

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

colonna sommiamo la n^{ma} , alla 2^{a} la $(n+1)^{\text{ma}}$, ecc. Così facendo otteniamo il determinante:

$$\begin{vmatrix}
 c_{0,0} & \dots & c_{0,n-2} & 0 & \dots & 0 & -\frac{(n-1) \cdot 1}{n} g_1 A \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 c_{n-2,0} & \dots & c_{n-2,n-2} & 0 & \dots & 0 & -\frac{1 \cdot (n-1)}{n} g_{n-1} A \\
 0 & \dots & 0 & c_{0,0} & \dots & c_{0,n-2} & 0 \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 0 & \dots & 0 & c_{n-2,0} & \dots & c_{n-2,n-2} & 0 \\
 0 & \dots & 0 & \frac{1}{n} c_{i,0} & \frac{n-1}{n} c_{i,n-2} & \sum_{k=0}^{n-2} c_{ik} \frac{\partial A}{\partial g_{k+1}} + \frac{(n-i-1)(i+1)}{n} g_{i+1} A &
 \end{vmatrix} = 0$$

Sviluppando questo determinante secondo gli elementi dell'ultima colonna, si riconosce che i coefficienti di $g_1 \dots g_{n-1}$ sono tutti zero, e quindi la precedente equazione si riduce semplicemente a

$$(17) \quad \sum_{k=0}^{n-2} c_{ik} \frac{\partial A}{\partial g_{k+1}} = -\frac{(n-i-1)(i+1)}{n} g_{i+1} A$$

che è infatti una delle note equazioni per il discriminante (v. p. es. Faà di Bruno-Walter, op. cit., pag. 282, in cui si tenga conto del diverso significato delle g , e si osservi inoltre che le nostre c sono eguali e di segno contrario a quelle ivi adoperate).

Fisica. — *Sulla catodo-luminescenza dei cristalli.* Nota del dott. A. POCHETTINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

In un'appendice ad una Memoria di W. Crookes, pubblicata nelle Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1879, il prof. Maskelyne, dando notizia dei risultati di alcune sue esperienze sulla catodo-luminescenza di alcuni cristalli, riferisce che la luminescenza eccitata nello Smeraldo, nella Calamina e nel Zircone dai raggi catodici apparisce polarizzata, e cioè che viene eccitata della luce le cui vibrazioni si compiono parallelamente all'asse della massima elasticità ottica del cristallo; molti altri cristalli da lui studiati diedero luminescenza affatto priva di tracce di polarizzazione.

Io ho voluto estendere queste ricerche ad un numero più grande di minerali, e mi permetto di dare qui qualche notizia preliminare sui risultati *qualitativi* delle mie esperienze.

In queste ricerche ho fatto sempre uso di un tubo a vuoto costruito analogamente ad un tubo Braun, solo di dimensioni notevolmente minori; la estremità del tubo opposta al catodo era chiusa con un tappo di vetro smerigliato e per assicurare meglio una chiusura perfetta, veniva per di più immersa in una vaschetta di mercurio. Nel mezzo del tappo di vetro nell'interno del tubo era saldato un bastoncino sottile di vetro anch'esso, sulla cui estremità con un po' di cera veniva fissato il cristallo nell'orientazione voluta. Il pennello di raggi catodici, uscente dal diaframma forato della disposizione Braun, si poteva far battere sul punto voluto del cristallo spostando opportunamente un magnete in vicinanza del tubo; questo veniva lasciato sempre in comunicazione colla pompa a mercurio per poter riparare con rapidità alla eventuale emissione d'aria per parte del minerale cimentato e veniva eccitato da un rocchetto d'induzione da 5 cm. di scintilla.

Ogni osservazione si conduceva così:

Dopo un'accurata lavatura in alcool o in etere, si fissava il cristallo sul gambo di vetro nel tubo per modo che la faccia da cimentare venisse a trovarsi disposta all'incirca normale all'asse del tubo; si faceva quindi il vuoto fino a che compariva abbastanza vivace la luminescenza da studiare, quindi, lasciando continuare lentamente il funzionamento della pompa a mercurio si studiava con un Nicol la luce emessa sia inclinando variamente il Nicol sul piano della faccia del cristallo, sia spostandolo intorno al tubo a vuoto. Per alcuni cristalli, dalle faccie ben sviluppate, queste operazioni vennero ripetute anche fissando il cristallo nel tubo per modo che il fascio catodico colpisse obliquamente la faccia da studiare.

I risultati ottenuti sono i seguenti. L'orientazione dei cristalli è quella del Miller.

Sistema dimetrico.

1. *Fosgenite*. — Venne esaminato un bel cristallo trasparente, con lucentezza grassa, di colore grigio-bruno chiaro; diede una luminescenza bleu-giallastra di media intensità, piuttosto difficile ad ottenersi, scomparsa istantaneamente dopo cessati i raggi catodici eccitatori. Vennero studiate le seguenti faccie: due della forma $\{210\}$; una della forma $\{001\}$ e una della forma $\{211\}$; la luce emessa dalla faccia $\{001\}$ non presentò traccia alcuna di polarizzazione; quasi completamente polarizzata si svelò invece la luce emessa dalle altre faccie; per estinguerla occorreva disporre la diagonale minore del prisma analizzatore normalmente all'asse z del cristallo e ciò comunque si osservasse il minerale.

2. *Scheelite*. — Di questo minerale ebbi a disposizione quattro cristalli: del primo semitrasparente, con lucentezza grassa e colore giallo-griastro chiaro esaminai le otto faccie $\{111\}$; così per il secondo più trasparente del primo, ma dello stesso colore; del terzo, quasi opaco, con lucen-

tezza più viva, colore bruno, esaminai otto faccie della forma $\{111\}$, poi quattro faccie della forma $\{302\}$ e una faccia di $\{635\}$; del quarto campione infine, quasi opaco anch'esso, di colore giallo-grigiastro scuro, esaminai quattro faccie della forma $\{111\}$. Tutti i cristalli diedero una luminescenza vivissima e molto facile ad ottenersi, di colore bleu, scomparsa istantaneamente. Su tutte le faccie su ricordate la luminescenza è nettamente polarizzata, e per estinguerla occorre disporre la diagonale minore del prisma analizzatore normalmente all'asse z del cristallo comunque lo si osservasse.

Uno di questi cristalli, il secondo, venne anche, in un altro tubo appositamente costruito, studiato alla temperatura dell'aria liquida; in queste condizioni la luminescenza diventa molto più vivace, rimane polarizzata nello stesso modo e può durare fino a 10 secondi dopo cessati i raggi catodici eccitanti.

3. *Wulfenite*. — Vennero studiati tre cristalli tabulari, ben formati e simili presentanti distinte faccie delle forme $\{001\}$ ed $\{113\}$; tutti e tre i cristalli sono trasparenti, lucenti (specialmente sulle faccie della forma $\{001\}$) e di colore rosso-giallastro. La luminescenza è di color verde, abbastanza viva, molto difficile ad ottenersi e scomparsa istantaneamente. La luce emessa dalle faccie della forma $\{001\}$ non presentava traccia alcuna di polarizzazione; parzialmente polarizzata invece era quella emessa dalle faccie della forma $\{113\}$; per estinguerla occorre disporre la diagonale minore del Nicol parallelamente all'asse z .

4. *Anatasio*. — Ho potuto disporre di un bellissimo esemplare limitato dalle otto faccie della forma $\{111\}$ e dalle due della forma $\{001\}$, quasi opaco con appena qualche traccia di trasparenza sugli spigoli, di colore nero molto lucente. Dà una luminescenza molto vivace, colore verde brillante, scomparsa istantaneamente. La luce emessa dalle faccie della forma $\{001\}$ non presenta tracce di polarizzazione; luce polarizzata quasi totalmente emettono le faccie $\{111\}$ e per estinguerla occorre disporre la diagonale minore del Nicol analizzatore parallelamente all'asse z .

5. *Zircone*. — Vennero esaminati due esemplari presentanti le forme $\{111\}$, $\{110\}$, $\{100\}$; ambedue danno una luminescenza vivace, facile ad ottenersi e leggermente permanente, in un esemplare di colore giallastro, nell'altro di colore bleu-giallastro. La luce emessa dalle faccie dei prismi $\{100\}$, $\{110\}$ e dell'ottaedro $\{111\}$ è polarizzata quasi completamente, per estinguerla occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse z .

6. *Idocrasio*. — Cristallo di colore verde-giallastro scuro, presentante le forme $\{001\}$, $\{111\}$, $\{110\}$; dà una luminescenza debolissima, molto difficile ad ottenersi, scomparsa istantaneamente di colore rosso-vino bleuastro. La luce emessa dalle faccie della forma $\{001\}$ non è affatto polarizzata, quella dalle faccie della forma $\{111\}$ è leggermente polarizzata, nettamente polarizzata è infine quella dalle faccie della forma $\{110\}$; per estinguere questa

luce occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse z .

Sistema romboedrico.

1. *Calcite*. — Vennero esaminati tre esemplari, tutti e tre romboedri di sfaldatura $\{100\}$. Tutti presentano una luminescenza rosso-aranciata, vivissima, facile ad ottenersi e permanente fino a 30 secondi dopo la cessazione dei raggi catodici eccitanti; la luce emessa venne trovata completamente priva di polarizzazione.

2. *Cabasite*. — Romboedro $\{100\}$ incolore, trasparente, tutto sfaldato nell'interno fino ad assumere un colore biancastro. La luminescenza eccitata in questo minerale è verde-bleuastra, difficilissima ad ottenersi, debole e non presenta tracce di polarizzazione.

Sistema esagonale.

1. *Apatite*. — Ho potuto avere a mia disposizione tre campioni di questo minerale: nel primo di colore leggermente verdastro, trasparente potei esaminare le due faccie della forma $\{111\}$, quattro faccie della forma $\{01\bar{1}\}$, e due della $\{100\}$; nel secondo di color verdastro, molto ricco di faccie, esaminai faccie delle forme $\{111\}$, $\{100\}$, $\{120\}$, $\{231\}$, $\{3\bar{1}\bar{2}\}$, $\{01\bar{1}\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}\}$; nel terzo, di colore verde molto scuro, faccie delle forme $\{111\}$ e $\{100\}$. In tutti e tre i cristalli si ha su tutte le faccie una luminescenza molto viva, che sparisce istantaneamente al cessare dei raggi catodici, di colore giallo-verdastro, facile ad ottenersi. La luce emessa dalle faccie della forma $\{111\}$ non presenta tracce di polarizzazione quasi totale sulle faccie delle forme $\{01\bar{1}\}$ e $\{2\bar{1}\bar{1}\}$, parziale nelle altre in tal modo che per estinguerla occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse del primo esagono.

2. *Corindone*. — Vennero sottoposti ai raggi catodici tre esemplari diversi: il primo di colore rosa, latteo nel centro, rosso vinato alla periferia con faccie delle forme $\{111\}$, $\{01\bar{1}\}$, $\{100\}$, dà una luminescenza rosso-scarlatta, vivacissima, istantanea, facile ad ottenersi; il secondo di colore azzurro, trasparente, con le faccie delle forme $\{111\}$, $\{01\bar{1}\}$, $\{15\bar{3}\}$, dà luminescenza rossa, poco vivace e difficile ad ottenersi, istantanea; il terzo di colore verde scurissimo, poco trasparente, possiede le due faccie della forma $\{111\}$, e le sei della $\{01\bar{1}\}$, dà ancora una luminescenza rossa, ma molto debole e difficilissima ad ottenersi. La luce emessa da tutte le faccie studiate non presenta la minima traccia di polarizzazione, comunque sia stata eccitata e comunque osservata.

Sistema trimetrico.

1. *Cerussite*. — Vennero esaminati due cristalli: il primo di colore leggermente giallastro, trasparente presenta distinte faccie appartenenti alle forme $\{110\}$, $\{001\}$, $\{100\}$, $\{101\}$; il secondo incolore, trasparente presenta nette faccie delle forme $\{100\}$, $\{001\}$, $\{101\}$. Ambedue danno una luminescenza vivace, facile ad ottenersi, istantanea, di colore bleu-verdastro chiaro. La luce emessa dalle faccie della forma $\{001\}$ non presenta traccia alcuna di polarizzazione, le faccie della forma $\{101\}$ emettono luce debolmente polarizzata, quelle invece della $\{110\}$ e $\{100\}$ della luce quasi totalmente polarizzata, in modo che per estinguerla occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse z .

2. *Aragonite*. — Cristallo trasparente, di colore leggerissimamente giallastro con ben distinte le faccie delle forme $\{100\}$, $\{110\}$ e $\{101\}$. Luminescenza di colore bleuastro, poco vivace, istantanea, difficile molto ad ottenersi. La luce emessa dalle faccie $\{101\}$ è debolmente polarizzata, quella invece emessa dalle faccie $\{100\}$ è nettamente polarizzata in modo che per estinguerla occorre disporre la diagonale minore del Nicol analizzatore parallelamente all'asse z . Un altro campione, quasi tabulare, del quale vennero studiate faccie delle forme $\{100\}$ e $\{110\}$, diede risultati assolutamente identici.

3. *Barite*. — Cristallo perfettamente trasparente, incolore, presentante faccie appartenenti alle forme $\{110\}$, $\{001\}$, $\{012\}$, $\{101\}$. Luminescenza non molto vivace, di colore violetto, istantanea e piuttosto difficile ad ottenersi. La luce emessa dalle faccie della forma $\{001\}$ non presenta tracce di polarizzazione, quella emessa dalle faccie della forma $\{012\}$ presentano polarizzazione parziale, quasi totale invece quella emessa dalle faccie della forma $\{110\}$; per estinguere questa luce occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore normalmente all'asse z .

4. *Anglesite*. — Cristallo perfettamente trasparente ed incolore presentante nettamente distinte faccie appartenenti alle forme $\{001\}$, $\{101\}$, $\{012\}$, $\{014\}$. Esso dà una luminescenza vivace, che scompare istantaneamente, difficile ad ottenersi, di colore violetto, non presentante, su tutte le faccie, traccia alcuna di polarizzazione. Un secondo campione, quasi identico al primo diede gli stessi risultati.

Sistema monoclinico.

1. *Ortose*. — Campione geminato secondo la legge di Baveno, presenta faccie appartenenti alle forme $\{001\}$, $\{101\}$, $\{111\}$, $\{110\}$ per ciascun individuo; tutte sono ben levigate, di colore bianco leggermente rosato. Dà una

luminescenza vivacissima, molto facile ad ottenersi, colore roseo-giallastro, permanente per circa 5 secondi dopo la cessazione dei raggi catodici eccitanti. La luce emessa da tutte queste faccie non presenta alcuna traccia di polarizzazione.

Mi è parso poi non del tutto privo d'interesse l'istituire qualche esperienza su corpi isotropi, resi anisotropi artificialmente; per ora le mie ricerche si sono limitate ai tre seguenti casi, ma mi propongo di estenderle in seguito ad altri corpi e in altre condizioni.

1. *Vetro compresso*. — Venne studiato un piccolo parallelepipedo di vetro a piombo; esso fu introdotto nel tubo stretto fra le guancie di una piccola morsa d'acciaio. Si ebbe una luminescenza di colore bleu, debolissima, difficile ad ottenersi e scomparsa istantaneamente, polarizzata parzialmente; per estinguerla occorreva disporre il Nicol analizzatore per modo che la sua diagonale minore fosse normale alla direzione della compressione.

2. *Vetro fesso*. — Da una lamina di vetro da coprioggetti venne tagliata una esile strisciolina, la quale venne fessa e così fissata con ceralacca su una forcilla d'ebanite nell'interno del tubo a vuoto. Si ebbe una luminescenza verde, vivace, facile ad ottenersi, istantanea e polarizzata quasi totalmente; per estinguerla occorreva disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse deformato della lamina.

3. *Para stirata*. — Da una lamina di para solida eretta $\frac{1}{2}$ millimetro venne tagliata una striscia larga 5 millimetri, la quale venne fissata, fortemente stirata su uno speciale sostegno di ebanite. Si ottenne così una luminescenza debole, facile ad ottenersi, di colore bleu, nettamente polarizzata per modo che per estinguerla occorreva disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse di stiramento.

Riassumendo potremo dunque dire:

1. Ogni minerale capace di diventare luminoso sotto l'influenza dei raggi catodici, emette luce di un colore caratteristico, il quale per minerali appartenenti alla stessa specie è indipendente dal colore naturale del cristallo cimentato. In alcuni corpi il colore della catodo luminescenza è identico a quello della luce di fluorescenza in essi eccitata dalla luce ordinaria, come per esempio nella Calcite e nell'Apatite, in altri come nella Fosgenite nell'Idocrasio e nella Cerussite è simile, in altri infine come nella Arragonite assolutamente diverso. La durata di questa luminescenza dopo cessati i raggi catodici è diversa nei vari minerali, abbastanza rimarchevole nella Calcite e nell'Ortose. L'eccitazione della catodo-luminescenza non è ugualmente facile nei vari corpi, molto facilmente si ottiene nella Scheelite, Apatite ed Anatasio.

II. Questa luminescenza non è in alcuno dei corpi da me studiati completamente polarizzata; in alcuni: Ortose, Anglesite, Corindone, Cabasite e Calcite non presenta addirittura traccia alcuna di polarizzazione.

III. L'inclinazione della faccia rispetto al fascio catodico eccitante non altera le modalità qualitative del fenomeno studiato.

IV. L'orientazione del piano di polarizzazione non è la stessa nei cristalli dimetrici ed esagonali, rispetto all'asse principale di simmetria; così per estinguere la parte polarizzata della luce emessa occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore:

parallelamente all'asse principale, nella Wulfenite, Anatasio, Idocrasio ed Apatite.

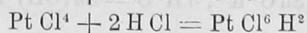
normalmente all'asse z nella Fosgenite, Scheelite, Zircone.

V. Un'anisotropia prodotta artificialmente in un corpo amorfo produce una polarizzazione più o meno parziale della sua catodo-luminescenza, per estinguere la parte polarizzata di questa occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente alla direzione di trazione e normalmente alla direzione di compressione.

Mi è grato dovere il ringraziare il prof. R. Meli, l'ing. E. Mattiolo e più specialmente il prof. A. Sella per la cortesia colla quale vollero porre a mia disposizione i minerali su cui ho potuto eseguire queste ricerche.

Chimica. — *Contributo allo studio dei composti stannici* (1).
Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Degna di nota è l'analogia che regna fra i composti che il cloruro stannico Sn Cl_4 ed il cloruro platinico Pt Cl_4 formano unendosi a due molecole di acido cloridrico, cioè fra gli acidi clorostannico e cloroplatinico:



Questi due acidi che posseggono entrambi sei molecole di acqua di cristallizzazione danno origine a due serie di sali, i clorostannati ed i cloroplatinati, i cui sali di potassio ($\text{Sn Cl}_6 \text{K}_2$, $\text{Pt Cl}_6 \text{K}_2$) sono stati studiati dal lato cristallografico e trovati isomorfi (2).

L'acido clorostannico e così i clorostannati non sono stati però oggetto di quei numerosi ed estesi studi con i quali, sotto diversi aspetti, si sono invece presi di mira l'acido cloroplatinico ed i cloroplatinati. Intendiamo

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

(2) Rammelsberg, Hand. der Kristallogr.-physik. Chemie, 1881, 280.