

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



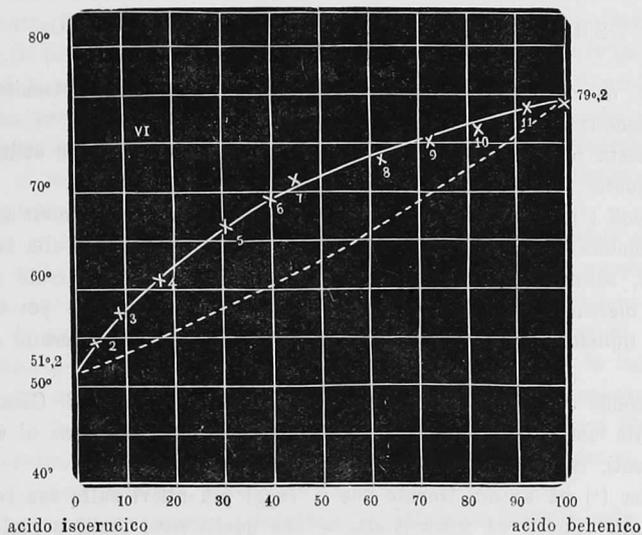
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

VI. *Sistema acido isoerucico - acido behenico* (diagramma VI). — I due acidi danno una serie ininterrotta di cristalli misti. La curva è costituita



di un solo ramo decorrente fra i punti di fusione dei due componenti: appartiene quindi al tipo I di Roozeboom.

Chimica fisica. — *Sulla variabilità dei coefficienti di temperatura di reazioni fotochimiche con la lunghezza d'onda.* Nota di M. PADOA e TERESA MINGANCI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (1).

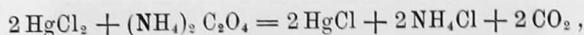
Le esperienze eseguite da uno di noi con A. Zazzaroni (2), per determinare i coefficienti di temperatura di trasformazioni fototropiche con luci variamente colorate, rendevano desiderabile di esaminare dal medesimo punto di vista alcune reazioni fotochimiche, delle quali sia ben nota la vera natura.

Per ora abbiamo pensato di ricorrere alla reazione di Eder, perchè fra le più facili ad esaminarsi, la quale consiste nella precipitazione di calomelano, per azione della luce, da una soluzione acquosa di ossalato ammo-

(1) Pervenuta all'Accademia il 10 luglio 1915.

(2) Questi Rendiconti, I, 828 (1915).

nico e cloruro mercurico (40 gr. di ossalato ammonico in un litro d'acqua, e 25 gr. di cloruro mercurico in un mezzo litro):



reazione da assimilarsi alla grande classe delle reazioni fotochimiche di ossidazione-riduzione.

Questa reazione è stata utilizzata, dall'autore citato, per un attinometro, e per questo venne studiata con cura speciale.

Roloff (1), riprendendo lo studio di questo liquido attinometrico, riuscì ad aumentare la sensibilità, preparandolo nel seguente modo: alla soluzione di Eder, saturata con ossalato ammonico, si aggiunge, a piccole porzioni nitrato mercurico, finchè precipita l'ossalato di mercurio, e poi si filtra. Questo liquido, secondo Roloff, è tre volte e mezzo più sensibile del primitivo.

Secondo Jodlbauer e Tappeiner (2), conforme ai dati di Gros (3), la sensibilità viene di gran lunga aumentata per aggiunta di tracce di sostanze fluorescenti, come la tetrabromo- e la tetraclorofluoresceina.

Eder (4) ha ancora trovato che i raggi più attivi sulla sua soluzione sono quelli violetti ed ultravioletti, e che quelli rossi gialli e giallo-verdi non agiscono affatto.

Anche l'azione della temperatura è stata da Eder esaminata per un intervallo notevole (5). Dai dati di Eder, riferentisi ad esperienze eseguite con la luce solare, si calcolano facilmente i seguenti coefficienti di temperatura:

da 15° a 25°	1.13
" 20° a 30°	1.21
" 30° a 40°	1.27

Nelle nostre esperienze abbiamo fatto uso della luce di una lampada ad arco, luce che veniva concentrata e filtrata attraverso dei palloni sferici riempiti con le soluzioni opportune (6). La temperatura veniva mantenuta costante per mezzo di un termostato, in cui, lateralmente, era praticata una piccola finestra provvista di una lastra di quarzo; una provetta di vetro o di quarzo, a seconda delle luci impiegate, contenente la soluzione sensibile, veniva posta dentro il termostato in corrispondenza della finestra. Per la

(1) Zeitschrift für physikalische Chemie, XIII, 330.

(2) Photoch. Mitt., 296 (1905); Berichte, 38, 2602.

(3) Zeitschr. f. physik. Chem., XXXVII, 188.

(4) Eder e Valenta, Beiträge zur Photochemie II, 13 (1904).

(5) ibidem, pag. 11.

(6) I particolari relativi sono descritti nella citata Nota di Padoa e Zazzaroni.

luce ultravioletta adoperammo una lampada a vapori di mercurio, facendone passare la luce attraverso una soluzione di nitrosodimetilanilina ⁽¹⁾).

Il liquido sensibile fu preparato secondo le indicazioni di Roloff; ma, non ostante la maggior sensibilità, anche da noi verificata, rispetto alla miscela di Eder, nelle nostre condizioni non si potevano ottenere se non piccole quantità di precipitato; e d'altra parte non sarebbe stato conveniente di provocare una precipitazione abbondante, per non incorrere negli errori inerenti alle variazioni di concentrazione. Per tali ragioni abbiamo ricorso, per le pesate, al metodo della microanalisi secondo Pregl, pur valendoci di una bilancia chimica comune, resa però più sensibile del solito.

Per le luci bianca, bleu ed ultravioletta, potemmo servirci semplicemente della soluzione predetta; per la luce verde, poichè questa non vi agiva se non con estrema lentezza, abbiamo aggiunto alla soluzione qualche goccia di una soluzione acquosa diluita di tetrabromofluoresceina.

Oltre a ciò, abbiamo fatto altre esperienze, facendo agire la luce bianca su questa soluzione sensibilizzata, abbreviando il tempo di esposizione per evitare la formazione di un precipitato abbondante, che, oltre a far variare la concentrazione della soluzione mercurica, avrebbe fatto diminuire la quantità del sensibilizzatore, trascinandolo seco in buona parte.

Per cause non sempre precisabili, si ottennero talvolta delle notevoli oscillazioni in successive esperienze fatte in condizioni eguali. Ma contro gli eventuali errori ci siamo garantiti eseguendo un grande numero di determinazioni; tanto è vero che le medie generali di tutte queste esperienze corrispondono perfettamente alle medie di quelle più attendibili, qui riportate:

Luce impiegata	Tempo di esposizione	Temperatura	Peso del precipitato (10 ⁻⁴ gr.)
Bianca	30'	20°	12
	"		12
			12
	"	30°	16
			16
			16
	"	20°	22
	"	30°	24
			26
	"	40°	33
			34
			36

⁽¹⁾ Questa sostanza lascia passare anche dei raggi verdi, gialli e rossi; ma questi non potevano agire sulla nostra soluzione in modo apprezzabile.

Luce impiegata	Tempo di esposizione	Temperatura	Peso del precipitato (10 ⁻⁴ gr.)	
Bianca con sensibilizzatore	5'	20°	48	
			52	
	"	30°	54	
			46	
			84	
			81	
			85	
			101	
	Ultravioletta	30'	20°	128
				108
"		40°	16	
			14	
			18	
			15	
			18	
			17	
			18	
			18	
Bleu scuro	45'	20°	19	
			16	
	"	40°	17	
			12	
			20	
			26	
Verde con sensibilizzatore	30'	20°	20	
			32	
	"	40°	28	
			29	
			93	
			93	

Per mezzo di questi dati si calcolano facilmente i seguenti coefficienti di temperatura, per l'intervallo da 20° a 40°:

	Zona luminosa (λ)	Massimo d'intensità (λ)	Coefficienti
Luce bianca (nostre esperienze).	—	—	1.29
" " (secondo Eder).	—	—	1.24
" ultravioletta	400-280	366	1.05
" bleu scuro	478-410	448	1.21
" verde con sensibilizzatore	540-505	533	1.75
" bianca " "	—	—	1.50

Risulta evidente che, conforme a quanto si è trovato in precedenza per le sostanze fototrope, i coefficienti di temperatura aumentano col crescere della lunghezza d'onda della luce agente; il valore trovato per la luce bianca, in perfetto accordo con i dati di Eder, non è che la risultante dei vari coefficienti caratteristici per le singole lunghezze d'onda delle luci attive semplici. Anche con la luce bianca il sensibilizzatore usato fa innalzare notevolmente il coefficiente di temperatura, perchè rende preponderante l'azione di raggi (gialli, verdi) che senza di esso non avrebbero agito se non in maniera trascurabile; il valore massimo si ottiene con la luce verde. La luce rossa non agisce neppure col sensibilizzatore.

A proposito di reazioni sensibilizzate con sostanze fluorescenti, vogliamo fare osservare che nel processo di assimilazione delle piante la clorofilla agirebbe contemporaneamente da catalizzatore e da sensibilizzatore, secondo le vedute di Timiriazeff ⁽¹⁾ che sono generalmente accettate; il massimo d'azione si trova nella regione del giallo e dell'aranciato: ora, da certe esperienze di Kreuzler ⁽²⁾ sulla dipendenza dell'attività di assimilazione dalla temperatura, si rileverebbe un incremento notevole, tanto che, passando da 2°.35 a 1.8, tale attività diviene 2,8 volte maggiore. Da questo dato si può calcolare il coefficiente di temperatura, che sarebbe 2,14: senza voler dare troppo peso a queste deduzioni, che potrebbero esser alterate dai fattori biologici non facilmente calcolabili, ci sembra si possa ritenere che, anche in questa reazione fotochimica di capitale importanza, il coefficiente di temperatura dev'essere assai superiore ad uno.

Dal complesso dei dati finora rilevati, e da altri fatti che verranno esposti in seguito, sembra dovrà esser alquanto modificata l'opinione, ora generalizzata ⁽³⁾, che le reazioni fotochimiche siano sempre caratterizzate da coefficienti di temperatura vicini all'unità.

⁽¹⁾ Czapek, *Biochemie der Pflanzen*, pag. 614 (1913).

⁽²⁾ André, *Chimie agricole*, pag. 96 (1909).

⁽³⁾ Vedi, ad esempio, D. Berthelot, *Compt. Rend.*, pag. 440 (1915).