

RE
A T T I
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVII.
1920

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1920

Fisica. — *Sui centri di assorbimento delle soluzioni colorate* (1). Nota del dott. EMILIO ADINOLFI, pres. dal Corrisp. M. CANTONE (2).

I dati sperimentali sugli spettri di assorbimento, per quanto numerosi, sono sempre affetti da incertezze dipendenti dalle difficoltà che s'incontrano nell'individuare i centri delle bande: e a tali spettri non spetta compito meno importante che non a quelli di emissione, per le relazioni che possono dedursi fra essi e la costituzione chimica delle sostanze.

Il metodo generalmente adottato per lo studio spettrografico dell'assorbimento delle soluzioni, che consiste nel raccogliere sulla stessa lastra fotografica una successione di spettri corrispondenti a spessori diversi della soluzione o a concentrazioni variabili della sostanza assorbente, presenta l'inconveniente della discontinuità nelle curve di assorbimento. Per tale ragione, non sempre si presta per individuare centri di debole eccitazione, in quanto che questi per piccole concentrazioni scompaiono e con forti concentrazioni si confondono con i centri vicini. Da questo punto di vista è da preferirsi il metodo di Gladstone; ma un mezzo, in alcuni casi meglio rispondente allo scopo, che dà curve continue di assorbimento, mi è parso quello che si effettua facendo passare la luce, prima della incidenza sulla fenditura dello spettrografo, attraverso concentrazioni della sostanza in soluzione regolarmente decrescenti per diffusione. L'esperienza si realizza adoperando un comune tubo da saggio (3) che funziona anche da lente. La soluzione si fa arrivare al fondo del tubo contenente il solvente, mediante un imbuto capillare.

Dopo che si è disposto il recipiente così preparato, con la superficie di separazione fra il solvente e la soluzione in direzione normale alla fenditura, si nota nel campo dello spettrografo, prima che la diffusione abbia inizio, un netto distacco fra la parte dello spettro assorbito e quella corrispondente al solo solvente. Con l'iniziarsi della diffusione, spuntano i centri di assorbimento successivamente in dipendenza della loro intensità e si distribuiscono secondo una curva che è funzione della lunghezza d'onda, della intensità di assorbimento e del gradiente di concentrazione. Intanto, per il modo stesso col quale il fenomeno della diffusione procede, le ordinate delle curve dei centri variano con continuità. Il pregio del metodo consiste nel poter scegliere un opportuno gradiente di concentrazione per aver tutti i massimi di

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. università di Napoli.

(2) Pervenuta all'Accademia il 20 giugno 1920.

(3) Con il recipiente cilindrico, mentre si hanno immagini distinte per i piani orizzontali corrispondenti alle diverse densità, si raccoglie nella linea focale tutta l'energia luminosa trasmessa dalla soluzione; lo si è perciò preferito alle sottili vaschette.

assorbimento dati dalla soluzione con una sola fotografia, tenendo presente che la legge che regola la variazione della concentrazione da strato a strato in questo studio, avente di mira di individuare la posizione dei massimi di assorbimento e la corrispondente intensità relativa, costituisce un fattore secondario.

* * *

Le soluzioni prese in esame sono state quelle dei permanganati di potassio e di calcio. Nei numerosi lavori eseguiti sull'assorbimento dei permanganati si rilevano discordanze nei riguardi del numero delle bande, della posizione del massimo, della influenza della dissociazione. Misure fotometriche sono state eseguite da Lecoq, Vierodt, Pulfrich, Stöckl e altri (¹); ciò malgrado, la posizione delle prime bande in ispecie (computate a partire dalle lunghezze d'onda maggiori) non è accertata. Le differenze fra le diverse misure sono dell'ordine di grandezza di 50 U. A.

Le fotografie sono state eseguite con lastre pancromatiche della casa Wratten e Wainwright, sensibilizzate sino a 750 $\mu\mu$. Dall'esame di una lunga serie di negative ottenute con diverse concentrazioni iniziali, ho potuto rilevare quanto segue:

1°) gli spettri di assorbimento dei permanganati di K e di Ca presentano otto centri di assorbimento;

2°) il terzo centro, la cui lunghezza d'onda è di 5255 U. A., ha la intensità massima;

3°) fra gli spettri di assorbimento dei due permanganati si riscontra, nei limiti delle misure eseguite, perfetta identità, e nella posizione e numero dei centri, e nella posizione del massimo.

Della prima serie di fotografie, che qui si presentano, le prime due si riferiscono a soluzione di $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$, le altre due a soluzione di KMnO_4 , con concentrazione iniziale dell'1 % (²).

Nella tabella seguente sono riportate le misure da me eseguite e quelle del Formánek, Lecoq, Bremer, Pulfrich, Christiansen.

	Adinolfi	Formánek	Lecoq	Bremer	Pulfrich	Christiansen
1	5710	5710	5703	5749	5705	567
2	5475	5473	5465	5509	4771	546
3	5255	5226	5245	5240	5250	523
4	5055	5054	5045	5048	5054	504
5	4875	4870	4861	4864	4911	
6	4695	4707	4694	4694		
7	4540	4540	4543	4543		
8	4390	4395				

(¹) Kaiser, in: Handbuch der Spectroscopie, vol. III, pag. 415.

(²) Nella riproduzione litografica le fotografie hanno perduto in nettezza.

Le bande classificate in ordine alle loro intensità si succedono nel modo seguente: 5255, 5055, 5475, 4870, 5710, 4695, 4540, 4390. La seconda serie di fotografie mette in rilievo la scomparsa dei centri più deboli con il diminuire della concentrazione. Alla concentrazione del 0.25 % la banda 4390 manca (fotografie 1 e 2); con soluzioni all' 1 % scompare il 7° centro che è ancora visibile alla concentrazione del 2 ‰ (fot. 3 e 4).

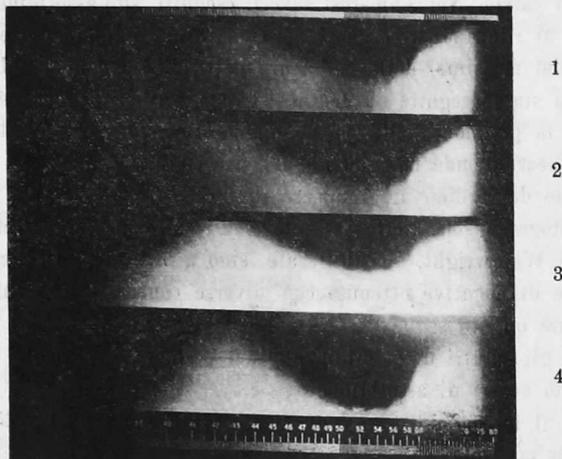


FIG. 1.

Degno di rilievo è il fatto che tra le frequenze degli otto centri di assorbimento vi è una differenza costante; sì che la serie di bande dei due permanganati esaminati può essere rappresentata dalla relazione

$$\nu = \nu_m \pm kn,$$

dove ν_m rappresenta la frequenza del massimo dei centri, k è una costante uguale a 753, n la serie dei numeri interi da -2 a $+5$. Tale relazione, che è la forma più semplice della funzione generale $\Delta\nu = f(n)$ che lega le differenze di frequenze ai numeri di ordine di una serie spettrale, collega lo spettro di assorbimento dei permanganati con altri di serie organiche (studiati da Baly, Hartley, Cobletz, V. Henry ecc.), e con quelli di fluorescenza de' sali di uranile studiati dal Cantone. Una formula dello stesso tipo danno Baly e Garrett⁽¹⁾ per gli spettri di assorbimento dell'anidride solforosa e dell'idrogeno solforato.

La formola indicata trova riscontro anche nelle considerazioni del

(¹) Phil. Mag. 1915, vol. 31, pag. 861.

Deslandres ⁽¹⁾ sulla costituzione dell'atomo e sulla proprietà degli spettri di bande, poichè egli comprende tutte le serie in una formola generale da cui deriva quella di emissione del tipo $\nu = B \pm kn^2$ e quelle di assorbimento con termini al primo grado. L'annesso specchietto riporta i risultati numerici delle misure direttamente eseguite per le lunghezze d'onda e quelli dedotti dalla già espressa relazione: $\nu = 19030 \pm 753 n$.

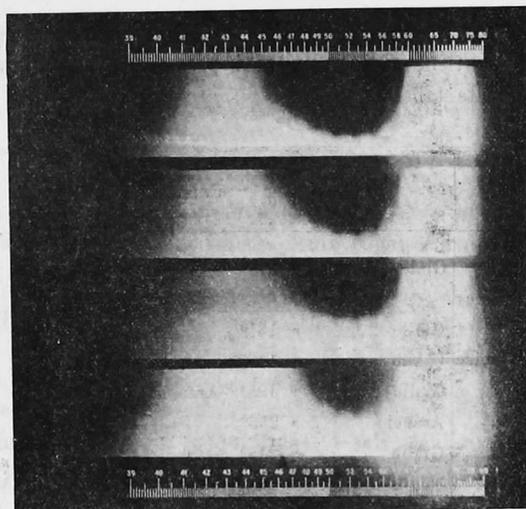


FIG. 2.

λ misurate	5710	5475	5255	5055	4875	4695	4540	4390
λ calcolate	5706	5472	5255	5055	4871	4699	4538	4388
differenze	+ 4	+ 3	+ 4	- 4	+ 2	+ 2

Dal confronto fra le due serie di valori emerge che le differenze rientrano nei limiti degli errori di osservazione, sì che si può concludere che tali risultati rientrano nell'ordine delle deduzioni teoriche del Deslandres.

⁽¹⁾ Comptes Rendus, tom. 168, maggio 1919, pag. 861; id. id. id., giugno 1919, pag. 1179; id. id. id., 169, ottobre 1919, pag. 593; id. id. id., 169, novembre 1919, pag. 743.