

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

Con questo dato, a completamento degli altri, si può stabilire che il costituente principale della parte più volatile dell'essenza è il *pinene levogiro*. Il nitroso-cloruro dalla seconda frazione si comporta in modo perfettamente analogo.

Il nitroso-cloruro delle ultime due frazioni si decompone rapidamente, colorandosi in rosso-bruno, ed allora esala un odore che è identico a quello che si produce nella scomposizione del nitroso-cloruro del β -Fellandrene (¹).

Facendo agire il cloruro di nitrosile sulle ultime frazioni (3^a e 4^a) col metodo sopra ricordato, per il fellandrene, ottenemmo da cmc. 30 di essenza circa 2 1/2 grammi di questo nitroso cloruro. Decomposto con acido acetico, si trasforma in olio, parzialmente combinabile con bisolfito di sodio. Dal composto che dà con questo, per decomposizione con carbonato sodico, si ottenne circa 1/2 grammo di una sostanza oleosa, che sia dall'odore, sia dal punto di fusione del Semicarbazone che essa è capace di dare (pf. 198°) e da quello dell'aldazina (pf. 112°) riconoscemmo per la aldeide Δ 1-5 diidrocuminica, che ci dimostra, colla sua formazione, la presenza del β -fellandrene (²).

Resta così stabilito che i terpeni che costituiscono l'essenza da noi così studiata, sono: l-pinene, in prevalenza, e β . fellandrene.

Chimica. — *Ricerche sui seleniti asimmetrici*. Nota di L. MARINO e V. SQUINTANI, presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Contributo alla conoscenza dello spettro a bande del tetrafluoruro di silicio* (³). Nota di C. PORLEZZA, presentata dal Socio R. NASINI.

Lo spettro a bande del tetrafluoruro di silicio è conosciuto da parecchio tempo. Già nel 1873 Salet (⁴) dava una riproduzione grafica approssimata di esso; in seguito, altri osservatori, quali Chautard, Cotton, ecc., ebbero ad eseguire, per scopi diversi, delle ricerche su tale spettro, ma usarono sempre delle piccole dispersioni e non fornirono misure esatte. Meritano invece men-

(¹) Accad. Lincei, l. c.

(²) Acc. Lincei. Vol. XX, serie 5^a, 2° sem. fasc. 7°, pag. 325.

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

(⁴) Annales de Chim. et Phys., 1873, ser. IV, vol. XXVIII, pag. 85.

zione i lavori di A. Dufour ⁽¹⁾ il quale, studiando con uno spettrografo a reticolo lo spettro del tetrafluoruro di silicio dal punto di vista del fenomeno di Zeeman, dà le lunghezze d'onda, con l'esattezza in oggi richiesta, delle linee più intense appartenenti alle bande; egli limita però il suo studio alla regione tra $\lambda = 458$ e $\lambda = 412$.

Avendo avuto modo, in occasione di altri studi che prossimamente verranno pubblicati, di ottenere uno spettro a bande di Si Fl_4 molto puro, ho creduto non inopportuno estendere a tutto lo spettro le misure, in modo che questo venga ad essere meglio conosciuto; ciò ha anche una certa importanza rispetto agli spettri (pure a bande) degli altri composti alogenati del silicio.

Per ottenere uno spettro puro di Si Fl_4 ho dovuto ricorrere ad un dispositivo speciale ⁽²⁾ per il quale il gas veniva prodotto nell'apparecchio stesso (cui era unito un tubo di Geissler a elettrodi di platino) col metodo classico dell'acido solforico e fluoruro di calcio in presenza di silice. Lo spettrografo a reticolo che servì per questo studio è quello stesso usato per lo spettro dell'idrogeno ⁽³⁾; le misure, fatte con un comparatore che dà $\frac{1}{1000}$ di mm., possono essere affette da un errore massimo di $0,05 \text{ \AA}$; le misure stesse sono state ottenute per confronto con quelle delle linee dell'elio date da Everheim ⁽⁴⁾ e che alla loro volta sono riferite al nuovo valore internazionale della linea rossa del cadmio. Riporto qui la lunghezza d'onda delle linee di cui ho usufruito:

5015,683

4921,934

4713,154

4471,493

Nella tabella che segue sono elencate: nella 1^a colonna le lunghezze d'onda approssimative dedotte dalla rappresentazione grafica di Salet; nella 2^a quelle date da Dufour insieme alle intensità e alle denominazioni da questi attribuite alle bande; nella 3^a le mie: tutti i dati sono espressi in unità Angstrom.

⁽¹⁾ Comptes Rendus, 146, I, pag. 810 (1908); Phys. Zeit., vol. 10, pag. 235

⁽²⁾ Questo verrà descritto in altra Nota.

⁽³⁾ Rend. Accad. Lincei, 1911, I, pag. 821.

⁽⁴⁾ Kayser, Handb. der Spectrosc., vol. V, p. 520.

SALET	DUFOUR		Notazioni secondo Dufour	PORLEZZA		
	λ	i		λ	i	
5450-5400				5475.61	3	
				5457.15	3	
				5439.56	2	
5210-5170				5405.86	2	
				5198.52	3	
				5185.54	3	
5000				5182.59	3	
494				4932.94	2	
487						
			X	4616.57	0	
			Z	4609.61	1	
			Y	4605.25	0	
	4575.21	0.5	X	4575.18	1	
	4569.53	1		Z	4569.45	2
	4565.05	0.5		Y	4564.98	1
4540-4530	4535.99	2	X	4535.91	2	
	4531.70	3		Z	4531.62	3
4520-4500	4526.50	1		Y	4526.45	2
	4498.66	6	X	4498.64	4	
	4495.83	8		Z	4495.82	5
	4489.71	3		4492.71	1	
4490-4460				Y	4489.75	4
					4485.56	1
					4482.71	1
	4463.27	7	X	4463.41	4	
	4462.05	10		Z	4462.06	6
4450-4430					4456.24	3
	4454.61	4		Y	4454.55	5
					4450.20	1
					4445.23	1
				4442.29	1	

SALET	DUFOUR		Notazioni	PORIEZZA	
λ	λ	i	secondo Dufour	λ	i
4420-4390	4430.35	13	Z	4429.98 ⁽¹⁾	9
	4429.90	10	X		
	4420.99	5	Y		
	4400.63	20	Z		
	4398.38	15	X		
4370-4360	4388.6	6	Y	4388.64	4
				4387.11	3
	4368.34	18	X	4368.50	15
	4365.40	3		4365.58	3
	4353.91	1		4353.92	3
	4338.17	4		4338.71	3
	4333.96	5		4334.39	4
	4329.44	3		4329.73	2
	4304.21	6		4304.21	3
	4301.29	4		4301.31	3
	4298.85	1		4298.79	3
	4295.71	2		4295.84	2
				4283.35	1
	4271.55	5		4271.59	3
	4270.19	3		4270.45	3
			4265.06	2	
			4263.47	2	
			4256.91	1	
			4254.65	1	
	4240.81	4		4240.92	4
				4234.28	1
				4233.02	1
				4215.39	1
4115-4100 (?)				3905.25	2
4030-4020 (?)				3882.99	3
				3870.75	1

(¹) Anche nelle fotografie fatte nel II ordine del reticolo questa linea appare unica.

Riguardo alle tre nuove righe $\lambda = 4616.57$, $\lambda = 4609.61$, $\lambda = 4605.25$ da me indicate nella suesposta tabella e contrassegnate colle notazioni di Dufour, debbo osservare che esse ubbidiscono alla legge di composizione delle bande dello spettro in studio, indicata da Dufour stesso. Infatti, per la zona azzurra dello spettro da lui esaminata, egli, dopo aver trovato che le frequenze corrispondenti alle bande stesse seguono la formola semplice di Deslandres:

$$N = A - (Bm + C)^2$$

(dove aumentando m diminuisce l'intensità), riscontra che le bande stesse si lasciano raggruppare nel seguente modo:

$$\text{Banda X } N = 24577.7 - (1.848 m + 41.072)^2 \quad (m = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6)$$

$$, \quad \text{Y } N = 25481.7 - (1.576 m + 51.92)^2 \quad (m = 0, 1, 2, 3, 4, 5)$$

$$, \quad \text{Z } N = 24177.1 - (1.953 m + 38.12)^2 \quad (m = 0, 1, 2, 3, 4, 5)$$

Orbene, se in queste formole si aumenta la variabilità di m fino a 7 per la banda X e fino a 6 per le altre due, si ottengono appunto, con sufficiente approssimazione, le frequenze corrispondenti alle tre righe suddette; per confronto riporto qui le lunghezze d'onda osservate e calcolate colle suddette formole:

λ osservate	λ calcolate	Differenze
4616.57	4616.62	— 0.05
4609.61	4609.71	— 0.1
4605.25	4605.17	+ 0.08

La concordanza è, come si vede, soddisfacente o almeno è dello stesso ordine di quella con la quale le lunghezze d'onda date da Dufour verificano le formole soprascritte.

Quanto è stato esposto in questa breve Nota, si riferisce allo spettro del tetrafluoruro di silicio indecomposto, il quale viene ottenuto non interponendo condensatore nel circuito. Aumentando però, con l'aggiunta di condensatori, l'intensità della scarica, si osserva un indebolimento abbastanza forte dello spettro a bande, mentre compare un brillante spettro a righe, delle quali parte spettano al silicio e parte al fluoro. Ricerche da me intraprese per lo studio di tale spettro, mi hanno portato a nuove osservazioni sugli spettri del fluoro e del silicio, i risultati delle quali verranno riassunti in una Nota di prossima pubblicazione.

Chimica. — *Lo spettro a righe dell'azoto in tubo di Geissler.*
Nota di C. PORLEZZA presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.