

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXVI.

1919

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1919

Chimica. — *Sulle azioni fotochimiche nei cristalli ottenute mediante la luce polarizzata.* Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Da una comunicazione fatta alla Deutsche Bunsen Gesellschaft ⁽¹⁾ risulta che F. Weigert ebbe la buonissima idea di far agire la luce polarizzata sopra sostanze cristalline sensibili alla luce, per vedere se vi fossero direzioni privilegiate rispetto all'intensità di tali azioni.

I cristalli sui quali Weigert ha fatto agire la luce polarizzata (in un piano sono quelli della β -tetracloro- α -chetonaftalina di cui il Markwald ⁽²⁾ ha scoperto le proprietà fototropiche. Questi cristalli sono gialli inizialmente e si presentano colorati in verde quando la luce ha agito, ma non ugualmente in tutte le direzioni. Weigert ha poi osservato che, a seconda dell'orientamento dei cristalli rispetto al piano della luce polarizzata, si ha un'azione minima, oppure intensa; dall'insieme di questi fatti l'A. viene tratto a ritenere che la fototropia, anzichè consistere in una trasformazione chimica, sarebbe dovuta ad uno speciale assettamento degli atomi, tale da conferire proprietà ottiche speciali al reticolo cristallino ⁽³⁾.

Le mie conclusioni su tale argomento sono diverse: in qualche caso la misura della velocità con la quale si compiono i processi fototropici mi ha fatto ritenere trattarsi di fotopolimerizzazioni reversibili; in ogni caso poi il complesso dei caratteri della fototropia mi apparve concordare con quello dei fenomeni fotochimici veri e propri.

La considerazione di tutti questi fatti mi ha convinto che le osservazioni intraprese dal Weigert avrebbero, con opportuna estensione, fornito un nuovo argomento in favore del mio modo di vedere, tanto più che l'attuale conoscenza della intima struttura dei cristalli fa pensare che le eventuali azioni fotochimiche non dovrebbero avere la stessa intensità in tutte le direzioni. Bisognava perciò fare agire la luce polarizzata sopra corpi cristallini che notoriamente subiscono trasformazioni fotochimiche; la scelta peraltro di questi corpi è circoscritta dalla difficoltà di ottenere individui cristallini ben

⁽¹⁾ Zeitschrift für Elektrochemie 1918, 222.

⁽²⁾ Insieme col cloridrato di chinocinolina (Zeitschrift für physikalische Chemie, XXX, 140).

⁽³⁾ In via pregiudiziale vi sarebbe da osservare che qualunque spostamento o trasposizione di atomi nella molecola andrebbero considerati come una isomerizzazione, così come sarebbero da riguardare isomere le modificazioni polimorfe di uno stesso corpo.

formati e dalla lentezza con la quale agisce spesso la luce. Citerò qui alcuni casi di corpi che la luce polimerizza allo stato cristallino: acido cinnamico (1); acido cinnamilidenmalonico (2); cumarina (3); cinnamilidenacetilacetone (4); acido metilecinnamilidenacetico (5).

Si traspongono o si trasformano: l'acido maleico (6), e corpi analogamente costituiti, nei relativi derivati fumarici; l'o-nitrobenzaldeide (7), e corpi analogamente costituiti (8), negli acidi o-nitrosobenzoici corrispondenti. Alcuni di questi corpi si alterano tanto allo stato cristallino quanto sciolti in altri corpi; altri, come l'acido cinnamico, non si trasformano che allo stato solido, appunto come accade per le sostanze fototrope (il che non esclude che altre sostanze siano fototrope in soluzione, nello stesso modo come l'antracene si polimerizza alla luce soltanto in soluzione). A questo proposito ricorderò che, non essendomi risultato che fosse nota l'azione della luce sulle soluzioni dell'acido cinnamilidenmalonico, ho verificato che la polimerizzazione di questo corpo segue in soluzione alcoolica in modo estremamente lento, mentre è rapidissima allo stato cristallino.

Fra i corpi nominati ho potuto fare osservazioni coi seguenti: acido cinnamico; o-nitrobenzaldeide; acido cinnamilidenmalonico.

I. L'acido cinnamico si può ottenere in cristalli appiattiti, in forma di parallelepipedi, da soluzioni alcooliche. Questi cristalli possono venire illuminati per varie ore con la luce solare, senza che si intorbidino; insistendo, però, si osserva un appannamento ed esaminandoli col microscopio si vedono dei noduli di nuova formazione. L'acido cinnamico passa al dimerò (acido α -trussillico) (9):



(1) Bertram e Kürsten, Berichte 28 (IV), 387 (1895); Riiber, ibid., 35, 2908; Ciamician e Silber, ibid., 35, 4128; 36, 4266.

(2) Liebermann, Berichte, 23, 1440.

(3) Ciamician e Silber, Berichte 36, 4266.

(4) Ruhemann, Journal of the Chemical Society 85, 1453 (1904).

(5) Macleod, Journal of the American chemical Society 44, 331 (1910).

(6) Ciamician e Silber, Berichte 36, 4266.

(7) Ciamician e Silber, Berichte 34, 2040.

(8) Bamberger e Elger, Liebigs Annalen 271, 319.

(9) Secondo H. Stobbe (Berichte 52 [1919], 1021), l'acido α -trussillico avrebbe i carbossili voltati entrambi dalla stessa parte, e però sarebbe uno stereoisomero del β -trussillico. Ciò farebbe apparire più facile la formazione di soluzioni solide con l'acido cinnamico. Lo stesso Stobbe [Berichte 52 (1919), 666] ha trovato che l'acido β -trussillico si forma per illuminazione del *cis*-cinnamico, e l'acido α -trussillico dalla forma usuale dell'acido cinnamico, che è *trans*.

Non si può a meno di pensare che l'azione della luce cominci dai primi istanti d'illuminazione; pertanto, non manifestandosi segni di appannamento nei cristalli se non dopo esposizione prolungata, è giusto di ammettere che si formino soluzioni solide fra il dimero e il monomero. Queste soluzioni solide saranno certamente soprasure; infatti, dalle seguenti esperienze crioscopiche si vede che l'acido α -trussillico si comporta crioscopicamente in modo normale quando viene sciolto nell'acido cinnamico.

Costante crioscopica dell'acido cinnamico ottenuta sciogliendovi naftalina:

$$C = 1,01 \quad \Delta = 0^{\circ},82 \quad K = 10,39$$

Peso molecolare dell'acido α -trussillico in acido cinnamico:

$$C = 0,587 \quad \Delta = 0^{\circ},20 \quad M = 305 \quad (M \text{ calcolato} = 296)$$

A confermare la formazione di soluzioni soprasure per azione della luce sull'acido cinnamico, sta il fatto che i cristalli illuminati fino a scomposizione appena iniziata fondono a 131-132°, mentre l'acido puro fondeva a 134°. Da miscele preparate per pesata si rileva che tale abbassamento corrisponde ad un contenuto di circa il 3 % di acido trussillico: questa sarebbe la concentrazione-limite delle soluzioni soprasure. Col fare agire la luce polarizzata sui cristalli di acido cinnamico, facendo coincidere il piano della luce polarizzata ora con la direzione dell'una coppia di spigoli paralleli dei cristalli ed ora con la direzione normale, non ho ottenuto risultati nettamente diversi, come accade invece nelle seguenti esperienze.

II. L'o-nitrobenzaldeide si può avere in aghi prismatici appiattiti, da soluzioni alcooliche, od in acido acetico glaciale. Questa sostanza si trasforma alla luce in acido o-nitrosobenzoico, secondo la bella reazione scoperta da Ciamician e Silber (loc. cit.):



I cristalli di o-nitrobenzaldeide sulle prime diventano verdi, poi si intorbidano e si imbiancano; l'interpretazione di questo fatto fu data da Lobry de Bruyn ⁽¹⁾ e da Bruni ⁽²⁾. Sull'inizio dell'azione si formano soluzioni solide dell'acido o-nitrosobenzoico nella o-nitrosobenzaldehyde; queste soluzioni sono verdi perchè si tratta di un nitrosoderivato sciolto in molecole semplici. Ben presto la concentrazione di queste soluzioni solide passa il limite della stabilità, circa il 3 %, e ne segue la scomposizione dei cristalli misti.

⁽¹⁾ Lobry de Bruyn e Jungius, Recueil de travaux chimiques des Pays Bas, 22, 298 (1903).

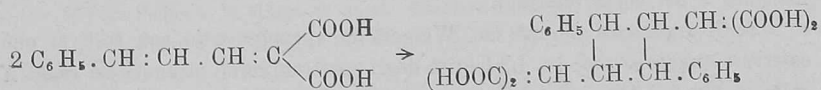
⁽²⁾ Bruni e Callegari, questi Rendiconti 1904, I, 567.

Le esperienze che ora descrivo furono fatte prendendo due dei cristalli prismatici di uguali dimensioni, anzi possibilmente due porzioni di uno stesso prisma, e disponendoli in croce in direzione normale l'una all'altra, sopra un vetro portaoggetti. L'illuminazione aveva luogo in un microscopio a polarizzazione, facendo giacere gli assi dei cristalli a 45° dal piano di polarizzazione. Sorgente di luce era una lampada elettrica a filamento metallico da 100 candele, posta a breve distanza. Uno dei due cristalli, e cioè quello situato a 45° rispetto al piano di polarizzazione ed in posizione di oscuramento, quando venga osservato anche attraverso il nicol analizzatore, appariva maggiormente alterato dell'altro per il processo di scomposizione più avanzato. Che le cose stessero realmente a questo modo, ho potuto constatare ripetendo le esperienze molte volte: sette su sei sono state favorevoli. Invece, con direzione rispettivamente coincidente e normale al piano di polarizzazione, le differenze erano poco appariscenti.

Ora, in base a ciò che era noto ed a ciò che ho esposto, ci si può persuadere che il comportamento della o-nitrobenzaldeide è, all'infuori del processo di scomposizione dei cristalli misti, perfettamente analogo a quello osservato dal Weigert sui cristalli fototropi: se si preparassero dei grossi cristalli di o-nitrobenzaldeide, disponendo le cose come io ho fatto, si vedrebbe il cristallo con l'asse giacente a 45° dal piano di polarizzazione ed in posizione di oscuramento colorarsi in verde assai più intensamente di quello con l'asse ad esso perpendicolare; se non si conoscesse il processo chimico che qui avviene, si potrebbe ritenere trattarsi di un caso di fototropia.

III. I risultati più appariscenti si ottengono con l'acido cinnamildenmalonico.

Questa sostanza si prepara (Liebermann, loc. cit.) facendo agire aldeide cinnamica ed acido malonico in presenza di acido acetico glaciale; si può cristallizzare dall'alcool in aghi gialli che fondono a 208°. Esposto alla luce, si trasforma rapidamente in un dimero.



A questo dimero si attribuisce la costituzione qui riprodotta perchè, ossidandolo, si ottiene l'acido α -trussillico (vedi n. 1) (1); il dimero è bianco e fonde a 178°. Con qualche precauzione si possono ottenere cristalli di acido cinnamildenmalonico nella forma di piccoli prismi allungati a sezione rombica molto schiacciata.

Disponendo due cristalli in croce ed esponendoli, come nel caso prece-

(1) Riiber, Berichte 35, 2411

dente, all'azione della luce polarizzata, in modo che uno dei cristalli sia col suo asse perpendicolare al piano di polarizzazione, non si osserva sulle prime nessuna differenza nè modificazione; entrambi i cristalli permangono intatti e trasparenti. Insistendo nel far agire la luce, dopo un tempo che varia, nelle nostre condizioni d'esperienza, da un'ora e $\frac{3}{4}$ a tre ore, a seconda delle dimensioni dei cristalli, si osserva, in quel cristallo che si trova con la direzione del suo asse perpendicolare al piano di polarizzazione, il distacco violento di una sua parte e spesso con proiezione a distanza. Talvolta si osservano soltanto delle segmentazioni trasversali che appaiono però sempre prima e più numerose nel cristallo predetto.

Sopra sette esperienze, per ben sei volte saltava per primo il cristallo nella posizione descritta (1). Insistendo nell'illuminazione, tutto il cristallo vien distrutto per ripetute segmentazioni, e finalmente compaiono i noduli cristallini del dimero. A questi fatti si può, a mio parere, dare la seguente interpretazione: sul principio si formano delle soluzioni solide del dimero nel monomero; queste sono instabili a tal segno che si forma uno stato di tensione nel cristallo così da farlo, per così dire, esplodere. Che fin dal principio la luce trasformi parzialmente il monomero nel dimero, sebbene ciò non si renda visibile, è dimostrato dal fatto che il punto di fusione dei cristalli apparentemente inalterati andava diminuendo man mano che si prolungava l'azione della luce; dal p. f. iniziale, di 208° , si scendeva a 204° , e, dopo prolungata illuminazione, a 196° e 193° ; proseguendo, avveniva la scomposizione. Per avere un'idea approssimativa della concentrazione alla quale si può arrivare senza che tale scomposizione avvenga, ho determinato il p. f. di miscele dei due corpi, preparate per pesata, e ne dedussi che i cristalli, i quali dopo illuminazione fondevano a 193° , potevano contenere dal 16 al 20 % del dimero; quelli semplicemente segmentati fondevano da 204° a 196° e potevano contenere dal 2 al 15 %. Se si aggiunga che i cristalli, inizialmente gialli, tendono sempre più a divenire incolori, apparirà evidente l'analogia esteriore del comportamento dell'acido cinnamilidenmalonico e dei corpi fototropi.

Sugli argomenti portati dal Weigert in appoggio alla sua tesi, si può osservare quanto segue: 1°) L'identità degli spettrogrammi ottenuti coi raggi X sulle sostanze fototrope prima e dopo illuminazione, sembra contraddire l'ipotesi dello spostamento di gruppi atomici; tale identità si spiegherebbe piuttosto invocando o uno spostamento di legami senza movimento di gruppi, o lo spostamento di qualche atomo d'idrogeno, che non sembra facile distinguere per la sua piccolezza. 2°) Che nei cristalli impiegati dal Weigert la legge fotochimica dell'assorbimento non sia valida, è cosa per la quale non

(1) Collocando il cristallo a 45° dal piano di polarizzazione, il comportamento era il medesimo, sebbene la distinzione fosse un po' meno netta.

si può dire che la sola spiegazione possibile sia nel negare l'esistenza di azione fotochimica: sul meccanismo di assorbimento della luce non si sa abbastanza per poter trarne conclusioni di questo genere; il fatto che la luce polarizzata agisce nei cristalli esaminati di preferenza in certe direzioni, farebbe piuttosto pensare che in altre direzioni le molecole potrebbero bensì dar luogo ad assorbimento della luce, ma offrendo poca presa alle trasformazioni chimiche.

In quanto agli argomenti per ritenere che la fototropia sia da classificare fra i fenomeni fotochimici veri e propri, essi possono compendiarsi come segue: 1° la fototropia è fenomeno reversibile, e la trasformazione va nei due sensi con luce di diversa lunghezza d'onda, precisamente come avviene in tanti equilibri fotochimici di natura perfettamente chiarita (1); 2° la velocità di trasformazione segue la legge dell'azione di massa ed è proporzionale all'intensità della luce (2); 3° i coefficienti di temperatura delle trasformazioni fototropiche hanno dei valori che corrispondono perfettamente a quelli trovati nelle altre azioni fotochimiche (3); 4° gli stessi coefficienti crescono con la lunghezza d'onda, come io ho trovato per la prima volta in sostanze fototrope e come ho poi verificato per reazioni fotochimiche di carattere indiscutibile (4); 5° la fototropia è stata osservata in qualche caso anche in soluzione (5); 6° la forma cristallina, che resta uguale, secondo Weigert, prima e dopo illuminata la β -tetracloro- α -chetonaffalina, non sembra mutare neppure nelle azioni fotochimiche qui descritte (6) purchè non si lasci inoltrare l'azione della luce fino all'inizio della scomposizione dei cristalli misti; 7° la luce polarizzata in un piano agisce diversamente sia sui cristalli di corpi fototropi sia su quelli soggetti a trasformazioni chimiche permanenti, a seconda della posizione in cui vengono esposti i cristalli stessi.

Debbo qui ringraziare la signorina Sofia Morassutti, laureanda in chimica, che mi ha validamente coadiuvato nelle esperienze qui descritte.

(1) Stobbe, Liebigs Annalen, 359, I.

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

(3) M. Padoa e G. Tabellini, ibid. (1912), II, 188; M. Padoa e B. Foresti, ibid., (1913), II, 5.

(4) M. Padoa e A. Zazzaroni, ibid. (1915), I, 828; M. Padoa e T. Minganti, ibid. (1915), II, 97; M. Padoa e C. Butironi, ibid. (1916), II, 215.

(5) Schmidt e Lupp, Berichte, XLI, 4223; Foresti, questi Rendiconti (1914), II, 270.

(6) Per darne migliore conferma si stanno tentando misure cristallografiche.