato, rimaneva da vedere se una sostanza fototropa d'altro tipo si sarebbe comportata similmente: finora non sono note altre sostanze di cui si possano isolare le due modificazioni, come per la prece-

⁽¹⁾ I nostri dati si riferiscono tutti a calori di combustione a volume costante.

dente: siamo allora ricorsi al fenilidrazione della benzaldeide (opportuna-
mente purificato), che può essere colorato alla luce in modo per noi prati-
camente stabile. Ecco i risultati termici che da esso abbiamo ottenuti:

Forma stabile all'oscuro	Forma stabile alla luce
cal. 8674,2	cal. 8663,4
" 8661,2	" 8654,9
" 8664,8	" 8661,0
" 8663,4	" 8665,4
" 8676,4	" 8687,0
" 8673,4	" 8683,0
Valore medio: cal. 8668,8	Valore medio: cal. 8669,1

Anche qui la differenza è minima: 0,3 calorie. Queste differenze sono imputabili ad errori di misura, i quali, per quante precauzioni si prendano, sono sempre superiori assai alle differenze da noi ottenute; per citare un parere autorevole in proposito, ricordiamo che il Nernst ⁽¹⁾ non ritiene sicura neppure la differenza, riscontrata dagli autori, di 57 cal. per grammo fra l'acido maleico ed il fumarico, per quanto ammetta che, per un medesimo sperimentatore, l'errore possa essere ridotto. Comunque sia, è certo che oggi-giorno i chimici si trovano di fronte a trasformazioni di cui il valore energetico non è apprezzabile coi mezzi di misura, ancora grossolani di cui disponiamo: e così probabilmente avverrà per le numerose sostanze cromoisomere che oggi si conoscono.

Cristallografia. — *Bournonite della miniera di Brosso* (Piemonte) ⁽²⁾. Nota di E. GRILL, presentata dal Corrispondente FEDERICO MILLOSEVICH.

Debbo alla squisita e ben nota cortesia del capitano Alberto Pelloux, appassionato collezionista e valente mineralogo, al quale esprimo anche qui tutta la mia viva riconoscenza, l'aver potuto studiare alcuni buoni cristalli di bournonite, provenienti dalla miniera di Brosso e raccolti dal Pelloux stesso in una faglia del cantiere Fortune.

In Italia, com'è noto, la bournonite in distinti cristalli è piuttosto rara. Finora è stata trovata solo in alcune poche località: A val di Castello (Pietrasanta) [vedi, A. D'Achiardi, Boll. R. Comm. geol. ital., pag. 164 (1871); Mineralogia della Toscana, II, pag. 335 (1873); U. Panichi, Rend.

⁽¹⁾ Theoretische Chemie, VII ediz. (1913), 632.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia di Firenze.