

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



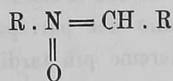
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

prima si ammetteva, anche per il fatto dell'isomorfismo che essi presentano con gli eteri N- fenilici delle ossime, per i quali noi proponemmo la formula (1):



che ultimamente è stata accettata anche da Eugenio Bamberger (2).

Naturalmente, queste vedute noi le comunichiamo col massimo riserbo, giacchè solamente le ulteriori esperienze che abbiamo in corso ci permetteranno di decidere in modo sicuro a qual fatto si debba attribuire la diversità nelle due forme di azossicomposti da noi studiati.

Fisica. — Contributo alla conoscenza del secondo spettro dell'idrogeno (3). Nota II di C. PORLEZZA, presentata dal Socio R. NASINI.

La presente Nota costituisce la prosecuzione di quella pubblicata in collaborazione col dott. G. Norzi (4); infatti da una parte ho cercato di completare quelle regioni dello spettro che, principalmente per poca sensibilità delle lastre fotografiche impiegate, non eravamo riusciti ad ottenere che appena accennate; dall'altra ho cercato di estendere il campo delle osservazioni allora fatte, spingendomi sia al di là della H_{γ} da un lato, sia oltre la H_{α} dall'altro. Specialmente in quest'ultima parte ho trovato conveniente impiegare lastre della ditta Wratten & Wainwright di Croydon, le quali pure mi hanno permesso di completare le osservazioni dal rosso al giallo.

Le prime indicazioni sull'esistenza di linee nella regione rossa, mi vennero fornite da una fotografia preliminare eseguita con uno spettrografo a tre prismi della casa Krüss; con una posa di circa quattro ore si ottennero evidenti, sulla lastra fotografica, parecchie righe aventi lunghezza d'onda più elevata della H_{α} . Poichè di tali linee non si trova, per quanto mi consta, alcun cenno nella letteratura (5), ho subito cercato di ottenere, con lo spettrografo a reticolo già menzionato nella Nota citata, delle fotografie ben studiabili. Disgraziatamente si tratta di linee deboli, ed ho quindi dovuto prolungare le pose per molto tempo (fino a 48 ore) e senza uso di schermo che avrebbe indebolito la sorgente luminosa. Perchè non sorgano dubbî sui risultati ottenuti, faccio espressamente osservare che la mancanza di un filtro di luce atto a trattenere le radiazioni ultraviolette degli spettri di ordine

(1) Angeli, Alessandri e Mancini, questi Rendiconti (1911), vol XX, 1° sem., pag. 546.

(2) Annalen 382 (1911), pag. 88.

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

(4) Questi Rendiconti vol. XX sem. 1°, pag. 819 (1911).

(5) A dire il vero, esistono nella rappresentazione grafica che C. P. Smyth ha dato del secondo spettro dell'idrogeno (Trans. Roy. Soc. Edinb. 32, III, pag. 415-460), delle linee di rifrangibilità inferiore a quella della linea C, ma poichè è faticosissimo calcolarle, essendo

superiore, non portava, nel mio caso, alcun danno. Infatti, poichè alla regione che va da 6965 Å a 6563 Å, che è la parte da me studiata, corrisponde nello spettro del II ordine (il solo che può praticamente influire sul primo) l'altra limitata dalle lunghezze d'onda $\frac{\lambda}{2}$ cioè da 3482,5 a 3281,5; e poichè, d'altra parte, come risulta dalla tabella III riportata più avanti, in questa regione cade, almeno secondo le mie osservazioni, la sola linea 3295,49 dell'idrogeno, si ha che su *una sola linea* potrà esistere dubbio.

Quanto al decidere se tali linee appartengano all'idrogeno, mi riferisco a quanto è stato detto a proposito delle nuove linee nello spettro dell'idrogeno e riportate nella Nota citata in principio: si tratta di righe deboli, facili perciò a sfuggire ad una osservazione meno che accurata; aggiungerò di più che il Geissler usato per queste ricerche forniva nelle altre regioni uno spettro identico a quello descritto nella Nota menzionata.

Nella tabella I sono esposti i risultati delle misure eseguite sulle lastre col comparatore Fuess che dà 0.001 mm.; per linee di riferimento ho assunto quelle già studiate e quindi quelle determinate da Watson; questo vale per tutte le misure riportate in questa Nota.

TABELLA I.

λ	INDICAZIONI	i	λ	INDICAZIONI	i
6962,82	Non osservata precedentemente	0	6675,11	Non osservata precedentemente	0
6940,69	Id. id.	0	6647,19	Id. id.	0
6936,04	Id. id.	0	6643,31	Id. id.	0
6909,76	Id. id.	0	6636,48	Id. id.	1
6903,47	Id. id.	0	6633,47	Id. id.	0
6900,19	Id. id.	0	6624,84	Id. id.	1
6877,52	Id. id.	0	6623,88	Id. id.	1
6874,73	Id. id.	1	6622,82	Id. id.	1
6840,52	Id. id.	0	6620,77	Id. id.	0
6820,38	Id. id.	0	6619,24	Id. id.	0
6817,74	Id. id.	1	6617,49	Id. id.	0
6806,20	Id. id.	0	6604,57	Id. id.	1
6792,65	Id. id.	0	6600,77	Id. id.	0
6790,30	Id. id.	1	6597,58	Id. id.	0
6755,82	Id. id.	0	6595,83	Id. id.	0
6742,54	Id. id.	0	6590,90 (1)	Id. id.	1
6716,90	Id. id.	0	6585,58	Id. id.	0
6706,81	Id. id.	0	6579,73	Id. id.	0
6701,73	Id. id.	1	6572,08	Id. id.	1
6698,94	Id. id.	0	6570,11	Id. id.	1
6696,86	Id. id.	1	6566,92	Id. id.	0
6694,78	Id. id.	0	6563,05	H α	15
6677,41	Id. id.	0			

(1) Questa linea è quella che probabilmente corrisponde alla 3295,49 dello spettro del II ordine.

di esse date le frequenze in pollici inglesi, nessuno degli autori successivi ha mai calcolato le righe di Smyth nè, quindi, ha tenuto conto di esse: debbo perciò limitarmi anch'io a un puro cenno di tale lavoro.

La tabella II dà le nuove osservazioni fatte nel rosso aranciato: come risulterà da essa, anche qui ho potuto riscontrare, oltre le linee trovate da Watson anche altre linee non segnalate dai precedenti osservatori.

TABELLA II.

λ	INDICAZIONI	i	λ	INDICAZIONI	i
6563,05	H_{α}	15	6356,83	Non osservata precedentemente .	0d
6553,83	Non osservata precedentemente .	1	6351,53	Id. id.	1
6550,82	Id. id.	1	6340,75		4
6546,40	Id. id.	0	6337,04	Id. id.	0
6540,77	Id. id.	1	6335,53	Osservata dal solo Watson . .	0
6532,68	Id. id.	1	6327,70	Id. id.	3
6527,63	Osservata dal solo Watson . .	2	6329,84	Id. id.	4
6522,99	Non osservata precedentemente .	0	6327,23		7
6521,08	Id. id.	0	6323,98	Non osservata precedentemente .	1
6517,99	Osservata dal solo Watson . .	2	6320,64	Osservata dal solo Watson . .	1
6512,29	Non osservata precedentemente .	0	6318,44	Non osservata precedentemente .	0
6509,86	Id. id.	0	6303,65	Osservata dal solo Watson . .	1
6502,37	Id. id.	0	6302,46	Id. id.	2
6500,12	Id. id.	0	6299,60		6
6498,10	Id. id.	0	6296,87	Non osservata precedentemente .	1
6495,92	Id. id.	0	6289,93	Id. id.	1
6487,99	Id. id.	0	6285,56		4
6475,70	Osservata dal solo Watson . .	1	6283,05	Id. id.	1
6473,92	Id. id.	1	6280,15	Id. id.	1
6468,70	Non osservata precedentemente .	0	6277,30	Osservata dal solo Watson . .	2
6465,54	Id. id.	0	6275,10		4
6456,24	Id. id.	1	6271,55		2
6452,37	Non osservata precedentemente .	1	6268,20	Id. id.	1
6448,70	Id. id.	0	6265,56	Non osservata precedentemente .	0
6445,99	Id. id.	0	6257,40	Id. id.	0
6444,61	Id. id.	0	6249,42	Osservata dal solo Watson . .	1
6441,83	Osservata dal solo Watson . .	3	6246,96	Non osservata precedentemente .	1
6438,10	Id. id.	2	6240,42	Osservata dal solo Watson . .	0
6435,02	Id. id.	2	6238,57		7
6433,80	Id. id.	1	6236,03	Id. id.	2
6431,56	Non osservata precedentemente .	0	6233,22		2
6429,57	Osservata dal solo Watson . .	1	6230,48		3
6428,36		4	6227,60	Non osservata precedentemente .	0
6425,80	Non osservata precedentemente .	0	6225,02		9
6422,03	Id. id.	0	6221,99	Osservata dal solo Watson . .	3
6418,36		1	6210,05	Non osservata precedentemente .	0
6412,09	Watson 6412,96?	1	6207,37	Id. id.	1
6405,96	Non osservata precedentemente .	1	6201,38		3
6404,53	Id. id.	1	6199,58		6
6399,71		4	6198,11	Osservata dal solo Watson . .	0
6397,42	Id. id.	1	6197,32		4
6391,35	Id. id.	1	6193,68	Non osservata precedentemente .	0
6388,13	Id. id.	1	6183,19		6
6383,20	Osservata dal solo Watson . .	2	6179,42	Id. id.	0
6380,30		3	6176,40		2
6377,59	Id. id.	1	6175,14	Osservata dal solo Watson . .	2
6372,41	Id. id.	1	6174,28		5
6370,30	Non osservata precedentemente .	1	6169,85		2
6365,07	Osservata dal solo Watson . .	2	6167,92		1
6362,67		3	6164,41		1

λ	INDICAZIONI	i	λ	INDICAZIONI	i
6161,81		4	6098,45		2
6159,82		3	6096,21		6
6155,86		3	6094,03	Osservata solo da Hasselberg (1)	2
6153,48		1	6091,16		6
6151,83		1	6084,79	Id. id. (1)	1
6148,55	Non osservata precedentemente .	0	6080,03		8
6146,30	Osservata solo da Hasselberg (1)	2	6079,28		1
6144,29		1	6074,66		2
6143,30		1	6072,33	Non osservata precedentemente .	0
6139,72		1	6070,21		8
6135,56		10	6067,96		6
6132,06	Osservata dal solo Watson . .	0	6063,54		5
6127,53		6	6056,28		2
6124,80	Non osservata precedentemente .	0	6053,49	Osservata dal solo Watson . .	1
6122,01		9	6052,58		3
6119,50	Osservata solo da Hasselberg (1)	2	6048,10		2
6113,05	Id. id. (1)	1	6045,80		1
6108,19		1	6044,16	Watson 6044,80?	1
6100,75	Non osservata precedentemente .	1	6041,27		1
			6032,14		10

Nella tabella III riporto le misure eseguite nell'ultravioletto concernenti righe a lunghezza d'onda più piccola della $H\zeta = 3889,16$; in questa zona viene principalmente confermata una parte delle nuove linee trovate da Watson; dico una parte, perchè essendo il Geissler di vetro, già di per sè assorbiva l'estremo ultravioletto e non permetteva quindi misure di lunghezze d'onda molto piccole.

(1) Hasselberg 6146,30, 6119,32, 6112,94, 6094,00, 6084,85.

TABELLA III.

λ	INDICAZIONI	i	λ	INDICAZIONI	i
3889,16	H γ	3	3809,18	Osservata dal solo Watson . .	0
3888,00	Osservata dal solo Watson . .	1	3803,17		3
3886,42	Id. id.	1	3798,05	H δ	1
3884,32	Id. id.	1	3797,63		2
3882,19	Id. id.	1	3796,73		3
3879,73		2	3794,67	Osservata dal solo Watson . .	1
3878,79	Id. id.	1	3791,58	Id. id.	1
3878,08	Id. id.	0	3787,21	Non osservata precedentemente .	0
3877,48	Id. id.	0	3784,30	Osservata dal solo Watson . .	0
3874,95	Id. id.	0	3777,22	Id. id.	1
3874,27	Id. id.	0	3774,40	Id. id.	0
3872,54		2	3771,64		1
3871,75		3	3751,98	H χ	1
3870,98	Id. id.	1	3341,40		0
3870,09	Id. id.	1	3732,25		1
3869,33	Id. id.	1	3704,39	Non osservata precedentemente .	0
3868,20	Id. id.	0	3702,21		2
3867,29		2	3700,20	Osservata dal solo Watson . .	1
3865,62	Osservata dal solo Watson . .	0	3690,29	Id. id.	0
3864,34	Id. id.	1	3687,55	Non osservata precedentemente .	0
3863,35		2	3684,45		3
3861,69		2	3682,20		1
3860,87	Id. id.	1	3678,20	Osservata dal solo Watson . .	0
3858,89		1	3676,97	Id. id.	0
3851,41	Id. id.	1	3674,52		2
3849,45	Id. id.	1	3668,91	Non osservata precedentemente .	0
3846,28	Non osservata precedentemente .	1	3666,02	Osservata dal solo Watson . .	1
3836,59		1	3665,26	Id. id.	0
3833,22	Id. id.	0	3664,24	Id. id.	2
3824,92	Id. id.	0	3658,75	Non osservata precedentemente .	1
3822,95	Id. id.	0	3652,58	Osservata dal solo Watson . .	0
3819,56	Id. id.	0	3633,40	Osservata dal solo Ames . . .	1
3816,17	Id. id.	0		(3633,5)	
3812,90	Osservata dal solo Watson . .	1	3617,97	Non osservata precedentemente .	1
			3295,49		1

Nella tabella IV riunisco infine le piccole parti dello spettro nelle quali non si poterono allora eseguire misure esatte, rese invece possibili dalle nuove osservazioni.

TABELLA IV.

λ	INDICAZIONI	i	λ	INDICAZIONI	i
			4662,94		5
			4661,55		2d
4807,49	Vista dal solo Watson	1	4660,54		3
4802,14	Id. id.	0	4658,97	Vista soltanto da Watson	0
4797,90		5	4658,02	Id. id.	1
4794,11		2	4654,16	Id. id.	2
4791,02		2	4653,18		4
4789,58		1	4650,60	Id. id.	1
4786,23		1	4649,51	Id. id.	1
4785,03		1	4648,74	Id. id.	1
4782,82	Vista dal solo Hasselberg	0	4645,48		2
4781,12		2	4643,05	Non osservata precedentemente .	1
4777,59		2	4640,21	Id. id.	1
4774,55	Id. id.	0	4637,85	Id. id.	0
4770,94		1	4634,77		3
4768,35	Vista soltanto da Watson	0	4634,20		10
4767,43	Id. id.	1			
4763,96		3		<i>Linee da 4285,89 a 4253,48</i>	
			4285,89	Non osservata precedentemente .	0
			4283,50	Id. id.	0d
4673,26	<i>Linee da 4673,26 a 4634,20</i>	0	4279,53	Vista soltanto da Watson	0
4671,46		5	4259,81	Non osservata precedentemente .	0
4670,79	Vista soltanto da Watson	1	4257,87	Id. id.	0
4670,14	Id. id.	2	4253,48	Vista soltanto da Watson	1
4669,39	Id. id.	0			
4667,90		0			
4667,23	Id. id.	1			
4665,73		2			

Riassumendo, le mie nuove osservazioni conducono ai seguenti risultati:

1. Viene rivelata l'esistenza di nuove linee dell'idrogeno aventi lunghezza d'onda superiore a quella della H_{α} .
2. Vengono completate le zone dello spettro per le quali le misure riportate nella Nota precedente erano incomplete.
3. Anche in queste regioni vengono misurate linee sfuggite agli osservatori anteriori.

AGGIUNTA.

La presente Nota era già stata inviata alle stampe quando ho potuto prender visione di una Nota del sig. F. Croze pubblicata sui Comptes Rendus de l'Academie des Sciences (1) e riguardante il secondo spettro dell'idrogeno nel rosso estremo. Benchè qualcuna delle linee trovate dal detto sig. Croze

(1) Fascicolo del 6 giugno 1911, pag. 1574.

possa rientrare in quelle che ho riportato nella tabella I di questa Nota, pure i suoi risultati sono talmente diversi dai miei, sia qualitativamente, che quantitativamente, che si rende necessaria qualche osservazione. Mi limiterò a considerare detti risultati dal solo punto di vista qualitativo, poichè quantitativamente essi dipendono sia, dall'esattezza degli strumenti usati per ciò che concerne la misura delle lunghezze d'onda, sia, però entro limiti assai ristretti, da più o meno felici condizioni sperimentali per ciò che riguarda il numero delle linee presenti in una data zona dello spettro; nelle considerazioni che seguono, non mi riferisco quindi alle fotografie da me ottenute collo spettrografo a reticolo, ma a quelle eseguite con lo spettrografo Krüss a tre prismi, con una posa di circa quattro ore; questo fo allo scopo di rilevare le differenze sostanziali che si osservano tra i risultati del Croze e i miei. Nelle fotografie ultimamente menzionate si osserva che le righe aventi lunghezza d'onda superiore alla H_{α} si estendono *al massimo* fino a 7065 Å; al di là di questo limite la lastra non segnala *nessuna riga*, sebbene io abbia usato lastre Wratten e Wainwright sensibili fino ad 8000 Å; il sig. Croze trova invece righe fino a 8027 Å.

Ciò sarebbe, o potrebbe sembrare ancora possibile, ove le linee riportate dal Croze non fossero affette da intensità assai elevate: delle 72 linee da lui trovate non ce n'è una di intensità inferiore a 3; 23 possiedono l'intensità 5, e 32 sono d'intensità varianti fra 6 e 10. Ora io rammento, che prima del mio studio sullo spettro dell'idrogeno, molti altri ne sono stati fatti: Hasselberg, Dufour, Ames, Frost, ecc. hanno tutti fatto osservazioni su tale spettro: Watson, che è stato l'ultimo, ha cercato di fare fotografie al reticolo con lastre sensibili fino ad 8000 Å per scoprire linee dell'idrogeno nel rosso estremo (¹); orbene, egli non vi è riuscito, e dei precedenti autori nessuno parla di tali linee. È bene a questo punto notare che con le intensità da cui sono affette, le righe del Croze *devono essere visibilissime anche alla semplice osservazione oculare*; infatti p. es. le due linee dell'elio $\lambda = 7065,5$, $\lambda = 6678,4$ (Runge e Paschen (²)) che cadono nella zona di spettro in discorso hanno le intensità 6 e 5, eppure appaiono assai brillanti. Non è neanche quindi da supporre che tali linee sfuggano all'osservazione fatta con lo spettrografo a reticolo; noterò infine che quasi tutti i citati autori hanno ottenuto il secondo spettro dell'idrogeno abbastanza brillante e completo.

È bensì vero che io nella tabella I di questa Nota riporto linee da me trovate al disopra della H_{α} , ma, ripeto, tali linee hanno intensità ≤ 1 , e impressionano la lastra con pose assai lunghe; è quindi spiegabile come siano sfuggite agli altri osservatori; dirò di più che se non avessi eseguito

(¹) Proc. Roy. Soc. London, vol. 82, serie A, pag. 192 (1909).

(²) Kayser, Handb. der Spectrosc, vol. V, pag. 519.

fotografie preliminari con lo spettrografo a prismi, non avrei pensato di ottenerle con quello a reticolo.

Dopo queste considerazioni non restano che due ipotesi da avanzare: 1) le righe del Croze sono dovute a impurezze; 2) esse linee dipendono da particolari condizioni sperimentali.

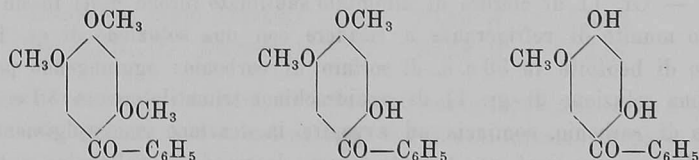
Nella 1^a ipotesi è difficile dire di qual genere sia l'impurezza; se invece è vera la 2^a, si può osservare che risulta dalla Nota del Croze che questi ha usato un capillare largo 3 mm.; è questa l'unica condizione sperimentale che, a quanto emerge da detta Nota, sia diversa da quella degli osservatori precedenti. Che tale circostanza possa da sola far ottenere risultati molto diversi è pochissimo probabile; tuttavia, siccome in tal caso sarebbe molto interessante vedere quali cambiamenti si possono avere nello spettro dell'idrogeno semplicemente mutando la larghezza del capillare, mi propongo di fare tra breve qualche esperienza in proposito.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone* (1). Nota VI di G. BARGELLINI e ERMANNO MARTEGIANI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Argomento del nostro lavoro è la continuazione di una serie di ricerche sintetiche da qualche tempo incominciate in questo laboratorio per avere una più esatta conoscenza dei derivati dell'ossiidrochinone, specialmente quelli riferibili a tipi di sostanze organiche che più spesso si trovano in natura. Descriveremo in questa Nota i prodotti che abbiamo ottenuti per condensazione del cloruro dell'acido benzoico, del cloruro dell'acido anisico e del cloruro dell'acido fenilacetico coll'etere trimetilico dell'ossi-drochinone in presenza di cloruro di alluminio sublimato.

Nel primo caso si forma un etere trimetilico di un triossi-benzofenone e contemporaneamente un etere dimetilico dello stesso triossibenzofenone: da queste due sostanze per saponificazione con H Br (d = 1,47) in soluzione acetica col metodo proposto da Störmer (2) abbiamo potuto ottenere un etere monometilico del medesimo triossi-benzofenone.

A queste tre sostanze (rispettivamente isomere della metilidro-cotoina, della idro-cotoina e della cotoina che si ritrovano nelle cortecce di Coto) crediamo giusto attribuire le formule seguenti:



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Störmer, B., 41, 321 (1908).