ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

Osserveremo finalmente che la forte diminuzione subita dalla costante dielettrica e dall'indice di rifrazione per l'essiccazione, non potendosi, per quanto si è detto, attribuire alla diminuzione di conduttività, dovrà a mio credere attribuirsi alla scomparsa dell'acqua igroscopica che agiva, secondo la legge dei miscugli, in virtù della sua costante dielettrica elevatissima.

5º Conclusioni. Dalle misure fatte sulla conduttività dell'abete risulta:

- 1. La conduttività specifica assoluta nel verso delle fibre fu trovata, pel legno essiccato all'aria ambiente di 280×10^{-19} unità C.G.S. e discende progressivamente al disotto di 0.5×10^{-19} coll'essiccazione nella stufa a 100° .
- 2. La conduttività stessa nel senso perpendicolare alle fibre è sempre minore della precedente e diminuisce essa pure coll'essiccazione, ma in rapporto più rapido, così che mentre il rapporto delle due conduttività per legni al grado di secchezza naturale è 2,5, esso diventa 40 per legni essicati completamente a 100°.
- 3. I valori delle conduttività trovate sono ancora troppo piccoli perchè si possa attribuire alle diminuzioni di dette conduttività sia la diminuzione che subiscono l'indice di rifrazione e la costante dielettrica coll'essiccazione, come il minor valore che queste costanti presentano perpendicolarmente piuttosto che parallelamente alle fibre.

Fisica — Sulla riproduzione del diamante (1). Nota di Q. Majorana presentata dal Socio Blaserna.

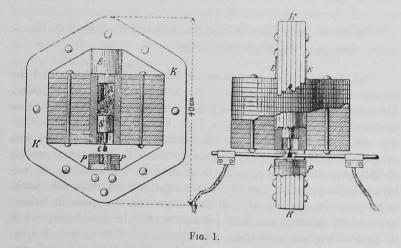
Dal giorno in cui si conobbe che il diamante non è altra sostanza che carbonio puro, molti fecero tentativi per la riproduzione di quella gemma. Ma quasi tutti i metodi seguiti non diedero risultati sicuri. Anzi il Moissan ha fatto vedere che le esperienze di J. N. Gannal, Despretz, Lionnet, Hannay, erano state interpretate non giustamente dai loro autori; con esse dunque non è da ritenersi che si possa riprodurre il diamante. Il metodo di Moissan è il solo che permetta di ottenere la trasformazione del carbone, o della grafite, in diamante. Le sue esperienze son troppo note, perchè io ne parli qui; ma ricorderò solo che in sostanza il metodo di Moissan consiste nell'esercitare una forte pressione e un forte riscaldamento su di un pezzo di carbone. Ecco come può spiegarsi che così operando avvenga la suaccennata trasformazione. Le varietà di carbonio amorfo hanno tutte una densità che è inferiore a 2. La grafite invece ha una densità di 2,5; il diamante di 3,5. Ora si sa che un forte riscaldamento genera in un pezzo di carbonio amorfo un rammollimento. Questo fatto noto per le antiche esperienze di Despretz, può essere facilmente dimostrato arroventando, mediante una corrente elettrica di grande intensità, una di quelle verghe di carbone che servono per le lampade ad arco. Quando la verga è portata al bianco ab-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell' Istituto fisico dell' Università di Roma.

bagliante, può essere piegata se sottoposta ad un piccolo sforzo flettente. Sicchè si deve ammettere che le temperature che si possono ottenere artificialmente, benchè non sieno capaci di liquefare [il carbonio, lo pongono in uno stato di plasticità, o di libertà molecolare abbastanza sensibile. Ora non credo che sia troppo ardito ammettere, che appunto in conseguenza di questa plasticità, si possa presumere che una forte pressione esercitata sulla massa possa far passare il carbonio dalla densità di 2 a quella di 3,5, e quindi generare del diamante. La verifica sperimentale di questa previsione è stata data dal Moissan; ma il metodo di questi, benchè ingegnosissimo, lascia il dubbio che il fatto della solubilità del carbonio nel metallo che vien sottoposto a raffreddamento, sia essenziale.

Io mi son proposto quindi di ricercare un metodo più diretto di trasformazione, il quale avesse in comune con quello di Moissan il principio di sottoporre il carbonio da trasformare, ad altissime temperature e pressioni.

Non è facile immaginare un sistema per cui il riscaldamento e la pressione vengano esercitate contemporaneamenre; occorre dunque far precedere il riscaldamento, e indi, prima ancora che la particella di carbonio si sia sensibilmente raffreddata, comprimerla fortemente.



La sorgente di calore da me adottata è stata l'arco elettrico; il mezzo di compressione mi è stato fornito da esplodenti.

Senza descrivere varî tentativi infruttuosi, che furono tutti guidati dai principî suesposti, dirò ora brevemente della disposizione adottata.

L'apparecchio di riscaldamento, e successiva compressione è indicato nella fig. 1. Il vano cilindrico A è fornito di uno stantuffo S che può scorrere dalla posizione segnata in figura, verso il basso. La parte superiore di quel vano è fornita di una chiusura ermetica E in ferro. Questa cavità cilindrica, che costituisce la camera di accensione dell' esplodente è stata ricavata in un pezzo cilindrico di acciaio non temperato che è rinforzato da anelli di ferro posti l'uno sull'altro e dello spessore di un centimetro ciascuno. Questi anelli, in numero di 15, ricavati da lamiere di ferro, sono fissati insieme da bulloni di cui due si scorgono nel disegno. Una staffa esagonale K, costituita anch' essa da lamiere di ferro bullonate insieme, abbraccia tutto il sistema.

Lo stantuffo S porta un'appendice cilindrica di acciaio temperato di un centimetro di diametro, a cui è incastrato un pezzo di carbone C, del peso di 2 grammi circa. Immediatamente al disotto di C, si trova un pezzo metallico fornito di una breve cavità centrale, capace di ricevere il pezzo C, quando lo stantuffo S si abbassa. Anche il pezzo P è fornito di anelli di rinforzo. È dunque scopo delle staffe K di resistere contro gli urti che ricevono il pezzo di chiusura E, e l'altro P.

L'apparecchio è stato calcolato per resistere ad una pressione di circa 5000 atmosfere. Esso in tutte le esperienze eseguite ha funzionato assai bene, senza subire deformazione alcuna.

Dall' esame della figura risulta che l'appendice di acciaio che porta il carbone C, ha una sezione assai più piccola di quella del cilindro S. Esso deve dunque resistere, quando venga a contrasto col pezzo P, ad uno sforzo unitario ben superiore di quello dello stantuffo S. Quello sforzo, se realmente nelle camere di accensione A si sviluppano 5000 atmosfere, è di circa 50 tonnellate per centimetro quadrato.

Ora, benchè quel pezzo di acciaio venga scelto di ottima qualità, pure un tal carico è veramente esuberante; e tanto più ciò è vero, in quanto che esso deve resistere all'urto dinamico, prodotto dalla breve corsa dello stantuffo S.

Ma è da avvertire che una deformazione dell'appendice dello stantuffo S non ha nessuna conseguenza pericolosa, ed essa in ogni modo non può essere molto grande, perchè buona parte di quell'appendice va ad incastrarsi nella cavità del pezzo P. Noto poi che la bullonatura della staffa K, nella parte sottostante al pezzo P, deve essere fatta con più abbondanza e accuratezza, che in tutto il resto, se si vuole che in quel luogo lavorino realmente tutte e sei le lamiere della staffa.

Il pezzo di carbone C viene riscaldato mediante un doppio arco elettrico, come può scorgersi nella parte di destra della figura; anzi esso forma da conduttore centrale, nccessario per la formazione di questi due archi.

Infine l'accensione dell'esplodente nell'interno della camera A si ottiene mediante un filo di platino arroventato da una corrente elettrica e che non è indicato in figura.

Riflettendo alla eccessiva sollecitazione delle varie parti metalliche dell'apparecchio, sono stato indotto ad adottare il tipo di costruzione a pezzi multipli che è stato indicato. Esperienze eseguite con apparecchi for-

mati con pezzi massicci, hanno avuto cattivo risultato, producendo sia la deformazione, sia ancora la rottura o lo scoppio di tutto l'apparecchio.

Dirò ora delle esperienze eseguite. Occorreva procedere anzitutto alla scelta del carbone C. E sarebbe stato desiderabile che esso fosse stato costituito da puro carbone di zuccaro. Ma non sono riuscito almeno per ora ad ottenerlo abbastanza compatto.

Tutti i pezzetti preparati, sottoposti all'azione dell'arco elettrico bruciavano immediatamente. Ho dovuto dunque rassegnarmi ad adoperare dei pezzi di carbone ricavato dai bastoncini che si adoperano per le lampade ad arco. Essi presentano l'inconveniente di possedere delle impurezze; ma ciò non impedisce il buon risultato delle esperienze.

Ho adoperato come esplodente, la polvere da sparo, a grana piuttosto fina, nella quantità di 70 grammi per ogni esperienza. È da avvertire che malgrado che lo stantuffo S e il pezzo di chiusura fossero lavorati a tenuta perfetta sul cilindro A, pure la veemenza di ogni esplosione era tale, che i prodotti gassosi trovavano in parte modo di sfuggire al di fuori della camera di accensione. Con ciò la levigatezza delle pareti del cilindro e dello stantuffo veniva fortemente danneggiato, e per ogni esperienza occorreva riporre al tornio il cilindro A e rinnovare i pezzi S ed E.

Ecco ora come si procedeva. Una corrente di 100 volt e 25 ampére si inviava nei due carboni che si vedono nel disegno di destra; i due archi voltaici che così venivano a formarsi a destra e a sinistra del pezzetto di carbone C, portavano questo alla temperatura di tre o quattromila gradi. Quindici o venti secondi dopo, mentre che gli archi elettrici erano ancora accesi, mediante un contatto elettrico si incendiava la polvere contenuta nella cavità A. Se tutte le parti dell'apparecchio erano in regola, una piccola detonazione dovuta ai gas sfuggenti nell'atmosfera libera accompagnava l'esplosione, e il carbone C, dalla sede dei due archi voltaici, veniva repentinamente spinto e compresso dentro la cavità del pezzo P. Questo pezzo in conseguenza dell'urto si scaldava notevolmente; e spesso avveniva che esso in conseguenza forse della sua cattiva costruzione si rompesse in quattro o cinque parti, le quali con violenza venivano scagliate a parecchi metri dall'apparecchio.

Se l'esperienza era invece proceduta regolarmente, l'appendice del cilindro S restava fortemente incastrato dentro il pezzo P; ed era malagevole smontare l'apparecchio in conseguenza dello sforzo che i pezzi E e P continuavano ad esercitare contro la staffa K, anche dopo che tutto il sistema si fosse raffreddato.

Smontato l'apparecchio era poi, in ogni modo impossibile riacquistare il carbone C senza forare o segare tutto il pezzo P. Procedendo a questa operazione si osserva che l'ammasso carbonioso così ottenuto era più compatto di quello che costituiva il carbone C. Questo dunque aveva dovuto, sotto l'azione dell'urto sgretolarsi in minutissimi frantumi, e questi alla lor volta si erano dovuti saldare nuovamente l'uno sull'altro, in guisa da riempire la parte

bassa della cavità di P. Ma una prova più sicura del diverso stato di agglomerazione del carbone così trattato, si aveva determinandone il peso specifico. Mentre prima dell'esperienza esso aveva una densità di 1,52, dopo ne possedeva una di 2,28 (¹). Questa densità è assai vicina a quella grafite. Guardando ad occhio nudo l'aspetto di questo carbonio, si osservava infatti che esso aveva assunto l'aspetto lucente e grasso proprio di certe grafiti, ed esso si sfaldava facilmente secondo piani normali al senso di compressione.

L'aumento di densità subito da tutta la massa del carbone così compresso, è naturale faccia presumere che, come vi possono essere nel suo interno delle particelle carboniose rimaste non trasformate, e con eguale densità a quella da esse prima possedute, ve ne possano invece essere altre le quali abbiano densità ancora superiore. In altri termini si può presumere che nell'interno di quel pezzetto di carbone compresso vi sieno anche delle particelle di diamante.

Si trattava dunque di separare queste particelle da un miscuglio di carbonio amorfo, grafite ed impurità, che erano contenute prima dell'esperienza.

La tecnica di questa operazione era già stata indicata, come avverte Moissan, da Berthelot sin dal 1870 (2).

Ho dunque proceduto secondo il metodo di Berthelot, modificato dal Moissan, al trattamento del miscuglio ottenuto.

I due grammi di carbonio compresso ottenuti in ciascuna esperienza venivano ridotti in piccoli frantumi; questa operazione era necessaria, se si voleva che i trattamenti successivi non fossero troppo lunghi. Essi venivano trattati ripetutamente con acido cloridrico bollente al fine di eliminare le particelle di ferro che, all'atto della compressione, potevano essere passate dalle pareti dell'apparecchio nella massa carboniosa.

Si trattava indi con aqua regia, e poi con acidi solforico e fluoridrico alternativamente. Queste operazioni avevano per iscopo di distruggere il carbonio amorfo. Successivi trattamenti con clorato di potassa e acido nitrico fumante eliminano il carbonio allo stato di grafite. Infine dopo un ultimo trattamento con acido fluoridrico, e acido solforico bollente, si lavava e si seccava il residuo, Questo, che era del resto per ogni esperienza piccolissimo, era costituito da diverse qualità di carbonio.

Mediante il bromoformio, e il joduro di metilene che hanno per densità il primo 2,9, e il secondo 3,3 si separano da esso delle particelle pesanti che si esaminavano al microscopio. Esse erano costituite in gran parte da particelle nere opache alla luce, ma possedenti dei punti o faccette che riflettevano la luce in modo assai marcato. Fra le particelle opache accade talvolta di scorgerne qualcuna trasparente, e che sembrava possedere

⁽¹⁾ Queste cifre si riferiscono ad una delle esperienze eseguite.

⁽²⁾ Berthelot, Recherches sur les états du Carbone. Annales de Chimie et de Physique, IV ser., vol. 19, p. 392.

un forte potere rifrangente. Inoltre guardate con luce polarizzata, esse si

presentavano come particelle assolutamente isotrope.

Se si pone una piccola parte di quella polvere sopra una lamina di rame e vi si strofina sopra una faccia ben lavorata di rubino, in senso normale alle linee di polimento, è facile osservare mediante una lente di ingrandimento che quella pietra resta graffiata.

Fra le particelle opache ne ho scorto taluna che presenta degli spigoli a simiglianza di un cristallo cubico. Essa è indicata nella fig. 2. Qualche

altra presenta invece una forma mammellonare, fig. 3.

Le fig. 4 e 5 indicano due cristalli trasparenti rinvenuti in mezzo alle

altre particelle opache.

La inattaccabilità agli acidi, la densità, la durezza, la struttura cristallina delle particelle esaminate, sono proprietà del vero diamante, sia esso trasparente o nero.

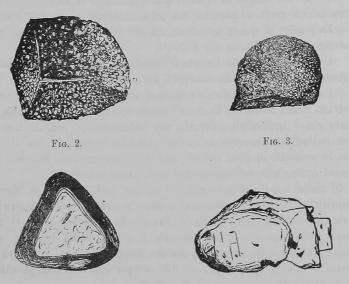


Fig. 4. Scala 300:1

Fig. 5.

Ma è noto che una delle proprietà più caratteristiche del diamante è quella di bruciare nell'ossigeno ad una temperatura compresa tra 700 e 900 gradi.

Rimaneva dunque, per completare le precedenti ricerche, di assicurarsi che realmente le particelle osservate al microscopio fossero combustibili. Anzi sarebbe stato desiderabile poter pesare i prodotti di combustione, osservando se ad ogni parte di sostanza bruciata corrispondessero realmente 3,666 parti di acido carbonico.

Ma la quantità eccessivamente tenue di cristalli da me ottenuti non mi hanno permesso di procedere a questa verifica, e ho devuto contentarmi di osservare la sparizione di quei cristallini nell' aria libera, quando venivano portati alla temperatura accennata. Ma vi è anche un mezzo per riconoscere che particelle assai piccole sono costituite da diamanti trasparenti. Ed esso consiste nell' osservare il modo con cui avviene la sparizione, quando esse vengano riscaldate. È infatti assai caratteristico il comportamento di un diamante posto su di una lastrina di platino portata al rosso aranciato. Esso comincia ad impiccolirsi, come se sublimasse, e ad intervalli si staccano delle particelle tenuissime che tremolando nell' aria rovente che circonda il cristallo finiscono per sparire. Non credo che esista altra sostanza che esaminata in tal guisa possa confondersi col diamante.

Questo esame si può anche fare su particelle eccessivamente piccole. Occorre allora porre la lamina di platino sotto il campo del microscopio, e porvi sopra il cristallino da bruciare che può anche essere di 1/100 di millimetro. Inviando una corrente elettrica nella lamina, se la particella è diamante comincia ad impiccolirsi tremolando quando la lamina è al color rosso acceso.

Sottoponendo a questo trattamento molte delle particelle di cui ho detto più sopra, sia nere che trasparenti, ho potuto sempre constatare che esse si comportano come il diamante.

È dunque a ritenersi che il mezzo di compressione da me adottato, conduce come quello di Moissan alla trasformazione del carbonio amorfo in grafite o in diamante.

Chimica. — Azione fisiologica dei cloridrati di dicanfanazina, dicanfanessanazina e canferammina. Nota di D. Lo Monaco e G. Oddo, presentata dal Socio Luciani.

Uno di noi (1) per l'azione della idrazina sulle seguenti due sostanze:

$$\begin{array}{c|cccc} C_8H_{14} & CH - HC \\ \hline CO & OC \\ \hline dicanfora \\ \hline C_7H_{13} & CO & OC \\ \hline C_7H_{13} & CO & OC \\ \hline \end{array}$$

dicanfanessandione

(1) Gazz. Chimica ital., 1997, I, 164 e 172.

RENDICONTI. 1897, Vol. VI, 2º Sem.