EFFETTO HALLWACHS E FOTOTROPIA.

DI L. AMADUZZI E M. PADOA ¹⁾.

1. Come è noto, da qualche tempo si vanno moltiplicando sostanze dotate della singolare proprietà di cambiare colore per esposizione più o meno prolungata alla luce solare e più specialmente alle radiazioni di breve lunghezza d'onda in essa contenute, o prodotte artificialmente. Queste sostanze, dopo aver subita la variazione di colore, ritornano in un tempo più o meno lungo allo stato primitivo, quando vengano abbandonate a loro stesse o assoggettate a riscaldamento o all'azione di radiazioni di lunghezza d'onda più grande di quella delle eccitatrici.

Uno di noi ²⁾ ebbe a preparare numerosi corpi dotati di tale proprietà in modo spiccato appartenenti al gruppo degli idrazoni e degli osazoni, procurando di mettere in relazione il fatto colla costituzione chimica. Markwald dette al fenomeno il nome di fototropia e a questo vocabolo generalmente usato si suol ora legare la opinione che il fenomeno si riduca ad un semplice cambiamento di colore e sia in ogni caso percepibile dall'organo visivo. Fin da ora ci permettiamo di emettere l'opinione che la fototropia sia fatto della più larga generalità, tanto per ciò che concerne le radiazioni che la suscitano, come per le radiazioni che vengono emesse. Con questo modo di vedere il fenomeno di termotropia messo in

¹⁾ *Memoria della R. Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna*. Serie VI. Tomo VIII. 1910-11.

²⁾ M. Padoa, *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei* dal 1909 in poi.

rilievo da Senier e Shepherd ¹⁾ potrebbe essere considerato come fototropia eccitata da radiazioni di grande lunghezza d'onda.

Ci è parso conveniente iniziare una serie di ricerche per stabilire se altre modificazioni nei caratteri fisici delle sostanze fototrope accompagnano il cambiamento di colore. Prima fra tutte fu presa da noi in esame la eventuale variazione del potere fotoelettrico, sulla quale, finora, non venne eseguita alcuna ricerca sistematica. La letteratura ci dice solo che il pensiero di una tale ricerca interessò Kowalski ²⁾ alcuni anni or sono. Questo fisico, incidentalmente, durante una discussione riferì di avere eseguita una misura sul platino-cianuro di stronzio nelle condizioni ordinarie e dopo l'azione di raggi Röntgen, che lo rendono verde. Secondo l'autore, parallelamente al cambiamento di colore si avrebbe un aumento di potere fotoelettrico. Nella medesima occasione il Prof. Schaum fece sapere che Elster aveva ottenuto un risultato negativo, cioè non aveva notato variazioni di potere fotoelettrico, sperimentando sulla tetracolorodichetodidronaftalina di Zincke e Markwald, che è fototropa. Da quell'epoca nessuna misura ci consta che sia stata eseguita da chicchessia. L'importanza della ricerca per noi consisteva specialmente nella possibilità eventuale di avere nella variazione di potere fotoelettrico, un indice fisico di modificazioni nel corpo, anche qualora la fototropia non fosse alla maniera usuale manifesta.

2. A questo fine il piano del nostro studio fu di esaminare le sostanze fototrope prima e dopo la eccitazione della fototropia; e di esaminare poi le medesime sostanze ad una temperatura che più non permettesse il manifestarsi della fo-

¹⁾ Questi autori notarono che certe sostanze organiche di costituzione analoga ad altre che presentano il fenomeno di fototropia, portate dalla temperatura dell'aria liquida in ambiente alla temperatura ordinaria, cambiano colore. *Chemical News* 1909, vol. C, 265. Vedi in proposito anche Stobbe, *Liebigs Annalen* 380, 17.

²⁾ Vedi *Zeitschrift für Elektrochemie* 1908, 483.

totropia medesima. Come è noto difatti, la maggior parte delle sostanze fototrope non manifesta più la fototropia nel senso ordinario, quando le sostanze stesse siano portate a temperature variabili fra i 60° e 145° C.

Per potere istituire dei confronti si operò in tale maniera anche con sostanze della stessa classe delle fototrope esaminate; e su sostanze non fototrope in condizioni particolari, come verrà detto.

Il dispositivo sperimentale da noi usato è molto semplice; ma tale, ci sembra, da fornire per un primo esame indicazioni sufficientemente buone. Fu già usato da uno di noi ¹⁾ con esito soddisfacente per lo studio del selenio cristallino. Si riduceva in sostanza a collegare il materiale da studiare con un elettroscopio, a caricare a potenziale negativo il materiale medesimo, a fare agire su di esso radiazioni ultra-violette ed a misurare contemporaneamente il tempo di scarica. L'elettroscopio usato era a foglia di alluminio e di questa si leggevano gli spostamenti con un micrometro oculare. Avendo intenzione di studiare l'effetto delle radiazioni a temperature varie, il corpo soggetto a studio, veniva fissato contro ad una faccia di un cubo metallico cavo, che poteva venir riempito con olio caldo per modo che poteva essere portato a temperature varie a seconda della temperatura dell'olio immerso. Il cubo, girevole intorno ad un asse verticale, era racchiuso entro una fitta rete metallica in comunicazione col suolo e munita di una apertura ricoperta di rete a maglie larghe contro la quale si disponeva la faccia che doveva ricevere la radiazione. La illuminazione del corpo da studiare si poteva fare colla luce diretta del sole e con una lampada Heraeus a vapore di mercurio. Le esperienze venivano condotte in modo da valutare il tempo impiegato dalla foglia dell'elettroscopio a passare dallo zero al cento della scala oculare; tali limiti essendo lontani rispettivamente dalla posizione occupata dalla foglia dell'elettroscopio carico e da quella occupata dalla foglia dopo la scarica.

¹⁾ L. Amaduzzi, *Rendiconto della R. Accademia delle Scienze di Bologna*. Gennaio 1910.

3. Le esperienze venivano condotte nel modo seguente: Il materiale veniva deposto sopra una delle faccie del cubo, facendo uso di un solvente appropriato, che era, a seconda dei casi, alcool o benzolo o cloroformio o etere. Dopo deposizione, il solvente evaporava completamente e la sostanza da esaminare rimaneva in strato uniforme ed allo stato cristallino aderente alla superficie metallica. Misurato il tempo di scarica sotto l'azione dei raggi ultra-violetti, prima della variazione di colore, tempo che in ogni caso era incomparabilmente minore di quello richiesto per ottenere la variazione del colore della sostanza per azione dei medesimi raggi, si assoggettava detta sostanza ad una azione prolungata dei raggi ultra-violetti quando non si usò la luce solare diretta, sino ad ottenerne la variazione di colore. Si misurava quindi di nuovo il tempo di scarica del dispersore; e tale misura per vari corpi si ripetè ad intervalli di tempo successivi di più in più grandi per indagare l'eventuale stanchezza del materiale. Simili determinazioni, venivano di poi eseguite sullo stesso materiale dopo avere riempito il tubo con olio di vassellina bollente, così da portare il tutto ad una temperatura tale che il fenomeno della fototropia nel senso ordinario non si manifesta più. La temperatura del sistema andava naturalmente decrescendo con continuità, ma le misure si effettuavano sempre oltre i limiti di temperatura necessaria alla esclusione della fototropia. L'esposizione del materiale caldo ai raggi ultra-violetti non portava naturalmente a variazioni di colore per esso, ma noi la eseguivamo alla stessa maniera e per lo stesso tempo come facevamo per il materiale freddo.

4. Indichiamo qui i risultati ottenuti per alcuni dei corpi assoggettati ad esperienze:

β - naftilidrazione dell'adeide salicilica (non fototropo)

esperienze a freddo

	scarica in $4''\frac{1}{2}$
dopo 3 minuti di luce	» $8''\frac{1}{2}$

p - naftilidrazione del piperonalio (fototropo)

esperienze a freddo

STRATO I

		scarica	9"
dopo illumin. sole	»	7"	subito
		8"	3 minuti dopo
		9"	10 » »

STRATO II

	scarica	5"
illuminaz. ultra-viol.	3" $\frac{1}{2}$	subito
	6"	5 min. dopo

Non si potè sperimentare a caldo non potendo raggiungere temperatura abbastanza elevata.

Fenilidrazione della benzaldeide

esperienze a freddo

STRATO I

	scarica	20"
colorato al sole	»	15"

STRATO II

	scarica	23"
illumin. ultra-viol.	14"	subito
	17"	dopo 5 minuti

Fenilidrazione della benzaldeide

esperienze a caldo

STRATO II

	scarica	8"
illuminaz. ultra-viol.	»	4"

La temperatura era troppo bassa e il corpo si colorò lievemente.

β - naftilosazione del piperile

a freddo

scarica 3"
dopo illuminaz. u. v. » 3"

β - naftilosazione del piperile + cloroformio

a freddo

scarica 1" $\frac{1}{2}$
dopo illuminaz. u. v. » 1" $\frac{1}{2}$

O - tolilosazione del piperile

a freddo

STRATO I

scarica 4"
dopo illuminaz. u. v. 2"

STRATO II

scarica 6"
dopo illum. u. v. 5" dopo 1 minuti
6" » 5 »
9" » 10 »

STRATO III

scarica 7"
dopo illuminaz. u. v. 3" $\frac{1}{2}$ subito
3" $\frac{1}{2}$ dopo 2 minuti
7" » 7 »

a caldo

STRATO II

scarica 5" $\frac{1}{2}$
dopo illuminaz. u. v. 3" subito
5" dopo 2 minuti
5" » 5 »

STRATO II dopo $\frac{1}{2}$ ora

scarica 6"
dopo illuminaz. u. v. 2"

STRATO III

scarica 7"

dopo illuminaz. u. v. 4" subito

6" dopo 5 minuti

 β - naftilosazione dell' anisile**a freddo**

STRATO I

scarica $2''\frac{1}{2}$ dopo illuminaz. u. v. $1''\frac{1}{2}$ STRATO I dopo $\frac{1}{2}$ ora

scarica 3"

dopo illuminaz. u. v. $1''\frac{1}{2}$

STRATO II

scarica 4"

dopo illuminaz. u. v. 3"

 $3''\frac{1}{2}$ dopo 4 minuti

4" » 10 »

STRATO III

scarica 3"

dopo illuminaz. u. v. 2"

3" dopo 5 minuti

3" » 10 »

a caldo

STRATO I

scarica $2''\frac{1}{2}$ dopo illuminaz. u. v. $1''\frac{1}{2}$

STRATO II

scarica 2"

dopo illuminaz. u. v. 1'

 $1''\frac{3}{4}$ dopo 2 min. $2''\frac{1}{2}$ » 5 »

STRATO III

scarica 3"

dopo illuminaz. u. v. 2"

3" dopo 5 minuti

 β - naftilosazone dell' anisile + benzolo

scarica 5"

dopo illuminaz. u. v. 3"

Sperimentammo anche su β - naftilidrazione dell' aldeide cinnamica, p - tolilidrazione del piperonalio, β - naftilidrazione dell' aldeide p - toluica, β - naftilidrazione della vanillina, e i risultati ottenuti sono in accordo nelle linee generali con quelli precedentemente indicati. I risultati medesimi si possono indicare come segue;

a) Al cambiamento di colore corrisponde quasi sempre una variazione nel potere fotoelettrico. Per la maggior parte delle sostanze esaminate si ha un aumento; per alcune una diminuzione. Tutte le sostanze esaminate manifestano il noto fenomeno di stanchezza.

b) L' esame delle sostanze a caldo ha condotto a rinvenire una variazione nel potere fotoelettrico conseguente ad esposizione ai raggi ultra-violetti, sebbene questi non operino alcun cambiamento di colore. Anche a caldo le medesime sostanze manifestano il fenomeno della stanchezza.

Ciò farebbe ritenere che fra la fototopia nel senso ordinario e la variazione di potere fotoelettrico, non esista alcun legame diretto; ma si tratti, per la esposizione delle sostanze a radiazioni ultra-violette, di una modificazione strutturale di natura incognita, la quale si accompagni o non a seconda dei casi e delle condizioni ambiente, ad una variazione di colore.

Prova ne sia che l' esame da noi fatto del β - naftilidrazione dell' aldeide salicilica, non fototropo sebbene appartenente allo stesso gruppo di sostanze fototrope, ha mostrato a freddo una variazione di potere fotoelettrico in conseguenza della esposizione per un certo tempo a radiazioni ultra-violette. La variazione si è tradotta in una diminuzione forte di potere fotoelettrico.

Inoltre, delle sostanze esaminate ve ne sono due che possono cristallizzare con un solvente dando così composti di addizione non fototropi, e cioè il β -naftilosazone del piperile con una molecola di cloroformio e il β -naftilosazone dell'anisile con una molecola di benzolo. E come risulta dalle cifre riportate, il primo ha un potere fotoelettrico notevole che più non varia colla illuminazione, e il secondo, meno sensibile, lo diventa di più dopo la illuminazione.

c) Una cosa che da tutto il complesso delle nostre misure sembra risultare, è un potere fotoelettrico generalmente elevato per quelle sostanze che mostrano più spiccatamente la fototropia.

d) Facciamo rilevare incidentalmente la forte variazione colla temperatura del potere fotoelettrico del fenilidrazzone della benzaldeide, che contrasta singolarmente colla piccola variazione presentata dall'*o*-tolilosazone del piperile e del β -naftilosazone dell'anisile. La cosa merita qualche rilievo perchè qualche autore ritiene costante colla temperatura il potere fotoelettrico dei corpi. Ci si consenta di ricordare qui come uno di noi, in un lavoro, qui citato, rinvenne una variazione del potere fotoelettrico del selenio cristallino colla temperatura.

5. Ci sembra che il comportamento delle sostanze da noi esaminate, riferito in questa nota, sia degno di qualche rilievo che giustifichi il proposito nostro di proseguire la ricerca su altri corpi e sui medesimi già sperimentati valendoci di mezzi anche più precisi. Osserveremo inoltre come l'esame da noi fatto dalle varie sostanze, tutte organiche, indicate in questa nota, sotto il punto di vista del loro potere fotoelettrico, ci abbia indotti, visto il valore discretamente alto di questo, a cercare nella letteratura, se furono molti i materiali organici studiati sotto questo riguardo. E a dir vero rimanemmo sorpresi nel constatare che non troppe furono le determinazioni di potere fotoelettrico dei corpi organici. Si tratta semplicemente di misure su sostanze luminescenti e fluorescenti, su sostanze coloranti e su qualche idrocarburo aromatico. Il gran numero di corpi che ancora rimangono da

esaminare, per un lato ; per l'altro il pensiero che l'intensità varia della emissione di elettroni provocata dalle radiazioni, sia legata alla costituzione strutturale varia della materia ; ci hanno indotti alla determinazione di eseguire delle misure numerose di potere fotoelettrico su delle serie di sostanze organiche.