

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.
1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1922

nei casi su indicati si produce un fenomeno analogo a quanto si nota in altre località a basse altitudini, e cioè una discesa lenta degli strati più densi dell'atmosfera che si riscaldano man mano che si avvicinano al suolo. Si ha un richiamo di aria dagli strati soprastanti aventi ancora quasi la temperatura della fine del giorno, i quali man mano che discendono si riscaldano per compressione adiabatica e perchè debbono avere ceduto, nel periodo di raffreddamento in contatto col suolo, parte del loro contenuto di vapore d'acqua. Ed è anche per l'intervento di questo fenomeno di condensazione che noi possiamo spiegare il maggiore riscaldamento. E l'effetto è maggiore nel colmo della notte poichè, come è noto, allora la corrente discendente raggiunge il suo massimo. Negli altri casi il fenomeno avviene con venti forti e la variazione della pressione a Catania è allora in dipendenza della pressione dell'Etna, poichè le relative variazioni stanno nel rapporto dei corrispondenti valori della pressione.

In tali condizioni, per una maggiore differenza di temperatura tra la parte interna della Sicilia e il versante orientale si produce un forte richiamo di aria che può provocare aumento di temperatura all'Osservatorio dell'Etna, mentre a Catania può anche non avvenire tale aumento termico, perchè per la conformazione del declivio del monte le correnti discendenti vanno gradatamente a toccare una pianura ove liberamente possono espandersi.

Chimica. — Spettro di bande nello spettro d'arco del silicio ⁽¹⁾. Nota di C. PORLEZZA, presentata dal Socio R. NASINI.

Avendo eseguito diverse analisi spettrografiche di materiali silicei, ho avuto occasione di notare, negli spettrogrammi ottenuti, delle bande che si estendevano in una gran parte della regione ultravioletta; tali bande non figurano in alcuno degli spettri d'arco descritti nei trattati, ma dal fatto che le bande stesse erano più intense e più numerose negli spettrogrammi ottenuti coi materiali più ricchi in silice, potei dedurre che questa fosse la causa della comparsa del nuovo spettro, e ciò mi fu confermato dalle esperienze fatte con silice pura.

Le mie osservazioni hanno portato a risultati notevolmente diversi da quelli che si trovano nei trattati di spettroscopia ⁽²⁾, e quindi ho pensato di farle conoscere, poichè esse possono offrire interesse, sia per la migliore conoscenza degli spettri di bande e delle relazioni che legano fra loro tanto le bande di uno stesso spettro, quanto quelle di elementi diversi, sia per l'analisi spettrografica fatta a mezzo di spettri d'arco, come mostrerò in altra Nota.

Non è fuor di luogo rammentare qui quanto scriveva Sir William Crookes nel 1914 ⁽³⁾: « *Pochi elementi hanno avuto l'attenzione richiamata sul loro*

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

(2) H. Kayser, *Handb. der Spectroscopie*, VI, pp. 488-491.

(3) *Proc. Roy. Soc. [A]*, 90 (1914), 512.

spettro come il silicio, e raramente un elemento ha mostrato così diversi risultati tra le osservazioni di diversi osservatori », e aggiungeva: « *Studiando le linee in una regione particolare dello spettro del silicio, fui sorpreso nel riscontrare che linee date dal mio spettroscopio non coincidevano pienamente con linee trovate nella stessa zona da altri osservatori, poichè alcune erano interamente assenti, mentre la lunghezza d'onda di altre non corrispondeva nei limiti ammissibili dell'errore di osservazione. La causa di alcune di queste divergenze venne rintracciata nei campioni di silicio usati da me e da altri* ».

Ho voluto citare le parole testuali del grande scienziato recentemente scomparso, perchè le sue osservazioni, riferendosi ad oltre 11 anni di esperimenti, hanno grandissimo valore; tali osservazioni indicano che soltanto alcune delle divergenze sono imputabili ad impurezze, cosa non difficile quando, come Crookes ed altri avevano fatto, si parta da silicio elementare. D'altra parte però le osservazioni stesse mostrano che non vi è da stupirsi se nuovi risultati possano venire ottenuti in riguardo alle manifestazioni spettrali del silicio.

Non è scopo del presente lavoro occuparmi dello spettro di scintilla, che appunto Crookes ha studiato, nè dello spettro di righe, ma, come ho accennato, delle bande che compaiono insieme alle righe nello spettro d'arco del silicio; tuttavia voglio incidentalmente mettere in rilievo che sin dal 1911 io ho eseguito uno studio sullo spettro del silicio, partendo da fluoruro e cloruro di silicio in tubo di Geissler⁽¹⁾.

In tale lavoro io ho esteso le osservazioni nella regione da 6400 a 3200 unità Angström, riuscendo a controllare i risultati di precedenti osservatori, a misurare più esattamente righe già conosciute e a trovarne diverse di nuove nella regione giallo-verde dello spettro, fino ad allora pochissimo studiata. Ho avuto la soddisfazione di riscontrare che per molte righe le lunghezze d'onda trovate poi da Crookes sono assai vicine alle mie; per altre righe si nota una differenza sostanziale che è probabilmente dovuta al *modo di produzione dello spettro*, nè questo deve sorprendere data la grande molteplicità dello spettro del silicio.

Infatti Eberhard avendo studiato in 40 condizioni diverse la variazione della intensità delle righe, trovò che per molte di queste la intensità varia da 0 a 10, cioè può assumere qualunque valore ad arbitrio⁽²⁾. Senza volere qui ricorrere ad altre spiegazioni, basta questa circostanza per comprendere come alcune righe possano anche sfuggire all'osservazione, benchè fatta col metodo fotografico, sia perchè sono troppo deboli, sia perchè il tempo di

⁽¹⁾ Memorie Soc. Spettroscopisti Ital., I (2), 1912, 2; Gazz. chim. it., 42 (1912), II, 42.

⁽²⁾ Kayser, loc. cit., pag. 488.

posa non fu abbastanza lungo, sia infine per non avere usato il più opportuno mezzo di produzione dello spettro.

Ritornando allo spettro d'arco, ho già notato in principio come le osservazioni esistenti relative al silicio, siano incomplete; nello stesso tempo però vi si trovano elementi sufficienti per corroborare le mie attuali osservazioni.

Determinando infatti le lunghezze d'onda delle bande da me osservate e confrontando i miei dati e le mie fotografie con quelli che esistono nella letteratura riguardante il silicio, ho potuto rilevare:

1°) che molte delle lunghezze d'onda di tali bande sono assai vicine a quelle ottenute da De Gramont e da De Watteville⁽¹⁾ studiando lo spettro che si ottiene dalla scintilla oscillante e scoccante tra frammenti di silicio, e quello di fiamma ottenuto facendo arrivare in una fiamma a gas, dei vapori di cloruro di silicio:

2°) che di bande nello spettro d'arco del silicio dà indizio una delle fotografie (tav. XXVII, n. 4) riportate nell'Atlante di Eder e Valenta⁽²⁾, e da questi ottenute fotografando, per mezzo di uno spettrografo a quarzo, lo spettro d'arco fornito da un miscuglio di boro e silicio. Poichè lo spettro del boro, che si trova riprodotto nella stessa tavola al n. 3 non mostra traccia di bande è logico supporre, cosa che fa anche il Kayser⁽³⁾, che possano esser dovute al silicio, per quanto Eder e Valenta non ne facciano menzione nel testo, e per quanto tali bande non figurino nello spettro d'arco del silicio, fotografato con lo spettrografo a reticolo, che Eder e Valenta riportano nello stesso Atlante a tav. XIX, n. 4. Il Kayser anzi ha osservato che sulla citata fotografia si notano abbastanza evidentemente teste di banda verso 267, 255, 244 circa, e un'altra pare trovarsi tra 230 e 235;

3°) che probabilmente dello stesso spettro si tratta in una osservazione di Exner e Haschek⁽⁴⁾ che nello spettro d'arco del silicio misurano tre teste di banda a 2566, 2414,1 e 2345.

Tra queste osservazioni che mostrano analogia con i risultati delle mie esperienze, e che li corroborano, meritano di venire più dettagliatamente considerate le osservazioni di De Gramont e De Watteville.

Essi sono partiti da frammenti di silicio (ottaedri o pagliette) tra i quali facevano scoccare la scintilla oscillante; ottenevano così uno spettro di righe e di bande che essi hanno studiato per mezzo di uno spettrografo a quarzo, spettro che si manteneva inalterato anche proteggendo i frammenti dall'azione dell'aria per mezzo di un tubo a finestra di quarzo percorso da una corrente d'idrogeno secco, e dedussero che lo spettro di bande non è dovuto a un composto ossigenato del silicio. Bruciando invece un miscuglio di gas

(1) Comptes Rendus, 147 (1908), pag. 239.

(2) Atlas typischer Spektren, Wien bei Holder, 1911.

(3) Loc. cit., pag. 494.

(4) Die Spektren bei normalem Druck, Leipzig, Deuticke, 1911 e 1912.

illuminante e di aria contenente vapori di cloruro di silicio hanno ottenuto uno spettro pure contenente righe e bande.

Io ho invece utilizzato l'arco voltaico, quale mezzo di produzione dello spettro, ponendo silice purissima in una cavità praticata nel carbone inferiore, che facevo funzionare da polo positivo, usando corrente continua a 110 volt e una intensità di circa 7 ampère. Come strumento ho impiegato uno spettrografo a quarzo della ditta Hilger (gentilmente prestato dal prof. Garbasso, al quale sento il dovere di porgere qui i più vivi ringraziamenti), che dà una dispersione notevole nell'ultra-violetto. Fotografavo prima lo spettro dell'arco a carboni e poi lo spettro degli stessi carboni dopo aggiunta la silice; i risultati delle mie osservazioni indicano che le bande sono sfumate verso il rosso e sono composte di un grande numero di righe, le quali occupano gran parte della regione compresa fra 2250 e 2900 unità Angström; la banda di maggiore intensità si trova a circa 2400 Angström. Rammento qui per incidenza che le bande fornite dal tetrafluoruro di silicio, che ho precedentemente studiate, sono pure sfumate verso il rosso ⁽¹⁾.

Quanto alle misure eseguite, ho fatto le determinazioni delle lunghezze d'onda servendomi di un comparatore che dà $\frac{1}{1000}$ di mm., e deducendo le lunghezze d'onda stesse da una curva tracciata con tutta accuratezza e su grande scala, dimodochè l'errore medio delle mie misure non supera 0,2 unità Angström, cioè è dell'ordine di quello di De Gramont. Tale errore potrebbe essere anche minore, se non si trattasse di bande di cui l'inizio è sempre poco e qualche volta pochissimo nettamente individuabile, come accenno nella colonna delle osservazioni unita alla tabella seguente, nella quale, insieme ai miei, si trovano riuniti i risultati ottenuti da De Gramont e De Watteville.

Quanto alle lunghezze d'onda, le mie osservazioni non differiscono molto da quelle di De Gramont; invece si nota una differenza nel numero delle bande, e da questo punto di vista lo spettro da me osservato si verrebbe a collocare tra lo spettro di fiamma e quello ottenuto con la scarica oscillante, come si verifica per molti spettri di righe.

Aggiungerò tuttavia che le mie fotografie rivelano qualche banda in più di quelle osservate da De Gramont e De Watteville, e precisamente, oltre alla 2806,3 segnata nella tabella, due bande deboli verso 2880 e verso 2900, che per la loro piccola intensità non ho potuto misurare più esattamente.

Altro fatto da considerare è costituito dagli spostamenti di intensità delle teste di banda elencate, passando dallo spettro di fiamma a quello d'arco; ad es.: in quello la banda 2486,9 è la più intensa, mentre nello spettro d'arco lo è la 2414,0.

Per quanto poi riguarda una misurazione più esatta dello spettro descritto, mi riprometto di fare un più accurato studio con lo spettrografo a

(1) Rend. Acc. Lincei, vol. XX (5), II sem., pag. 486.

reticolo estendendo l'esame anche alle numerose righe componenti le bande stesse.

De Gramont e De Watteville				Porlezza		Osservazioni
Fiamma		Scintilla oscillante		Arco		
λ	i	λ	i	λ	i	
2216	0,25	—	—	—	—	
2237	0,50	2237	0,25	—	—	
2257	1	—	—	2256,2	0	
2277,5	0,50	—	—	—	—	
2299,0	2	2299,0	1	2298,9	1	
2321,4	1	—	—	2320,7	0	
2342,3	4	—	—	—	—	
2343,9	4	2343,9	2	2344,4	1	
2364,6	4	—	—	—	—	
2365,8	1	2365,8	1,5	2365,7	1	
2388,1	3	2388,1	1	2388,1	2	
2413,8	8	2413,8	6	2414,0	5	
2457,4	2	—	—	—	—	
2458,8	4	—	—	2458,8	0	Non ben distinto l'inizio
2482,1	3	2482,1	1,5	2482,0	0	
2486,9	10	2486,9	6	2487,0	3	
2510,1	3	—	—	—	—	
2557,5	2	—	—	—	—	
2563,9	8	2563,9	2	2563,9	4	
2581,4	3	—	—	2581,4	0	
2587,4	8	2587,4	1	2587,2	3	
2644,8	4	2644,8	0,5	2644,6	2	
2668,9	8	2668,9	0,5	2669,2	3	
2693,7	7	2693,7	0,25	2693,5	1	
2755,6	6	—	—	2755,6	0	Non ben distinto l'inizio.
2780,6	6	2780,6	3	2780,4	1	Non ben distinto l'inizio.
—	—	—	—	2806,3	1	

Concludendo in questo lavoro:

1°) viene constatato uno spettro di bande, nello spettro d'arco del silicio, prima non osservato;

2°) viene misurata la lunghezza d'onda delle teste di banda e riscontrato che tale spettro ha una analogia con quello di fiamma e di scintilla del silicio: viene però trovata qualche banda nuova in più;

3°) viene messo in evidenza che, come accade per gli spettri di righe, tale spettro si verrebbe a collocare tra lo spettro di fiamma e quello ottenuto con la scarica oscillante.