ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIX.

1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

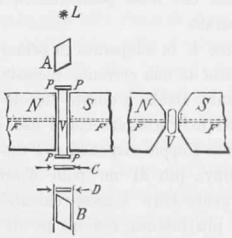
presso a poco come aveva supposto il Gerlach per l'alta valle Cairasca. È uno dei più complicati problemi stratigrafici, che il nostro Ufficio geologico concorrerà a studiare coi geologi svizzeri, contribuendo così alacremente all'esatta conoscenza della tectonica delle Alpi centrali. Per ulteriori dettagli, io mi riporto ad una mia recente pubblicazione nei Rendiconti del R. Istituto Lombardo di scienze e lettere.

Geologia. — *I terreni terziarî della Provincia di Roma. I. Eocene.* Nota del Corrispondente CARLO DE STEFANI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Sul metodo e sulle sostanze da adoperarsi, per osservare la birifrangenza magnetica.* Nota di QUIRINO MAJORANA, presentata dal Socio BLASERNA.

Disposizione sperimentale. — Riferendomi a quanto esposi nella Nota preliminare precedente, comincio col dire della disposizione sperimentale, adottata per la ricerca dei casi di birifrangenza magnetica. Il campo magnetico era generato da un elettrocalamita tipo Weiss, costruita dal Santarelli di



Firenze. Poichè sperimentai in principio con sottili film di ferro trasparenti, deposti mediante la scarica elettrica nel vuoto, su lamine di vetro, cominciai col guarnire i due poli della elettrocalamita di espansioni coniche molto ravvicinate, raggiungendo così un valore del campo di circa 30.000 u. Ma questo tentativo, ed altri su cui non insisto, non diedero risultati apprezzabili, per cui decisi di studiare le soluzioni acquose di sostanze magnetiche. Per conseguenza sostituii alle espansioni coniche, delle altre lineari orizzontali N,S (viste nella figura in proiezioni orizzontale e verticale), tra le quali resta compreso un intraferro di circa 8 millimetri. La lunghezza del campo, normalmente alle linee di forza, è eguale al diametro dei nuclei di ferro dell'elettromagnete, cioè 7 centimetri. L'intensità del campo potè rapidamente

essere misurata al centro delle espansioni, essendo queste fornite di fori F del diametro di 1^{mm}; collocando in quel punto una vaschetta (non quella della figura) a pareti sottilissime di vetro riempita di benzolo (sostanza che ha un potere rotatorio magnetico riferito all'acqua uguale a 2,592), poteva misurarsi la rotazione del piano di polarizzazione di un sottile fascio luminoso polarizzato traversante il foro F. Con ciò fu costruita una tabella dalla quale si poteva dedurre, per ogni intensità di corrente, il valore del campo al centro.

Non furono fatte misure sugli altri punti del campo, bastando in prima approssimazione la conoscenza del valore al centro. Si riconobbe in tal guisa che il valore massimo del campo, ossia quello corrispondente alla massima intensità della corrente, era di 18.000 unità circa.

La vaschetta V, lunga anch'essa 7 cm., è destinata a contenere il liquido da studiare, e fu ottenuta in diverse guise, e cioè sia masticiando insieme pezzi di vetro sottile, sia schiacciando a caldo un tubo cilindrico di vetro di 1 cm. di diametro, su di un'apposita sagoma di acciajo rovente. In ogni caso però occorrevano speciali avvertenze, nella scelta delle pareti PP di vetro, le quali erano fissate con mastice al resto.

Generalmente, per una determinata vaschetta, venivano tagliate, da un ottima lastra da specchio, due striscioline di vetro incrociate, orientate con una differenza di 90°, sopra una dimensione qualunque della lastra. Con ciò si veniva a correggere, più che fosse possibile, la birifrangenza accidentale posseduta dal vetro adoperato.

Come sorgente di luce L fu adoperata in principio una piccola lampada elettrica, resa incandescente da una corrente eccessiva, talchè il filamento di carbone fosse molto brillante. Debbo a questo piccolo particolare, se mi accorsi di fenomeni che non potei mai scorgere con l'uso di semplici fiamme. Ma in seguito, essendo divenuto troppo dispendioso l'uso delle lampade elettriche (ciascuna di esse non durava più di un paio d'ore), sostituii a queste un arco voltaico. Questa sorgente offre l'inconveniente di essere poco costante, ma essendo in compenso più intensa, con un po' di pratica si riesce a potere osservare fenomeni tanto deboli come col primo metodo. Tra il polarizzatore A e l'analizzatore B sono comprese oltre la vaschetta V, contenuta nel campo, due lastrine di vetro grosso 2 mm. circa, portate da due montature distinte, capaci di esercitare una compressione sopra ciascuna, normalmente all'asse ottico del sistema. La lastrina C è con la sua montatura, girevole intorno al percorso del raggio luminoso, ed è destinata a compensare, mediante conveniente compressione e rotazione, la residua e inevitabile birifrangenza della vaschetta V. La seconda lastrina D è portata dalla montatura del nicol B, può girare in essa e segue il movimento di B quando questo ruota. Essa può venire come ho detto compressa; e la compressione si esercita mediante una vite che lavora su di una molla a spirale di acciajo, interposta fra la vite e il vetro. Dallo schiacciamento della molla, e da apposita tabella,

costruita empiricamente in precedenza, si può conoscere immediatamente il valore della birifrangenza, generata nel vetro. Si intende che D funziona come compensatore della birifrangenza che si studia, generata dal campo nel liquido della vaschetta.

Quando la molla del compensatore D è del tutto schiacciata, la birifrangenza generata è di circa un quarto d'onda nel giallo; mediante compressioni minori si può apprezzare in condizioni favorevoli, sino a $^1/_{250}$ di lunghezza d'onda.

In fine dirò che tanto l'analizzatore che il polarizzatore, sono montati su cerchi graduati; e che la graduazione circolare dell'analizzatore permette di misurare rotazioni di questo, sino a un minuto primo e anche meno.

Modo di sperimentare. — È ora ovvio il modo di sperimentare. Introdotto il liquido nella vaschetta, e regolato il sistema dei nicol e dei compensatori all'oscurità, se il piano di polarizzazione è parallelo alle linee di forza o normale, non si vede ricomparire mai la luce eccitando il campo, a meno che l'asse ottico del sistema sia un po' inclinato sulle linee di forza; in tal caso si ha da fare con una traccia di rotazione Faraday. Si corregge allora questa dissimetria, spostando convenientemente le varie parti dell'apparecchio. Ponendo invece i nicol a 45° sulle linee di forza, se il liquido è attivo, si vede ricomparire la luce. Essa si può far sparire comprimendo D parallelamente o normalmente alle linee di forza. Questi due casi corrispondono a comportamenti del liquido, sotto l'azione del campo, simili a quelli di cristalli ad un asse parallelo alle linee di forza, rispettivamente positivi o negativi. Se mediante qualsiasi compressione di D, la luce non iscompare sia in parte che totalmente, o si ha da fare ancora con la dissimetria di cui ho già detto, e allora basta girare l'analizzatore in un senso piuttosto che nell'altro, a seconda del senso del campo, per farla scomparire e quindi accorgersene; o il fenomeno è dovuto a *rotazione bimagnetica.* Tralascio di occuparmi di quest'ultimo caso, e intenderò che per ora si volga la nostra attenzione ai soli liquidi dotati di netta birifrangenza magnetica.

Infine avverto che il compensatore D serve evidentemente solo sino a birifrangenze inferiori a $^1/_4$ di lunghezza d'onda. Per valori maggiori si procede alla misura come verrà indicato in altra Nota.

Liquidi attivi. — Incominciai le ricerche sperimentando su soluzioni di cloruro ferrico. Se questo sale è puro, e se quelle non contengono ossicloruri disciolti, la qualcosa può essere causata dall'età eccessiva del prodotto, o da prolungata azione del calore o della luce, le soluzioni si mostrano completamente inattive. In altro scritto dirò quali sieno le proprietà magneto-ottiche di soluzioni di cloruro ferrico alterato.

La soluzione di cloruro ferroso preparata di recente, facendo agire l'acido cloridrico disciolto in acqua, su piccoli chiodi di ferro in eccesso, filtrata e diluita, tanto che il sale non cristallizzi a freddo, dà spesso una traccia di birifrangenza positiva. Basta una piccolissima compressione del vetro del compensatore, parallelamente alle linee di forza, per far scomparire la luce comparsa per l'eccitazione del campo. Se questo ha il valore massimo (18,000 unità), la differenza di cammino dei due raggi ordinario e straordinario è uguale a circa 2 o 3 centesimi di lunghezza d'onda nel giallo.

Essendo il cloruro ferroso eminentemente ossidabile all'aria, e tenuto conto delle circostanze che danno luogo ai fenomeni magneto-ottici di cui è oggetto questo studio, e delle quali dirò in seguito, mi è sorto il dubbio che la birifrangenza del cloruro ferroso possa non esser dovuta alla sola presenza di questo sale nella soluzione acquosa, e che forse minime tracce di ossidi superiori intervengano nella determinazione del fenomeno. È difficile risolvere una tal questione, anche perchè si tratta di un fenomeno debolissimo, che talvolta manca.

Ferro dializzato. — Ma la soluzione che se non sempre, spessissimo presenta in una guisa netta, e talvolta marcatissima la birifrangenza, è il ferro dializzato.

E poichè questo fenomeno può osservarsi in misura variabilissima, dipendentemente dalla natura del ferro dializzato e dalla intensità del campo, dirò anzitutto delle varie forme con cui esso si presenta.

1° tipo di ferro dializzato attivo. — Esso dà una netta birifrangenza positiva, regolarmente crescente con la intensità del campo. In ogni caso si può compensare il fenomeno mediante compressione del vetro D parallelamente alle linee di forza.

2° tipo. — Esso si comporta come il primo tipo, colla differenza del segno della birifrangenza. Essa è sempre negativa, e per compensarla, occorre comprimere D normalmente alle linee di forza.

3° tipo. — I campioni di questo tipo presentano per campi deboli una birifrangenza positiva. Successivamente, al crescere del campo, questa decresce, e vi è un certo valore, diverso da zero, dell'azione magnetica per cui la birifrangenza ritorna a zero (punto di inversione). Continuando a far crescere il campo, la birifrangenza diventa negativa e cresce regolarmente, in valore assoluto, sino ai campi più intensi.

4° tipo. — Si ha da fare in questo caso con ferri dializzati i quali presentano birifrangenza non molto forte, mista a *rotazione bimagnetica.* Di essi non vogliamo, come ho già detto, occuparci per ora.

Tra i numerosi campioni di ferro dializzato su cui ho sperimentato, non ne ho mai osservato alcuno che presenti in principio birifrangenza negativa e al crescere del campo la positiva. Ma, ripeto, è tale la varietà dei fenomeni

da me osservati, che non è da escludersi che accurate ricerche posteriori possano svelare l'esistenza di questo quinto tipo; benchè io non creda ciò molto probalile.

Origine dei vari tipi di ferro dializzato. — I modi di preparazione del ferro dializzato sono parecchi. Ma sembra che più che il modo di preparazione, influisca sulla attività dei varî tipi, la data più o meno recente di preparazione del prodotto e del cloruro ferrico adoperato per ottenere quello. Io ho ottenuto il ferro dializzato nel modo seguente. Si preparino tre volumi di una soluzione di cloruro ferrico della densità 1,280 e si trattino con un volume di ammoniaca alla densità 0,96. L'ossido ferrico che così precipita si ridiscioglie, agitando il matraccio a freddo, nel cloruro ferrico eccedente. A tal punto il liquido è ancora inattivo, non essendo stata in nessun caso osservata traccia di birifrangenza.

Dializzando la soluzione, sia all'acqua corrente, che all'acqua distillata, se la membrana di dialisi è buona (e all'uopo serve benissimo una pergamena animale di mm. 0,08 di spessore e non più), già dopo 24 ore si può, il più delle volte, osservare il fenomeno della birifrangenza.

Prolungando l'operazione della dialisi si migliora il fenomeno, e per dire il vero non sono riuscito, nei pochi mesi da me impiegati in queste ricerche, ad ottenere del ferro completamente dializzato. Tutti i campioni da me preparati trattati con acido nitrico, onde trasformare l'ossido ferrico in nitrato, precipitano per l'aggiunta di poche gocce di soluzione di nitrato di argento, restando così svelata la presenza di cloro, talvolta in misura considerevole. Dialisi prolungata anche per 20 giorni, non fu dunque capace di asportare completamente dal liquido i cloruri.

Onde sperimentare con i vari tipi di ferri dializzati, occorre sempre diluirli con acqua; giacchè la vaschetta V riempita, sarebbe altrimenti completamente opaca alla luce. Nelle misure che riporterò in seguito dirò della densità dei singoli campioni adoperati. Con ciò non vorrò dare un valore assolutamente preciso di quella grandezza, poichè avendo proceduto a diluizioni molto spinte, tenni come valore della densità in ogni caso, quello derivante dalla conoscenza della diluizione stessa, supponendo che resti costantemente uguale all'unità la densità dell'acqua pura.

Il ferro dializzato da me ottenuto, nei casi più favorevoli, portato alla densità 1,002 presenta una birifrangenza positiva nel giallo uguale a 0,12 λ; e ciò ben inteso per la vaschetta di 7 cm. di lunghezza, e sotto l'azione del campo di 18,000 u.

Esso appartiene al *primo tipo*; e mai ottenni colla preparazione indicata campioni degli altri tipi. Anzi accadde talvolta che accurate preparazioni si mostrarono completamente inattive. La spiegazione di tal fatto è da ricercarsi studiando la provenienza del cloruro ferrico adoperato.

Quando quel sale fu ritirato dalle rivendite che si trovano in Roma, il ferro dializzato si mostrò attivo. Cloruro ferrico proveniente dalla casa Kahlbaum di Berlino, posseduto dall'Istituto Chimico Farmaceutico di Roma già da qualche anno, diede risultati meno soddisfacenti, benchè fosse ancora notevole la birifrangenza positiva. E infine avendo ritirato quel sale direttamente dalla casa Kahlbaum, il ferro dializzato ottenuto si mostrò quasi completamente inattivo. Per cui debbo concludere, con una certa probabilità, che maggiore è l'età del sale ferrico, e più spiccatamente si osserva il fenomeno di cui è questione.

Non mancai infine di sperimentare con campioni di ferro dializzato ritirati direttamente dal commercio, e fui molto contento di ciò, poichè mi accorsi che quei campioni presentano spesso fenomeni spiccatissimi.

In commercio si trova una grande varietà di quei campioni, giacchè, come è noto, il ferro dializzato era un farmaco una volta molto adoperato, e che ora comincia a cadere in disuso.

Il caso più comune che si osserva, sperimentando su tali campioni, è ancora quello del primo tipo, ed è abbastanza facile trovare, per una densità del liquido uguale a 1,002, che la vaschetta V presenti una birifrangenza di circa 0,25 λ nel giallo, sotto l'azione di 18,000 u. In tali condizioni girando comunque l'analizzatore, non si riesce a far variare sensibilmente la luce ricomparsa, salvo lievi variazioni di tinta, dovute ai diversi valori della birifrangenza per i diversi colori.

Tra i ferri dializzati che comunemente provengono dal commercio, è più difficile ritrovare il secondo o il terzo tipo. Questi sono invece offerti dallo studio di campioni di *Ferro Bravais*, e di *Ferro Carlo Erba*. Essendo questi liquidi specialità delle rispettive case, è più facile ritrovarne nelle farmacie dei vecchi campioni. E mi sia permesso di insistere sul seguente particolare, che credo sia essenziale per chi desidera fare ricerche sull'argomento.

Il ferro Bravais è conosciuto da oltre 30 anni. Esso vien posto in commercio in iscatole chiuse, contenenti una piccola boccetta col liquido. Ora, unita alla boccetta si trova una piccola monografia a stampa, dalla quale non risulta chiaramente l'epoca in cui il campione è stato preparato, ma dall'esame dei diplomi o delle medaglie ottenute dall'inventore, si può con grande probabilità presumere un limite superiore dell'età del prodotto.

È così che ritengo che alcuni campioni da me sperimentati, non hanno una età inferiore ai 16 o 18 anni, sino ad arrivare ad altri di un solo anno.

Il ferro Bravais vecchio, di età superiore cioè ai dieci anni, portato alle densità 1,001, col solito campo massimo e nella vaschetta V, ha talvolta un potere birifrangente negativo, uguale a dodici lunghezze d'onda nel verde!

Per campi deboli si ha invece quasi sempre birifrangenza positiva; ma questa parte pel fenomeno è di fronte all'altra pochissimo accentuata.

Quel liquido appartiene dunque al *terzo tipo*. Sperimentando invece su campioni di Ferro Bravais recente, posteriori cioè al 1900, ne potei trovare, benchè raramente, taluno del *secondo tipo*, e in ogni modo i fenomeni da essi forniti sono sempre molto più deboli di quelli dei campioni vecchi.

Il *Ferro Erba* mi ha dato risultati analoghi. Di esso non ne trovai di antecedente al 1887; e i suoi campioni si mostrarono meno attivi del *Bravais*.

Per completare questa esposizione, voglio accennare al fatto che fra tutti i liquidi su cui ho sperimentato, solo il Ferro Bravais vecchio, fu trovato assolutamente privo di cloro. I campioni recenti, a causa forse del peggiorato modo di preparazione, precipitano spesso abbondantemente se disciolti prima nell'acido nitrico e trattati dopo con nitrato d'argento. Rimane dunque il dubbio che anche l'assoluta assenza del cloro, o in altri termini la purezza dell'ossido ferrico allo stato colloidale, possa far sì che col tempo il prodotto divenga attivo.

Essendo ormai abituato alla conoscenza dei campioni attivi, posso dire che spesso un semplice esame preventivo basta, per giudicare se il liquido presenterà fenomeni magneto-ottici notevoli. Ed anzitutto mentre il ferro dializzato recente è di aspetto limpidissimo, colorato in un bel rosso-rubino, quello vecchio ha un aspetto torbido ed un colore più scuro. Si tratta solamente dell'aspetto, perchè filtrato ripetutamente riman sempre lo stesso. L'apparenza torbida la si rileva esaminando il liquido alla luce per riflessione e non per trasparenza.

Chimicamente possono differenziarsi i ferri dializzati nella maniera seguente. Tutti i campioni trattati con acido nitrico concentrato, precipitano; se essi sono inattivi il precipitato si ridiscioglie *immediatamente* senza bisogno di scaldare. Per poco che il liquido sia attivo, sperimentando in una piccola provetta, occorrono già trenta o quaranta secondi prima che avvenga la completa trasformazione dell'ossido ferrico in nitrato. E se poi si ha da fare coi ferri Bravais, Erba, molto vecchi, si deve far bollire il liquido per dieci minuti primi circa, nella provetta, per ottenere lo stesso scopo.

Si vede dunque che probabilmente, coll'invecchiare del prodotto, le molecole o particelle minime di ossido ferrico, contenute allo stato colloidale nell'acqua, si modificano, in guisa da resistere molto di più all'azione degli acidi, e da generare i fenomeni di birifrangenza.

In una prossima Nota dirò delle leggi a cui questi fenomeni obbediscono.