

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

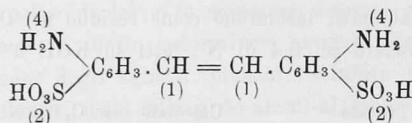
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica-fisica. — *Sulle velocità delle trasformazioni fototropiche ed i loro coefficienti di temperatura con luci monocromatiche* ⁽¹⁾. Nota di M. PADOA e A. ZAZZARONI, presentata del Socio G. CIAMICIAN.

I. In una Nota precedente ⁽²⁾ si è potuto dimostrare, con sufficiente approssimazione, che i processi di coloramento, alla luce, di due sostanze fototrope, la saliciliden- β -naftilamina ed il fenilidrazone della benzaldeide, seguono la legge di massa come reazioni monomolecolari e che lo scoloramento per opera del calore ha luogo secondo quanto richiede una reazione bimolecolare.

Ben lontani dal voler generalizzare tali conclusioni per altre sostanze fototrope, abbiamo creduto conveniente di esaminare sotto il medesimo punto di vista altri corpi appartenenti ad altro tipo, che nettamente si staccasse da quelli finora considerati. A tale scopo giunsero assai a proposito le osservazioni di Stobbe e Mallison ⁽³⁾ sopra una nuova serie di derivati fototropi provenienti dall'acido p.p.diamido-stilben-o.o.disolfonico:



Basta trasformare quest'acido nei suoi derivati acetilici e benzoilici per ottenere composti fototropi, come lo sono i loro sali potassici, sodici ed altri.

Sulla fototropia di queste sostanze ha un'azione determinante, secondo i detti autori, l'ossigeno; ma non si può vedere se trattasi di azione chimica, cioè se questo gas si combini oppure se agisca cataliticamente, perchè bastano delle tracce minime di ossigeno a far comparire la fototropia.

Per le nostre esperienze abbiamo scelto il sale sodico del diacetilderivato, che si colora intensamente in rosso porpora.

Ma prima di render conto delle misure di velocità, vogliamo dire della preparazione di queste sostanze, per la ragione che gli autori citati non hanno dato indicazioni. Siamo partiti dal p.nitrotoluolo, che venne trasformato in

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

⁽²⁾ M. Padoa e T. Minganti, questi Rendiconti, 1913, III, 500.

⁽³⁾ Berichte, 1913, pag. 1226.

acido p.nitrotoluolsolfonico trattandolo con acido solforico fumante, per qualche giorno, a moderato calore. Per averlo puro, si diluisce con acqua, si satura con carbonato di bario, si cristallizza il sale di bario dall'acqua, e si mette in libertà l'acido con acido solforico.

Questa sostanza fonde, anidra, a 130°, e, idratata (2 H₂O), a 133°; essa venne ossidata facilmente ad acido p.p.dinitrostilbendisolfonico con soda e ipoclorito sodico (1). Per la riduzione, si sarebbe potuto impiegare il metodo elettrolitico, ma abbiamo pensato di ricorrere al solfato ferroso in presenza di ammoniacca, che si presta bene per l'analoga riduzione dell'acido o.nitrocinnamico (2). Questo metodo ci servì egregiamente: in una soluzione acquosa concentrata di ammoniacca sciogliemmo una parte di acido dinitrostilbendisolfonico e versammo tale soluzione in una soluzione bollente di 10 parti di solfato ferroso cristallizzato satura di ammoniacca. Dopo un riscaldamento di mezz'ora, filtrammo, concentrammo e acidificammo con acido cloridrico. Così precipita l'acido p.p.diamidostilbendisolfonico, che può essere purificato sciogliendolo in ammoniacca e riprecipitandolo con acido cloridrico. Venne acetilato facendolo bollire molte ore con anidride acetica in presenza di acetato sodico anidro fuso. Il diacetilderivato si purifica sciogliendolo in carbonato sodico e riprecipitandolo con acido acetico. È una polvere cristallina gialla, insolubile in acqua, solubile negli alcali.

Il sale sodico lo ottenemmo dall'acido salificandolo con carbonato sodico; cristallizza bene dall'acqua calda. Non fonde; puro e seccato a 100°, questo sale aveva il contenuto d'azoto corrispondente alla composizione preveduta, come si vede dall'analisi:

N %	calcolato	5,60.
"	trovato	5,76

Il sale sodico, come abbiamo detto, si colora intensamente alla luce; ma durante le nostre misure ci siamo accorti che l'intensità della colorazione e la velocità di coloramento dipendono dallo stato d'idratazione del sale, il quale è notevolmente igroscopico. Quando, dopo averlo cristallizzato dall'acqua, lo si secca su acido solforico, non perde l'acqua di cristallizzazione. Ciò risulta dalle analisi:

N %	calcolato	4,90	Sodio %	calcolato	8,06
"	trovato	4,80	"	trovato	7,86.

I valori calcolati corrispondono ad un contenuto di 4 H₂O per una mol. del sale. Più che la quantità dell'acqua, a noi interessava di conoscerne l'influenza sulla fototropia; e per fissare la costanza della quantità d'acqua dal

(1) Suppl. Beilstein, II, 118, Berichte, XXX, 3100.

(2) Gabriel, Berichte, XV, 2294.

principio alla fine d'ogni misura, abbiamo veduto che il mezzo migliore era quello di chiudere il sale sodico in un tubetto fuso alla lampada.

La scala colorimetrica necessaria per le misure non si potè preparare con la stessa sostanza, data la rapidità dello scoloramento che ha luogo a temperatura ordinaria; ricorremmo perciò a miscele di due polveri preparate in modo da rassomigliare perfettamente, per tono ed intensità di colorazione, al sale sodico illuminato e scolorato.

Queste polveri erano costituite: la gialla, di carbonato di magnesio, e cromato potassico; la rossa, di carbonato di magnesio, rosa bengala A. T., eritrosina e vesuvina. Data la loro densità pressocchè identica, le pesate avevano lo stesso valore come se si fossero potute preparare le miscele col sale sodico illuminato e scolorato.

Le esperienze di coloramento fatte a temperatura ordinaria, colla luce solare, diedero i seguenti risultati:

Grado di trasformazione		tempi in m''	K''I
I	$\left. \begin{array}{l} 1/4 \text{ rosso} \\ 1/2 \text{ " } \\ 3/4 \text{ " } \end{array} \right\}$	8	0,0417
		23	0,0434
		67	0,0447
II	$\left. \begin{array}{l} 1/4 \text{ " } \\ 1/2 \text{ " } \\ 3/4 \text{ " } \end{array} \right\}$	7	0,0477
		20	0,0500
		60	0,0500
III	$\left. \begin{array}{l} 1/4 \text{ " } \\ 1/2 \text{ " } \\ 3/4 \text{ " } \end{array} \right\}$	11	0,0303
		32	0,0312
		98	0,0306
IV	$\left. \begin{array}{l} 1/4 \text{ " } \\ 1/2 \text{ " } \\ 3/4 \text{ " } \end{array} \right\}$	20	0,0166
		60	0,0166
		118	0,0169

Le costanti K''I sono calcolate ammettendo che il coloramento avvenga con la velocità di una reazione bimolecolare; in ogni serie la costanza è soddisfacente: da una serie all'altra si hanno variazioni dovute alla diversa intensità della luce solare.

Per il coefficiente di temperatura trovammo fra -10° e 20° un rapporto, per intervalli di colorazione uguali, di 1,21; per un intervallo di 10° il coefficiente è naturalmente $K = \sqrt[3]{1,21} = 1,07$.

Lo scoloramento segue con la velocità di una reazione monomolecolare, come si vede dalle esperienze seguenti:

Grado di trasformazione		tempo in m''	K
I 85°	1/4 giallo	12	0,01032
	1/2 "	30	0,01004
	3/4 "	60	0,01004
II 95°	1/4 "	8	0,01548
	1/2 "	18	0,01677
	3/4 "	36	0,01677
III 100°	1/4 "	5	0,02477
	1/2 "	12	0,02508
	3/4 "	23	0,02517
IV 90°	1/4 "	7-8	0,01650
	1/2 "	20	0,01505
	3/4 "	40	0,01505
V 76°	1/4 "	20	0,0619
	1/2 "	42-43	0,0706
	3/4 "	94	0,0621

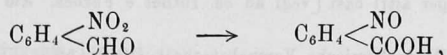
Da queste stesse esperienze si calcola il coefficiente di temperatura, che è circa 1,65; i valori di questi coefficienti, tanto per il coloramento quanto per lo scoloramento, sono simili a quelli ottenuti per altre sostanze fototrope.

In questo caso si potrebbe ammettere che il coloramento fosse dovuto ad una polimerizzazione provocata dalla luce; il calore provocherebbe la depolimerizzazione; e l'equilibrio sarebbe definito dalla

$$K'x = K''I(1 - x)^2.$$

dove I è l'intensità della luce. Con tutto questo non è risolta la questione se si combini ossigeno alla sostanza fototropa: ciò non è rilevabile dalle nostre misure, poichè noi abbiamo operato in presenza di un eccesso di ossigeno, senza tener conto della sua concentrazione.

II. In tal modo avevamo condotto l'esame delle sostanze di Stobbe e Mallison allo stesso punto di quanto si era fatto per altri corpi fototropi. Ma la straordinaria singolarità delle reazioni fotochimiche ci suggerì altre esperienze. Assai recentemente, in una interessante ricerca sulla reazione fotochimica di Ciamician e Silber,



Weigert e Kummerer ⁽¹⁾ (Berichte, 1913, pag. 1207), trovarono che in soluzione acetonica tale reazione sembra avere un meccanismo diverso a seconda della lunghezza d'onda della luce agente, talchè, se il processo obbedisce, entro certi limiti di concentrazione, alla legge di massa come reazione del primo ordine, con luce violetta, sembra essere dell'ordine zero (velocità indipendente dalla concentrazione) con luce ultravioletta.

Ora noi abbiamo voluto eseguire delle misure di velocità di coloramento con luci monocromatiche, o almeno limitando la luce agente ad un intervallo ristretto di lunghezze d'onda, per vedere se il processo seguiva con le medesime leggi cui obbedisce con la luce bianca.

Ci servimmo di tre filtri ⁽²⁾:

colore	composizione	zona luminosa (λ)	massimo d'intensità (λ)
verde	CuCl ₂ K ₂ CrO ₄	540-505	533
bleu	cristalvioletto CuSO ₄	478-410	448
violetto	metilvioletto	437-394	—

Gli intervalli di lunghezze d'onda segnati nella terza colonna dipendono dalla concentrazione delle soluzioni, e furono da noi determinati per le concentrazioni e gli spessori di liquido impiegati. Adoperando le usuali vaschette a faccie parallele, anche la luce solare era insufficiente per colorare le nostre sostanze; pensammo allora di riempire, coi liquidi filtranti, dei palloni sferici di vetro che ci servivano al doppio scopo di filtrare e di concentrare la luce in fuochi intensissimi. Per le luci verde e bleu, in cui occorrevano due liquidi filtranti, impiegammo due palloni, uno dietro l'altro; con tale dispositivo ci potevamo benissimo servire anche di una comune lampada ad arco a corrente alternata, a regolazione automatica.

Col sale sodico dell'acido diacetildiaminostilbendisolfonico eseguiamo le seguenti misure con luce bleu:

grado di trasformazione	tempo in m''	K ₂ I
$\frac{1}{4}$ rosso	7	0,0476
$\frac{1}{2}$ "	20	0,0500
$\frac{3}{4}$ "	55	0,0555

I valori di K₂I sono calcolati per una reazione bimolecolare; la loro sufficiente costanza prova che tutto procede come per la luce bianca.

⁽¹⁾ Che l'obbedienza alla legge di massa sia messa in forse per reazioni fotochimiche, è cosa nota per altri casi [vedi ad es. Inther e Forbes, Am Soc. XXXI (1909), pag. 777].

⁽²⁾ Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik (1912), 56.

Assai più numerose sono le seguenti esperienze, eseguite sulla saliciliden- β -naftilamina: ritornammo a questa sostanza (¹), per la maggior stabilità della sua forma rossa.

Luce adoperata	Grado di trasform.	Temper.	Coeff. di temper.	Tempo in m"	K'I
I Verde	1/4 rosso	40°	... 1,80	325	0,00230
	" 1/2 "	"		415	0 00252
	" 3/4 "	"		1380	0,00261
	" 1/4 "	50°	... 1,80	180	—
	" 1/4 "	60°		100	0,07489
	" 1/2 "	"	... 1,75	230	0,07896
	" 3/4 "	"		455	0,07939
	" 1/4 "	70°		57	—
II Bleu	1/4 "	14°		120	0,061
	" 1/2 "	"		285	0,0633
	" 3/4 "	"		570	0,0634
	" 3/4 "	40°	... 1,45	92	—
	" 3/4 "	50°		61	—
	" 3/4 "	60°		43,5	—
III Violetta	1/4 "	50°	... 1,39	330	0,02270
	" 1/2 "	"		750	0,02408
	" 3/4 "	"	1495	0,02416	
	" 1/4 "	60°	"	235	—
	" 1/2 "	"		550	—

Da queste misure si rileva che, per ognuna delle tre luci colorate, la colorazione procede come una reazione monomolecolare, essendo i valori K'I calcolati in base all'espressione relativa. Per ciò che riguarda l'azione della luce verde, notammo che, a temperatura ordinaria, essa è estremamente lenta, sicchè credemmo di dover rinunciare alle misure; fortunatamente ci siamo accorti che, elevando la temperatura a 50° e oltre, anche la luce verde agisce bene. Da questo fatto fummo condotti a supporre che il coefficiente di temperatura per la velocità di coloramento con luce verde fosse maggiore di quello già ottenuto per la luce bianca: questo, già determinato più volte in passato, ha, per temperature da 0° a 30°, il valore 1,42.

Ora noi troviamo, con la luce verde, 1,80 da 40° a 70°, e (ciò che è più notevole), pel medesimo intervallo abbiamo 1,45 per la luce bleu, che

(¹) Padoa e Minganti, loc. cit.

è quella che agisce più rapidamente, e 1,39 per la luce violetta. Che le nostre esperienze siano affette da errori tali da alterare sostanzialmente il carattere dei risultati, non è ammissibile, sia perchè questi dati sono confermati da altre misure qui non riportate, sia ancora perchè, con un coefficiente di 1,45, in un intervallo di 30°, il tempo necessario per una data trasformazione risulta *triplicato*, mentre con un coefficiente di 1,8 detto tempo risulta *sestuplicato*: la differenza è così grande da togliere qualsiasi dubbio in proposito. Con questo si comprende perfettamente il valore ottenuto con la luce bianca: infatti, l'incremento della velocità di coloramento colla temperatura assume qui il valore che compete alle lunghezze d'onda più attive. Si noti che i coefficienti di temperatura per le reazioni fotochimiche sono in generale vicini all'unità, e che il valore 1,4 è dei più alti; ma occorre poi mettere in rilievo il fatto che le osservazioni fatte finora si riferiscono (almeno per quanto ci risulta dalla letteratura) alla luce bianca.

Non sarebbe dunque da stupire se un più accurato esame delle reazioni fotochimiche ci rivelasse l'esistenza, per certe lunghezze d'onda, di coefficienti di temperatura piuttosto elevati.

Della questione dei coefficienti di temperatura delle reazioni fotochimiche si è occupato, dal punto di vista teoretico, il Trautz (¹); ammettendo, con Wien (²), che, nel senso termodinamico, sia lecito di far corrispondere, ad ogni lunghezza d'onda, una temperatura; e precisamente ammettendo che, per le lunghezze d'onda minori, le molecole reagenti siano portate alle temperature maggiori, e viceversa, Trautz crede di poter prevedere che i processi fotochimici attivati da luci di grande lunghezza d'onda debbono essere caratterizzati da coefficienti di temperatura elevati, mentre le reazioni sensibili alle brevi lunghezze d'onda debbono avere dei coefficienti vicini all'unità.

Questo autore anzi cercò, fra varie reazioni, quelle sensibili alla luce rossa, e trovò che lo sono l'ossidazione del solfuro sodico e quella del pirogallolo in soluzione alcalina. Senonchè, il fatto che queste non sono delle reazioni fotochimiche pure, procedendo esse, sebbene più lentamente, anche al buio, rendeva assai incerti i dati sui coefficienti di temperatura, specialmente prima che Plotnikow (³) riuscisse a distinguere le velocità indipendenti dei due processi che si sovrappongono.

Ciò che ora noi troviamo sarebbe la prima conferma sperimentale delle previsioni di Trautz, ottenuta in un processo puramente fotochimico.

(¹) Zeitschrift für Wissenschaftliche Photographie und Photochemie (1906), IV, 351; (1908), VI, 168 e 331.

(²) Wied. Annalen (1894), 52, 132. Vedi anche Warburg, Verh. der Deutschen Physikal. Gesellschaft (1907), 753; (1909), 654.

(³) Zeitschrift für Physikal. Chemie 64, 215.

Su questo punto sorge una quantità di interessanti questioni riguardanti i coefficienti di temperatura di reazioni fotochimiche con luci monocromatiche; e noi ci proponiamo di esaminare da questo lato parecchie delle fotoreazioni già note, oltre ai casi di fototropia che si dimostreranno più adatti per questo genere di esperienze.

Chimica-fisica. — *Sull'entropia nei corpi solidi, e sue relazioni con altre grandezze fisiche.* Nota del prof. STEFANO PAGLIANI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

In un recente studio sulla entropia dei corpi condensati (corpi solidi e liquidi) e sulle sue variazioni nei cambiamenti di stato di aggregazione, sono giunto ad alcuni risultati, relativi ai corpi solidi, che conducono a qualche nuova relazione fra la termodinamica classica e la moderna teoria cinetica dei calori specifici, nonchè a nuove espressioni per calcolare il numero di oscillazioni nel moto vibratorio molecolare dei solidi.

Ho calcolato i valori dell'entropia assoluta alla temperatura di fusione dei corpi solidi, semplici e composti, per i quali ho potuto trovare i dati sperimentali sui calori specifici occorrenti. Il calcolo è stato fatto mediante l'espressione

$$S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

data da M. Planck ⁽¹⁾ e fondata sul teorema di Nernst, enunciato nella forma che l'entropia di un corpo condensato, chimicamente omogeneo (solido o liquido), tende al valore zero alla temperatura dello zero assoluto.

I valori di S , ottenuti per 26 corpi semplici alla temperatura di fusione, sono indicati nella quarta colonna (S_1) della seguente tabella, mentre nella seconda (m) sono scritti i coefficienti atomici, e nella terza (T_1) le temperature assolute di fusione. In detta tabella gli elementi sono ordinati in gruppi secondo la classificazione di Mendelejeff, colle modificazioni del Branner, e nell'ordine crescente dei coefficienti atomici.

Una relazione generale, che emerge subito dai valori della entropia alla temperatura di fusione, si è che essi, per i diversi elementi, tendono a diminuire col crescere dei coefficienti atomici. La detta relazione si verifica esattamente per i termini dei singoli gruppi del sistema di Mendelejeff, quando si classificano separatamente i metalli dai metalloidi.

Non si ottiene però un prodotto costante moltiplicando i valori dell'entropia per i corrispondenti coefficienti atomici, nemmeno nei singoli gruppi.

⁽¹⁾ *Ueber neuere thermodynamischen Theorien*, Deutsch. Chem. Ges., Berlin 1911.