ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

in serie di funzioni sferiche le espressioni (20) e a determinare le costanti $a, b; a', b'; a'', b''$ che compariscono nelle espressioni di u, v, w, in modo che sulla superficie dell'ellissoide le espressioni (19) diventino eguali alle corrispondenti espressioni (20).

4. *Osservazioni.* — Questi procedimenti che contengono come caso particolare un nuovo metodo per risolvere i problemi di equilibrio elastico per la sfera e le due sfere concentriche, possono essere evidentemente estesi a risolvere il problema dell'equilibrio elastico di un corpo limitato da due ellissoidi di rotazione confocali.

Fisica. — *Spettri di incandescenza dell'Iodio e del Bromo.* (1) Nota del dott. L. Puccianti, presentata dal Socio A. Ròiti.

La lettura di una interessante Nota dei signori R. Nasini e F. Anderlini (2) intitolata: *Osservazioni spettroscopiche ad altissime temperature*, in cui sono descritte alcune belle esperienze ed è fatto cenno di un tentativo per ottenere lo spettro di emissione per temperatura dell'iodio, mi ha persuaso ad anticipare la comunicazione di alcuni avvertimenti circa il modo di osservare gli spettri di incandescenza, e di alcune esperienze da me eseguite un anno fa, e comunicate allora alla Commissione esaminatrice per la mia libera docenza. Esse erano destinate a un più ampio scritto di spettroscopia, che verrà pubblicato fra non molto.

Rimando il lettore al cenno storico che forma la prima parte della Nota di Anderlini e Nasini; solo voglio aggiungere quanto segue:

L'Evershed (3) nelle sue esperienze eseguite sui vapori di molti metalloidi tra cui iodio e bromo fortemente scaldati in tubi di vetro, osservò uno spettro di bande per assorbimento e uno spettro continuo per emissione, e ne concluse che si trattasse di una emissione di temperatura sì, ma per la quale non valesse esattamente la legge di Kirchhoff.

Ora ciò, come osserva giustamente il Pringsheim (4), è inammissibile, e se il risultato dell'Evershed fosse rispondente al vero, bisognerebbe ammettere trattarsi di luminescenza. Ma poichè almeno per il bromo e l'iodio non si può trovare una verosimile fonte di luminescenza (5), a me sembrava più logico

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studî superiori in Firenze, dicembre 1904.

(2) Questo periodico. *13*, 59, 1904.

(3) Phil. Mag. (S. 5), *39*, 460, 1895.

(4) Rapports pres. au Congr. Int. de Physique. Paris, 1900, tome. IIe, 100.

(5) Se non è raggiunta la temperatura di completa dissociazione della molecola biatomica in atomi liberi si potrebbe pensare alla reazione

$$J_2 = 2\,J \text{ oppure } Br_2 = 2\,Br$$

come origine della luminescenza. Ma quando la temperatura rimane costante, essa non è che una reazione reversibile in equilibrio, e quindi la variazione dell'energia che potrebbe

ritenere senz'altro erroneo il risultato dell' Evershed, e giusto quello del Konen [1] che ha visto le bande anche nello spettro di emissione dell' iodio; tanto più che il primo è in ultima analisi un resultato negativo e il secondo un resultato positivo.

Ma meglio che da tale presunzione la discrepanza doveva esser decisa e spiegata con nuove esperienze che io perciò intrapresi.

Prima di descriverle è opportuno riferire alcune semplici osservazioni teoriche sulla visibilità degli spettri di incandescenza, le quali mi hanno guidato nel compiere le esperienze, e sono state da queste pienamente confermate.

Cerchiamo quali sono le cause che possono fare apparire come continuo uno spettro di bande emesso da un vapore riscaldato; cioè attenuare il risalto di esse fino al punto di non lasciarle più scorgere.

a) Quella a cui si pensa più facilmente è dovuta alla presenza di vapore più freddo tra il vapore emittente e lo spettroscopio. Esso col suo assorbimento abbassa i massimi di emissione fino a distruggerli, e può anche dar luogo ad una completa autoinversione, per cui si mostra addirittura lo spettro di assorbimento (come nel tentativo di Anderlini e Nasini).

Questa causa di errore non si può evitare operando con tubi osservati longitudinalmente e scaldati in parte come faceva Evershed.

Il miglior modo di eliminarla è di procurarsi un recipiente molto trasparente e refrattario, scaldarlo tutto e osservare traverso alle pareti da una parte che certo non sia meno calda del resto.

Si prestano ottimamente i palloncini di quarzo fuso costruiti da W. C. Heraeus di Hanau.

Essi resistono a riscaldamenti molto forti e a sbalzi molto violenti di temperatura, e il quarzo di cui sono costruiti è così trasparente (e si mantiene tale a temperature molto elevate) che non emette quasi punta luce anche scaldato moltissimo.

b) Se lo spessore (o la densità) del vapore è soverchio, a parte ogni altra causa d'errore, l'apparire di uno spettro sensibilmente continuo per emissione e di uno spettro spiccatissimo di bande per assorbimento, invece di essere in contraddizione colla legge di Kirchhoff, ne è una conseguenza, come si può facilmente riconoscere partendo dalla legge esponenziale dell'assorbimento.

Consideriamo le posizioni spettrali corrispondenti a un massimo ed un minimo consecutivi di assorbimento che saranno, almeno per i corpi di cui ci occupiamo, assai vicini nello spettro. I respettivi coefficienti di trasmissione sieno α_1 e α_2, e potremo ammettere che nemmeno il maggiore di

---

dar luogo a luminescenza chimica è nulla: non rimangono che l'energia termica e la raggiante capaci di trasformarsi l'una nell'altra, cioè è soddisfatta la ipotesi fondamentale della legge di Kirchhoff.

(1) Wied. Ann. *65*, 257, 1898.

essi α_2 sia ∞, se nemmeno per le posizioni spettrali ove vi ha un minimo di assorbimento questo manchi del tutto, come è il caso per esempio dell'iodio almeno nella parte visibile dello spettro.

L'intensità della luce trasmessa da uno spessore δ sarà per una delle due radiazioni

$$i_{\delta 1} = i_{01}\ e^{-\alpha_1 \delta}$$

e per l'altra

$$i_{\delta 2} = i_{02}\ e^{-\alpha_2 \delta}$$

indicando con i_{01} e i_{02} rispettivamente le intensità iniziali, che se la luce incidente è bianca saranno quasi uguali fra loro; e quindi il rapporto delle intensità trasmesse sarà espresso da

$$r_t = e^{(\alpha_2 - \alpha_1)\delta}$$

e che tende a ∞ con δ.

Ma il rapporto dei poteri assorbenti è dato da

$$\frac{1 - e^{-\alpha_1 \delta}}{1 - e^{-\alpha_2 \delta}}$$

e il rapporto dell'intensità dei raggi emessi è

$$r_e = \frac{1 - e^{-\alpha_1 \delta}}{1 - e^{-\alpha_2 \delta}} \cdot \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$$

essendo ε_1 e ε_2 i poteri emissivi corrispondenti del *corpo nero*, e se, come abbiamo supposto, si tratta di due posizioni vicinissime dello spettro, $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$ sarà pochissimo diverso dall'unità, cioè avremo approssimativamente

$$r_e = \frac{1 - e^{-\alpha_1 \delta}}{1 - e^{-\alpha_2 \delta}}$$

che per $\delta = 0$ tende ad $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ e per $\delta = \infty$ tende all'unità.

Ciò significa che il risalto dello spettro di assorbimento cresce sempre collo spessore, purchè si disponga di una sorgente abbastanza intensa, mentre il risalto dello spettro di emissione, aumentando indefinitamente δ, tende a svanire. E quando lo spessore sia abbastanza grande per ridurre sensibilmente a zero la intensità di tutte le radiazioni trasmesse, lo spettro di emissione non differisce sensibilmente da quello del *corpo nero*, cioè è sensibilmente continuo.

Bisogna dunque, se si vuol conoscere la vera natura dello spettro di emissione, evitare che lo spessore sia troppo grande, come probabilmente era nelle esperienze di Evershed.

Usando i palloncini di quarzo abbiamo a nostra disposizione spessori più grandi o più piccoli a seconda che si prende in esame la luce emessa vicino al centro o vicino al contorno apparente.

c) Molta importanza per il buon successo dell'osservazione ha la scelta opportuna dello spettroscopio, specialmente quando la temperatura del vapore non è molto elevata, e quindi la luce è poco intensa.

La dispersione naturalmente non deve essere troppo piccola, ma nemmeno troppo grande, chè indebolirebbe troppo la luce, e sopra tutto bisogna che sia moderato l'ingrandimento del canocchiale a fine di ottenere le migliori condizioni di luminosità possibili. Se la luminosità è troppo debole, l'occhio non ne distingue le disuguaglianze, e lo spettro si può giudicare come continuo.

Seguendo questi concetti, che in sostanza non sono nuovi, ma furono in generale o mal conosciuti, o male applicati nell'eseguire e nell'interpretare le esperienze, ho ripreso l'esame dagli spettri di incandescenza dell'iodio e del bromo.

Iodio. Pochi cristallini di iodio ripetutamente sublimato venivano posti entro un palloncino di quarzo di circa 3 cm. di diametro, a collo lungo e strozzato. Il palloncino veniva riscaldato fortemente con un grande becco di Bunsen o con una lampada a soffieria, e la luce emessa era esaminata collo spettroscopio. E riconobbi in pratica di quale importanza fosse la scelta dell'apparecchio spettrale per non ingannarsi sulla natura dello spettro.

Uno spettroscopio del tipo di Kirchhoff di grande modello con uno o con due prismi di flint faceva vedere uno spettro apparentemente continuo per emissione, e un bello spettro a colonnato per assorbimento, come appunto osservava l'Eversbed, mentre uno strumento più piccolo e di minore dispersione, ma di maggiore chiarezza, permetteva di riconoscere le discontinuità anche nello spettro di emissione, sia che il palloncino fosse scaldato col becco di Bunsen, sia colla soffieria.

Questa naturalmente dava un maggior rilievo a causa della maggiore intensità di emissione dovuta alla temperatura più alta. E quindi essa fu scelta per eseguire le misure per le quali la disposizione era la seguente:

La luce era emessa dall'iodio contenuto nel palloncino P (fig. 1), il quale era scaldato da una lampada a soffieria, e circondato da un vaso di terracotta, che concentrava il calore, e impediva che la luce si spandesse in quantità nella stanza.

L'obbiettivo O proiettava un'imagine reale del palloncino sulla fenditura dell'apparecchio spettrale (costruito da Steinheil) munito di un eccellente prisma del Browning con solfuro di carbonio, il quale permetteva per l'appunto la separazione delle due righe D_1 D_2. Per rilevare lo spettro serviva il solito metodo della scala.

Per esaminare lo spettro di assorbimento era posta dietro il palloncino in posizione opportuna una lampada Auer A. Accendendo e spengendo questa alternativamente e lasciando sempre in azione la soffieria, osservavo alternativamente lo spettro di emissione e di assorbimento, e potevo riscontrare che al posto occupato nel primo da una banda chiara, veniva nell'altro una banda scura e viceversa.

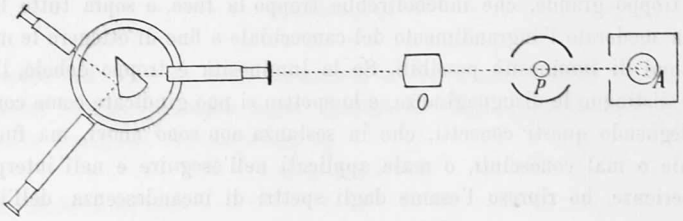

Fig. 1.

Il resultato di molte serie di misure alternative sull'emissione e sull'assorbimento è rappresentato nella figura 2 che mostra la parte dello spettro,

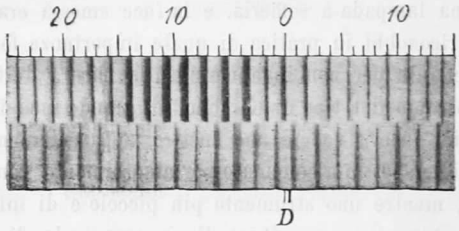

Fig. 2.

in cui le bande di assorbimento sono più larghe e spiccate e quelle di emissione sono visibili distintamente. La scala è una riproduzione di quella usata nelle osservazioni: D corrisponde allo zero, C al *28,2* a sinistra ed E al *39* a destra. La parte superiore rappresenta lo spettro di assorbimento, l'inferiore lo spettro di emissione.

Nelle altre parti dello spettro le bande di assorbimento sono più deboli e più strette, e quelle di emissione, almeno col mio spettroscopio, non si arrivavano a distinguere. Il risalto dello spettro di emissione è assai minore di quello dello spettro di assorbimento; ma ciò è sufficientemente spiegato dalle considerazioni svolte sopra (*b*).

Queste esperienze mi hanno dunque permesso di confermare nel modo più sicuro le conclusioni del Konen, e mi hanno inoltre chiarito che il risultato negativo dell'Evershed non dipende da altro che dalle condizioni poco favorevoli in cui furono effettuate le sue esperienze.

Bromo. Le esperienze su questo elemento furono condotte in modo simile; soltanto non potrei garantire che il bromo usato fosse del tutto esente da acqua. Ciò del resto non ha importanza, perchè i composti alla cui formazione si potrebbe pensare, è noto come si scindano a temperature assai inferiori di quelle a cui io portavo il palloncino.

Questo anzi era più piccolo del precedente (1,5 cm. di diametro), e quindi raggiungeva una temperatura anche più elevata.

Lo spettro di emissione si vedeva distintamente, e presentava delle scannellature nel rosso deciso e delle altre più belle nel giallo e verde; nell'aranciato, ove lo spettro di assorbimento dei vapori di bromo è solcato da bande molto strette e di non grande rilievo, lo spettro di emissione apparisce continuo, o meglio non si riesce a vederne le discontinuità.

Lo stesso si dica per la parte più rifrangibile dello spettro.

Siccome queste esperienze furono condotte con temperature più elevate e spessori più piccoli, si incontrò difficoltà a invertire lo spettro. Ciò non ostante prendendo in esame le bande più belle, riscontrai che la relazione di inversione esisteva anche in questo caso.

Sono riuscito a fare alcune fotografie [1] dello spettro di incandescenza del bromo, munendo un grande spettroscopio di Kirchhoff a due prismi di flint, di una camera oscura a lungo tiraggio con un obiettivo Steinheil di quasi un metro di distanza focale. Per tali prove fotografiche occorsero esposizioni di due a quattro ore.

Fotografando sulla stessa lastra lo spettro di assorbimento dei vapori di bromo a temperatura ordinaria, potei ancora osservare come questo è l'inverso dello spettro di emissione.

Sia per il bromo come per l'iodio le bande di emissione più belle lasciavano riconoscere l'orlo netto dalla parte del violetto e la sfumatura dalla parte del rosso, prendendo in considerazione la parte chiara; mentre quelle di assorbimento presentano, come è ben noto, la disposizione contraria; e ciò è in accordo col principio di Kirchhoff.

Concludendo risulta da queste esperienze che i vapori di bromo e di iodio fortemente riscaldati emettono radiazioni luminose che sono da ascrivere alla sola temperatura, e presentano uno spettro *di bande* di cui i ben noti spettri di assorbimento sono gl'inversi.

L'osservazione ad occhio e più ancora la fotografia di questi spettri richiede speciali cure, senza le quali si può facilmente incorrere nell'errore di giudicarli spettri continui.

Ringrazio il prof. Antonio Ròiti che ha messo a mia piena disposizione i copiosi mezzi del suo laboratorio.

[1] Saranno riprodotte in una prossima pubblicazione.