

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTI. PIO BEFANI

1916

Chimica. — *I coefficienti di temperatura dell'azione fotochimica sulla miscela cloro-idrogeno con luci monocromatiche* (1).  
Nota di M. PADOA e C. BUTIRONI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

I risultati delle precedenti esperienze (3), che hanno dimostrato la variabilità dei coefficienti di temperatura della velocità di reazione di vari processi fotochimici, col variare della lunghezza d'onda della luce agente, avevano reso desiderabile di esaminare, sotto il medesimo punto di vista, fra le reazioni fotochimiche, una delle più semplici e tale da non lasciare adito a qualsiasi dubbio sulla sua natura di reazione fotochimica *pura*.

La combinazione del cloro coll'idrogeno a temperatura ordinaria, sotto l'azione della luce, risponde certamente a questi requisiti ed è delle più note e studiate, sia perchè dal punto di vista teoretico è più facilmente abbordabile, come reazione omogenea che avviene in ambiente gassoso, sia per la semplicità dei mezzi coi quali si può arrivare alla misura della velocità di reazione.

Come è generalmente noto, l'azione della luce sulle miscele cloro-idrogeno è stata studiata da tempo ed a fondo; Favre e Silbermann (4) osservarono che facendo agire le varie luci dello spettro solare, si ha una diversa intensità dell'azione catalitica. Più precise esperienze di Bunsen e Roscoe dimostrarono poi che si hanno due massimi d'azione, uno fra le righe G ed H e l'altro in corrispondenza della riga I dello spettro, ossia, all'incirca per le lunghezze d'onda 413 e 395  $\mu\mu$ , e che il campo luminoso che agisce, si estende da un punto situato fra le righe C e D fino alla riga U, e cioè nell'intervallo compreso fra 620 e 294  $\mu\mu$ .

A questi stessi autori è dovuto un apparecchio attinometrico destinato appunto a misurare l'intensità dell'azione fotochimica sulla miscela cloro-idrogeno; tale apparecchio è tutto costituito da parti in vetro, ed è formato da una celletta per l'elettrolisi dell'acido cloridrico, una bolla di lavaggio della miscela gassosa, una bolla per l'insolazione, un capillare graduato ed una valvola a chiusura idraulica. Man mano che la combinazione avviene

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

(2) Pervenuta all'Accademia il 6 settembre 1916.

(3) Questi Rendiconti, M. Padoa e A. Zazzaroni, 1915, I, 828; 1916, I, 808; M. Padoa e Teresa Minganti, 1915, II, 97; M. Padoa e L. Mervini, 1916, II.

(4) Annales de Chimie et de Phys. [3], 37, 297.

nella bolla, l'acqua, che la riempie in parte, assorbe l'acido cloridrico formato e la contrazione di volume è misurata dallo spostamento dell'acqua (che si trova nella valvola di chiusura) lungo il capillare. Bunsen e Roscoe osservarono che, con illuminazione costante, trascorso un primo periodo di induzione, la velocità della reazione si mantiene pure costante.

Le variazioni di temperatura hanno una certa influenza sulla velocità di reazione e, secondo le esperienze di Bevan (1), il coefficiente di temperatura per un dislivello di 10° risulta di 1,21; bisogna pensare che a temperature più basse delle usuali questo coefficiente aumenti assai, come avviene anche in altri casi, se è vero che a -120° cloro e idrogeno non si combinano neppure sotto l'azione della luce solare (2).

Per le nostre esperienze abbiamo adoperato un apparecchio del tipo di quello ideato da Bunsen e Roscoe, costruito in modo da poter tenere immersa in un termostato la bolla che veniva illuminata: naturalmente il recipiente che conteneva l'acqua del termostato era di vetro, per poter illuminare lateralmente la bolla. L'apparecchio era montato in una camera scura e le sorgenti luminose, di cui facevamo uso, vennero racchiuse in una cassetta che lasciava passare per un foro il fascio di raggi destinato a provocare la reazione; trattandosi di fare osservazioni con luci colorate poco intense o poco attive, fu necessario concentrare sulla bolla le radiazioni a mezzo di una lente fissata nell'apertura della cassetta. La sorgente di luce era una lampada a filamento metallico; soltanto per le radiazioni ultraviolette adoperammo una lampada a vapore di mercurio. Per le luci colorate adoperammo i seguenti filtri:

λ		
Luce verde	550-530	soluzione conc. di solfato di nichel
• bleu	490-470	• solfato di rame ammoniacale
• violetta	460-440	• metilvioletto
• ultravioletta	400-350 (3)	• nitrosodimetilanilina

Le letture sulla scala millimetrata si facevano a mezzo di apposita lampadina con luce rossa, che non poteva dar luogo a nessun inconveniente.

Per mantenerci sempre in condizioni comparabili abbiamo rinnovato spesso l'acido cloridrico usato per l'elettrolisi: infatti se questo col tempo

(1) Proc. Cambr. Phil. Soc 12, 398.

(2) Castle e Brocky, Centralblatt, 1898, I, 707.

(3) Questo è quanto può passare di luce ultravioletta attraverso il vetro comune [vedi ad es. Plotnikow, *Photochemische Versuchstechnik* (1912), 3]. La nitrosodimetilanilina lascia anche passare raggi gialli e rossi che non agiscono sulla miscela cloro-idrogeno.

si diluisce, può dar luogo allo sviluppo di piccole quantità di ossigeno che agisce, come è noto <sup>(1)</sup>, rallentando notevolmente la reazione.

Le lunghe esposizioni, rese necessarie dalla debolezza della luce impiegata, fanno escludere gli errori imputabili ai tempi di induzione sopra accennati, ed anche quelli derivanti dal tempo occorrente affinché tutto l'acido cloridrico formato venga assorbito dall'acqua. Del resto, le osservazioni venivano fatte dopo che il processo aveva assunto lo stato di regime.

Ognuna delle cifre qui riportate rappresenta la media di più osservazioni.

	Temperatura	Tempo di esposizione	Contrazione di volume
Luce bianca	40°	20'	51
"	30	"	35
"	20	"	30,5
"	10	"	24
Luce verde	40°	20'	14
"	30	"	9
"	20	"	6
"	10	"	4
Luce bleu	40°	20'	17
"	30	"	13
"	20	"	9,7
"	10	"	7,5
Luce violetta	40°	10'	20,5
"	30	"	17
"	20	"	14
"	10	"	11,3
Luce ultravioletta	40°	20'	17
"	30	"	14,6
"	20	"	12,6
"	10	"	10,6

Le contrazioni di volume sono gli spostamenti, in millimetri, osservati sulla scala posta dietro il capillare. Risulta manifestamente dall'esame complessivo di queste cifre che l'accelerazione prodotta dagli aumenti di temperatura è piccola per la luce ultravioletta, cresce nel violetto e nel bleu, ed è massima nel verde, mentre è media per la luce bianca.

(<sup>1</sup>) Vedi ad es. Eder, *Photochemie* (1906), 134.

Ciò si vede ancor meglio quando si calcolano i coefficienti di temperatura, per ottenere i quali non rimane più che a fare i rapporti fra gli spostamenti osservati per ogni variazione di temperatura di 10°.

I risultati che si ottengono con questi calcoli sono riassunti nella tabella seguente, in cui figurano, per brevità, soltanto le medie dei tre valori determinati per ogni genere di luce.

	$\lambda$	K
Luce bianca	—	1,29
» verde	550-530	1,50
» bleu	490-470	1,31
» violetta	460-440	1,21
» ultravioletta	400-350	1,17

Per la luce bianca, il nostro valore di 1,29 è abbastanza concordante con quello di Bevan (1,21). La differenza può essere imputata, forse più che agli errori d'esperienza, alla diversa natura della luce impiegata ed al diverso intervallo di temperatura. In quanto ai valori ottenuti per le luci colorate, essi obbediscono pienamente alla legge osservata negli altri casi, e cioè aumentano regolarmente coll'aumentare della lunghezza d'onda.

Parassitologia. — *Per la lotta contro le arvicole.* Nuove osservazioni <sup>(1)</sup> del prof. ALFONSO SPLENDORE. Nota presentata dal Socio B. GRASSI <sup>(2)</sup>.

A riguardo della epizoozia delle arvicole da me recentemente segnalata, per incarico del Ministero d'Agricoltura ho continuato ricerche ed osservazioni, allo scopo di poterne ricavare alcun utile ammaestramento nell'interesse della lotta contro tali roditori, che si sono enormemente moltiplicati in estese regioni del nostro paese. Ho eseguito studi sulla natura del *virus* relativo, ed ho tentato diverse prove per la trasmissione sperimentale dello stesso.

Darò, nella presente Nota, il risultato fino ad ora raggiunto da tali studi, a complemento della Nota preventiva pubblicata sull'argomento verso la fine dello scorso mese nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei.

La moria spontanea di detti animalletti, da me osservata primieramente

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel laboratorio di Entomologia agraria della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 29 agosto 1916.