

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 17 luglio 1904.

Chimica. — *Osservazioni spettroscopiche ad altissime temperature* (1). Nota del Corrispondente R. NASINI e di F. ANDERLINI (2).

In altra Nota vengono descritte delle esperienze che si riferiscono agli spettri di emissione di gas nelle fiamme. Intorno agli spettri di emissione dei gas la cosa è oggidì sotto dibattito, nondimeno da tutto l'insieme degli studi fatti e tenuto conto di alcuni risultati, si può ammettere che i gas possono dare degli spettri di emissione discontinui per l'azione del calore, purchè sieno portati a temperature convenienti.

La questione degli spettri di emissione dei gas in rapporto all'azione del calore presenta due lati, perchè da una parte devono essere considerati gli spettri che si osservano nelle fiamme e dall'altra quelli che si ottengono per solo innalzamento della temperatura dei gas all'infuori di ogni reazione chimica.

Per quanto riguarda gli spettri osservati nelle fiamme, uno dei più noti è quello di Swan (3) osservato nella fiamma del gas illuminante; più tardi furono osservati degli spettri nelle fiamme di altri gas, come in quella del

(1) Presentata nella seduta del 10 aprile 1904.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

(3) Swan, Trans. Roy. Soc. Edinb. 3, 376; 21, 353 (1857).

solfo che brucia nella fiamma dell'idrogeno (1), dell'ammoniaca nell'ossigeno o nel gas tonante, ma è da osservare che si tratta di spettri incompleti, costituiti di bande, e, quando esistono, di poche righe. Nella Nota a cui si allude dalla presente intorno alle esperienze eseguite in questo Istituto, viene confermato come nelle fiamme non si rendono visibili le linee caratteristiche dell'idrogeno, per modo che tale questione si potrebbe considerare risolta già da quando il Liveing (2) tolse ogni valore alle affermazioni di Plücker (3) e che quest'ultimo convenne con Liveing.

Nondimeno la questione non ci sembra chiusa definitivamente che in un senso e che, cioè, nelle fiamme ordinarie non si rendono visibili gli spettri dei gas per il solo effetto del calore, ma che in caso affermativo vi ha concomitanza di reazioni chimiche e limitata ad alcuni corpi. Comunque sia, ci sembra degno di nota il fatto che Watts (4) ha osservato le linee dell'idrogeno nella fiamma che si sprigiona dal forno nel processo di ossidazione di Bessemer. Che realmente esistano in quella fiamma le righe dell'idrogeno è stato posto al di sopra di ogni dubbio da Hartley (5) avendole esso fotografate. Tali linee si mostrano rovesciate, indubbiamente però sono originate nella fiamma.

In riguardo agli spettri delle fiamme in generale crediamo di dover ricordare le considerazioni di Liveing e Dewar (6) i quali attirano l'attenzione sul fatto che la temperatura di una sostanza che si trova in una fiamma può essere elevata oltre la temperatura media della fiamma stessa, qualora i materiali della fiamma, e altre sostanze che in essa vengono introdotte, subiscano delle trasformazioni chimiche; nell'istante della trasformazione assumono l'energia cinetica dovuta al fenomeno chimico che si compie.

Dato che questo possa considerarsi come un fatto generale, e per fiamme a temperature diverse, può spiegare l'apparizione dello spettro dell'idrogeno nella fiamma del forno di Bessemer, e non rende in modo assoluto inaccettabile l'idea che corpi gassosi in condizioni di combinazione speciali, in fiamme che posseggono temperature appropriate, possano dare spettri di emissione.

(1) Salet, Ann. de chim. et phys. (4) 28, pag. 37, C. r. 68, 404 (1869).

(2) G. D. Liveing, Note on Plücker's supposed detection of the line-spectrum of hydrogen in the oxyhydrogen flame. Phil. Mag. (5) 34, pagg. 371-375 (1892).

(3) Plücker, Ueber recurrente Ströme und ihre Anwendung zur Darstellung von Gasspectren, Pogg. Ann. 116, pagg. 27-54 (1862).

(4) M. Watts, On the spectrum of the Bessemer flame, Phil. Mag. (4), 34 pag 437 (1867).

(5) W. N. Hartley, Flame spectra at high temperatures, Phil. Trans. 185. A, pag. 1041 (1894).

(6) G. D. Liveing and J. Dewar, Investigations on the spectrum of Magnesium, Proc. Roy. Soc. 44, pag. 241 (1883).

Non superfluo ci sembra di aggiungere un altro fatto osservato da Thomsen (1): che quando l'elio si libera da corpi che lo contengono si verificano fenomeni di luce e calore. Tali fenomeni riescono evidenti in modo speciale in un minerale di Ivitut (Grönland) contenente fluoruri di calcio e di terre rare; questo minerale contiene inoltre dell'elio, e riscaldato sviluppa questo corpo con emissione di luce e calore. Questo fenomeno non ci sembra trascurabile in una simile questione, perchè esso potrebbe trovare la spiegazione nell'ipotesi di Kohlschüter (2), il quale ammette che in certi corpi l'elio possa esistere sotto forma di composto endotermico. Non è ben chiaro se il fenomeno si manifesti con caratteri di esplosività.

Supposto che un gas possa dare uno spettro di emissione a righe visibili nella fiamma, come lo dà l'idrogeno nella fiamma del Bessemer, non si può in generale ammettere che tale spettro si renda visibile per il solo effetto termico essendo insufficiente la temperatura della fiamma; la condizione concomitante per la manifestazione del fenomeno potrebbe essere che i gas si debbano trovare in combinazioni endotermiche le quali, scomponendosi, possono portare quel contributo di energia necessario all'emissione. Non sembra quindi assolutamente impossibile che il Palmieri abbia potuto vedere lo spettro dell'elio benchè non si sia riesciti di ottenere spettri di emissione visibili di altri gas nelle fiamme comuni, anche nelle più calde, e benchè i nostri studi sui prodotti vesuviani mai ci abbiano fatto riscontrare la riga dell'elio quando ci siamo messi nelle condizioni precisate dal Palmieri.

In riguardo alla questione degli spettri di emissione dei gas per effetto del calore, non vi ha dubbio ormai che i gas possano dare dei veri spettri discontinui per le sole azioni termiche come ha dimostrato Paschen (3) con una serie di esperienze e facendo delle misure bolometriche. Tali esperienze contraddicono la teoria di Pringsheim (4), il quale ammette che i gas non possano dare spettri di emissione che subordinatamente ed esclusivamente in seguito a reazioni chimiche o azioni elettriche; fra quelle, sembra a questo autore stiano in prima linea i processi di riduzione e che non vi ha nessun fondamento sperimentale per ammettere che i gas possano diventare luminosi in seguito ad un semplice innalzamento di temperatura.

Anche le esperienze del Julius (5), che si riferiscono alle bande di emis-

(1) Zeit. f. phys. Chem. 25, pag. 112 (1898).

(2) *Ueber das Vorkommen der Stickstoff und Helium in Uranmaterialien*, Liebig's, Ann. 317, pagg. 158-89 (1891).

(3) F. Paschen, *Ueber die Emission erhitzter Gase*, Wiedemann; Ann. 50, pag. 409. Cfr. pure Wied. Ann. 51, pag. 1 (1894) e Wied. Ann. 52, pag. 209 (1894).

(4) F. Pringsheim, *Die Kirchhoffsche Gesetze u. die Strahlung der Gase*. Wied, Ann. 45, pag. 428 (1892).

(5) Non ci fu possibile avere sott'occhio la memoria di Julius. Cfr. Paschen, *Ib.* e Kayser, *Lehzb. d. Spectroscopie*, 1902, v. II, pag. 153 e seguenti.

sione delle fiamme nell'ultra rosso e che l'autore attribuisce alla natura dei prodotti di combustione, cioè ad un processo chimico, vengono interpretate da Paschen nel senso che « i massimi di emissione delle fiamme scoperti dall'Julius devonsi ammettere come pure « Temperaturstrahlungen », per le quali il processo chimico non ha importanza ».

Noi crediamo che esorbiti dal nostro assunto il seguire le interessanti esperienze e considerazioni di Paschen, trattando egli in generale dell'emissione dei gas sotto l'azione dell'elevazione della temperatura e giungendo a speciali conclusioni sulla pura radiazione termica. Accenneremo però ai lavori di Evershed e di Kowen che si riferiscono alla luminosità che presentano i vapori di alcuni corpi a forte potere assorbente quando vengono scaldati.

Evershed (1) fece delle osservazioni sull'iodio bromo, cloro, solfo, selenio, arsenico scaldandoli in tubi chiusi e trovò che a 700° diventano luminosi mandando uno spettro continuo. Tale spettro allora non corrisponde allo spettro in bande che si osserva per assorbimento ed in questo caso non si verificherebbe la legge di Kirchoff. Però è da notare come queste osservazioni riescano malsicure, perchè in seguito alla inomogeneità del riscaldamento, lo spettro emanato dalle mediane è assorbito dalle parti estreme più fredde e si hanno così delle immagini confuse che danno l'apparenza della continuità.

Questo modo di vedere risulta esatto dalle osservazioni di Kowen, il quale ripetendo per l'iodio le esperienze succitate in condizioni più favorevoli poté riconoscervi uno spettro in bande.

A questo proposito crediamo di citare integralmente le parole di Kayser (3). « Io sono convinto che noi potremmo ottenere spettri di tutti i gas fornendo loro soltanto calore se ci fosse possibile produrre temperature elevate a piacere. Poichè se per i gas il potere di assorbimento è molto piccolo, come già fu notato da Kirchoff, anche il loro potere di emissione deve essere molto piccolo e noi dovremo far irradiare o strati molto spessi o impiegare temperature molto elevate. Solo nei gas nei quali il potere di assorbimento è maggiore, come iodio, cloro, bromo, anidride carbonica ecc., noi possiamo attenderci emissione con strati e temperature mediocri; ed emissione in fatto qui fu trovata per pura azione calorifica ».

Non intendiamo colle poche righe che precedono di aver esaurito la trattazione dell'argomento in tutti i particolari dal punto di vista teorico e aver riassunto quanto fu scritto in proposito, ma soltanto di porre i ter-

(1) I. Evershed, *Experiments on the radiation of heated gases*, Phil. Mag. (5) 39 p. 460-1895, cfr. Beibl. z. d. Wied. Ann. 19 p. 882 (1895).

(2) H. Kowen, *Ueber die Spectren des Jod*. Wied. Ann. 65 p. 257 (1898).

(3) H. Kayser, *Handb. d. Spectroscopie*, II Bd. p. 159 (Leipzig, Hirtzel, 1902).

mini del problema intorno alla cui soluzione si aveva in animo di portare un qualche contributo.

Il campo sperimentale che rimane aperto, è ancora vasto ed interessante, ma il contributo che si poteva portare, doveva riescire limitato perchè i mezzi sperimentali non ci permettevano che di poter sfiorare per il momento il problema, e perciò si cercò soltanto di vedere in primo luogo quello che si riferisce allo spettro di emissione dell'iodio, portando i vapori a temperature molto elevate, e successivamente a quello dell'azoto.

ESPERIENZE.

Per produrre le alte temperature alle quali si voleva giungere, abbiamo impiegato il forno elettrico con una corrente che si poteva spingere ad una intensità di 240 ampères. Il riscaldamento dei gas veniva effettuato mediante un tubo di carbone della lunghezza di 50 cm. e del diametro interno di 5 cm. ad una estremità del quale venne applicato un pallone che imboccava il tubo e all'altra estremità un buon turacciolo ad un foro, riparato da un tampone d'amianto e munito di un tubo di vetro per mezzo del quale si poteva spingere nell'interno del tubo di carbone la sostanza solida che si voleva esaminare, col sussidio di un getto di gas.

Le esperienze furono eseguite nell'Istituto Chimico di Roma e ringraziamo vivamente il prof. Cannizzaro per l'ospitalità accordataci: ringraziamo pure il prof. Helbig, che mise a nostra disposizione il tubo a carbone da lui inventato, e che ci fu largo di consiglio e di aiuto.

Le esperienze coll'iodio furono eseguite collo spingere nel tubo questo corpo ben secco e in minuti cristallini, per mezzo o di un getto d'aria o meccanicamente, quando la temperatura ci sembrava abbastanza elevata, in prossimità della porzione calda ed osservando collo spettroscopio collocato davanti al pallone di vetro. Sfortunatamente non si aveva modo di misurare la temperatura, per cui non ci restava che fare degli apprezzamenti approssimativi; nondimeno possiamo affermare che quando i vapori dell'iodio raggiungevano una temperatura che certo oltrepassava i 1000° si vedevano delle bande distintissime di uno spettro, che ci sembrarono corrispondessero a quelle di assorbimento dei suoi vapori. Per qualche istante ci sembrò di intravedere anche uno spettro luminoso, ma per il diffondersi dei vapori, con sicurezza non ci riescì di vedere bene che quello ordinario. Come ben si comprende le condizioni dell'esperienza non erano certo le più favorevoli, perchè i movimenti dell'atmosfera gasosa contenuta nel tubo erano continui ed i vapori dell'iodio venivano portati nelle parti fredde anteriori del tubo e non permettevano di vedere allora che lo spettro di assorbimento.

Per sperimentare coll'azoto abbiamo eliminato l'ossigeno dell'aria contenuta nell'interno del tubo di carbone approfittando dello stesso sistema

sopra descritto per l'introduzione dell'iodio, ma sostituendovi del magnesio in polvere il quale veniva proiettato, quando la temperatura aveva raggiunto circa i 2000°, per mezzo di un getto d'aria. Naturalmente il magnesio consumava l'ossigeno e i suoi vapori occupavano tutta la cavità, mantenendo un'atmosfera riducente. Si chiudeva allora ogni accesso all'aria, e si spingeva la temperatura e si continuava l'osservazione collo spettroscopio.

Quando i vapori del magnesio si diradavano e il suo spettro si faceva meno intenso, si potevano vedere delle bande e delle righe luminose, alcune delle quali molto brillanti e distinte, ad onta della grande luminosità di tutto lo spettro sul quale tali righe si staccavano talora a contorni molto netti.

Insistiamo nel far notare che le righe non si rendevano visibili che quando la temperatura era elevatissima, probabilmente poco lontana dai 3000°, e non prima, e inoltre che lo spettro si conservava pressochè immutato per lungo tempo (oltre un'ora).

I vapori di magnesio presentavano il vantaggio di dare uno spettro poco complicato e quindi più facilmente riesciva rilevare quello che eventualmente poteva dare l'azoto.

Le osservazioni furono fatte con un piccolo vecchio spettroscopio a visione diretta di Hofmann di Parigi, collocato davanti alla bolla di vetro che chiudeva il tubo di carbone e nel prolungamento dell'asse di questo. Lo spettro si presentava continuo, non però molto intenso, per modo che alcune righe che lo solcavano si vedevano molto brillanti, altre assai meno, come sopra è detto specialmente nella zona più dispersa; cosicchè non si riescì a rilevare le righe dell'azzurro e del violetto. La piccola tabella qui esposta dimostra che soltanto nel rosso, giallo e verde furono rilevabili alcune righe, negli altri campi, per la continuità dello spettro e anche per difetto dello strumento, non si riescì a fissare nessuna riga con qualche sicurezza. Come si vede dalla tabella, risulta che l'azoto emette, nello spettro da noi osservato, delle radiazioni che coincidono con quelle prodotte dalla scintilla che scocca nell'aria. Queste righe, come era da prevedersi sono accompagnate da quelle del magnesio, delle quali le due rilevate sono fra quelle che si vedono più facilmente anche alla fiamma e sono le

$$\lambda = 518.3 \text{ e } 517.2.$$

Fra le righe, quelle di $\lambda = 643.7$; 640.0 le abbiamo attribuite al ferro perchè meglio ci sembrarono avvicinarsi ai valori da noi trovati corrispondenti a 643 ; 640.5 . Per la stessa ragione quelle corrispondenti alle lunghezze d'onda $\lambda = 539.8$ e 514.4 le abbiamo attribuite al carbonio perchè più vicine alle nostre misure 539.5 e 514.5 . La riga gialla, brillante per la quale avremmo trovato il valore $\lambda = 591$, siamo rimasti incerti a quale

sostanza attribuirle, perchè più sostanze presentano delle righe con valori molto vicini come p. es. :

(1) 591.4	}	Fe
	}	atm. (H ² O)
591.6	}	Fe
	}	atm. (H ² O)
591.9	atm. (H ² O)	

Le maggiori incertezze però le abbiamo incontrate nell' identificare la riga rossa brillante estrema, la più visibile e certa fra altre più o meno disperse di quel campo stesso, perchè la lunghezza d'onde corrispondente a 658.5 da noi trovata, non coincide nè con quelle più vicine, ma deboli del ferro, nè con quelle dello spettro prodotto dalla scintilla che attraversa l'aria.

Le righe più vicine brillanti di corpi comuni sono quelli del litio λ 670.8; e del H α λ = 656.3. Ma la presenza del primo ci sembra poco probabile. Ci siamo trovati nella impossibilità di eseguire delle osservazioni col prisma di confronto e prendere delle fotografie.

Righe osservate λ =

rossa brillante	668.5	?	
brillanti	{ 643	Fe = 643.1	
	{ 640.5	Fe = 640	
id.	{ 632.5	N = 632.1	
	{ 630.5	N = 631.4	
	{ 629	N = 629.5	
debole	619	Fe =	{ 619.1 618.3
brillante	591	?	
riga nera doppia	589.5	Na	
bene visibile	539.5	Co = 539.8	
	518	Mg = 518.3	
	517	Mg = 517.2	
	514.5	C = 514.4	Fe 514.1

Oltre a queste righe se ne intravedevano altre nelle parti più disperse dello spettro, e qualche traccia di bande nell'azzurro e nel verde, come sopra è stato accennato, difficilissime da rilevare in causa della continuità dello spettro; nondimeno ci sembrarono occupare delle posizioni corrispondenti a quelle emesse dall'ossido di carbonio nei tubi di Geissler.

(1) Landauer, *Die Spectralanalyse*, Rowland's Wellenlängentafel der Fraunhofer'schen Linien, p. 140.

Da queste esperienze risulta che l'iodio portato a temperatura elevata lascia intravedere uno spettro di emissione, uno spettro luminoso.

La comparsa dello spettro dell'azoto viene a confermare le vedute riassunte colle parole sopra citate dal Kayser (1), ed era naturale che si dovesse vedere lo spettro luminoso e non quello oscuro considerando lo strato relativamente piccolo di gas a temperatura bassa che intercedeva fra quello a temperatura elevata e la estremità del tubo chiusa per mezzo del pallone, davanti al quale si facevano le osservazioni, e quindi dato il piccolo potere assorbente dei gas lo spettro non poteva essere rovesciato in modo sensibile. In modo affatto speciale si presentò lo spettro del sodio che apparve rovesciato; infatti la riga nera, che si poteva vedere doppia, appariva assai nettamente sul fondo costituito di bande indefinite e di righe luminose. Anche questo spettro non si rendeva visibile però che a temperature elevatissime.

Non crediamo che si possa invocare l'influenza dell'elettricità nel caso nostro, come si potrebbe non escluderla in quello di Liveing e Dewar nelle loro esperienze coll'arco voltaico.

Le linee dell'idrogeno furono riscontrate da Liveing e Dewar (2) nell'arco voltaico facendovi gocciare dell'acqua. Senza dubbio l'idrogeno si è sprigionato per l'alta temperatura che si ha nell'arco, ma qui infatti l'apparizione dello spettro di questo gas non esclude che sia dovuto, oltre che all'azione termica, anche a processi elettrici decorrenti nell'arco stesso.

Nel caso nostro è evidente che la corrente elettrica non può produrre altri effetti che non siano termici.

Nè ci sembra potrebbero essere invocate le influenze di reazioni chimiche, perchè le nostre esperienze preliminari includono già le difficoltà di determinare la combinazione diretta dell'ossigeno coll'azoto per effetto di temperature molto elevate; in ogni modo l'ossigeno era già stato eliminato e nel tubo non rimaneva che l'azoto. Che questo corpo potesse reagire col magnesio è probabile; però la reazione non poteva compiersi indefinitamente essendo limitata la quantità di magnesio. Nondimeno non possiamo escludere in modo assoluto la possibilità dell'intervento di una qualsiasi reazione chimica, benchè siamo persuasi che sia voler attribuire a questa influenza, nell'apparizione dello spettro dell'azoto, una portata eccessiva. A questa opinione siamo confortati anche dal fatto, sul quale abbiamo insistito, che la apparizione dello spettro luminoso in bande e in righe, oltre che avveniva al di fuori del concorso dell'ossigeno, non si manifesta che a temperatura elevatissima e cioè prossima a 3000° e difficilmente si comprende perchè non sia visibile a temperature inferiori.

(1) *Handb. d. Spectroscopie*, loco citato.

(2) D. Liveing and J. Dewar, *Note on the reversal of hydrogen lines, and on the outburst of hydrogen lines when water is dropped into the arc*. Proc. Roy. Soc. 35, pp. 74-76 (1883).