

NUOVE OSSERVAZIONI E MISURE SU CRISTALLI
OTTICAMENTE ATTIVI (Na ClO_3).

Nota di ELIGIO PERUCCA.

Già da alcuni anni mi ero proposto di studiare il potere rotatorio di cristalli naturalmente attivi (per esempio quarzo, clorato di sodio) colorati per la presenza in essi di un componente accessorio ad assorbimento selettivo o quasi.

La ricerca, eseguita sull'ametista, non dette alcun risultato a causa della costituzione cristallina estremamente complessa dei cristalli di tal minerale.

Tentativi per ottenere cristalli di clorato di sodio colorati artificialmente furono interrotti nel 1915. Ora, ripresi, sono stati coronati da successo.

Sui cristalli così ottenuti, e su cristalli incolori di clorato sodico, ho compiuto le osservazioni e le misure che qui desidero esporre.

Nelle pagine che seguono:

1. — Descrivo la disposizione sperimentale usata per le misure polarimetriche, disposizione notevole per il modo di ottenere le luci monocromatiche, per il monocromatore, per il cammino dei raggi luminosi nel polarimetro.

2. — Do il risultato di misure di potere rotatorio sul clorato sodico cristallino, puro; nello spettro visibile.

3. — Do il risultato delle misure polarimetriche sui cristalli colorati; esse mostrano che il potere rotatorio di questi cristalli, nel campo di assorbimento della sostanza colorante, presenta una caratteristica nuova e interessante, (variazione del potere rotatorio con l'azimut della vibrazione incidente v. § 4) la quale si sovrappone a una lieve anomalia della dispersione rotatoria nel campo di assorbimento, analoga a

quella scoperta dal Cotton ¹⁾ in alcune soluzioni attive colorate e poi in numerose altre sostanze da vari autori ²⁾.

4. — Descrivo alcune notevoli forme di cristalli incolori di clorato sodico.

5. — Descrivo le caratteristiche morfologiche dei cristalli di clorato sodico artificialmente colorati; in questi si ha di regola la coesistenza dei due tetraedri, ciascuno dei quali, unito a uno stesso pentagono dodecaedro, è caratteristico dei cristalli aventi potere rotatorio di un certo segno; questi cristalli hanno tuttavia sempre potere rotatorio dello stesso segno e di grandezza normale in tutti i loro punti.

Nelle rappresentazioni grafiche di questo lavoro ho usato spesso l'artificio di sostituire, al punto rappresentativo, un segmento ³⁾ le cui dimensioni rappresentano l'errore probabile di cui è affetta la determinazione sperimentale. Il vantaggio che ne risulta per la rappresentazione grafica è tale da farmi sperare che l'artificio suddetto verrà usato anche da altri.

È mio gradito dovere ringraziare i professori Pochettino e Zambonini per l'ospitalità concessami nei loro Istituti e per il benevolo e costante interessamento alle mie ricerche.

§ I. — La disposizione sperimentale per le misure polarimetriche.

Per l'illuminazione monocromatica del polarimetro ho usato righe di arco di vapori metallici. Erano sorgente di luce due archi A_1 e A_2 (fig. 1) a corrente continua (6-8 ampères). La figura mostra come, mediante lo specchio convergente S e gli

¹⁾ A. Cotton. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8, 347, 1896.

²⁾ M. F. Mc Dowell. — *Phys Rew*, 20, 163, 1905. — L. B. Olmstead, *Phys Rew*, 35, 31, 1912. — H. Grossmann (1907-1910), L. Tehugaeff (1909-1913) e i loro collaboratori. — J. Becquerel per il cinabro (1908). — F. Giesel, F. Strumpf, ecc. nei cristalli liquidi (1910-1912). — G. Bruhat (1911); e, recentemente, F. Gray (1916).

³⁾ O più direttamente, un rettangolino, i cui lati rappresentano l'errore probabile delle due grandezze poste in relazione nel grafico.

obbiettivi L_1 e L_2 io abbia potuto ottenere su di F un'immagine degli archi sensibilmente più splendente di quella otte-

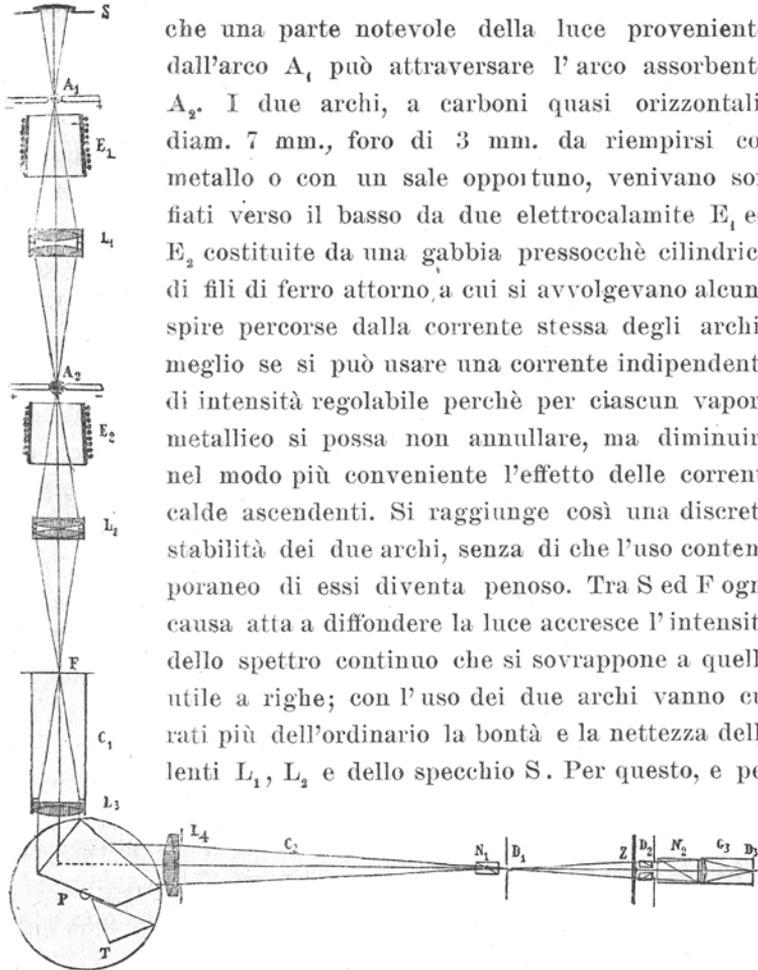


Fig. 1.

la difficoltà di regolazione, io ho ricorso a tutti e due gli archi solo quando era indispensabile il vantaggio luminoso che essi offrono.

¹⁾ G. Gouy. — *C. R.* 158, 1057, 1914.

Il monocromatore è a deviazione costante mediante un prisma solito di Pellin-Broca; alla fenditura del collimatore ho sostituito un foro F con che la simmetria della illuminazione polarimetrica viene avvantaggiata; tutto il collettore C, si riduce alla lente L_4 che forma l'immagine monocromatica del foro F sul diaframma D_1 immediatamente successivo al polarizzatore N_1 . Convien che l'iride di questo diaframma sia occupata esattamente dall'immagine monocromatica di F. L'apertura del collimatore era circa 1:4¹⁾; quindi eguale apertura deve avere la lente più prossima del doublet L_2 . L'apertura dello specchio S e delle altre lenti del sistema L_1, L_2 può anche essere minore; ciò influisce solo sulla distanza SL_2 e sulla grandezza dell'immagine degli archi su F, ma non sulla quantità di luce che attraversa il foro F.

Analogamente l'apertura di L_4 può essere molto minore di 1:4, tanto minore quanto maggiore è la distanza focale f_4 di L_4 (nel mio caso: cm. 50 circa) rispetto a quella f_2 di L_2 (nel mio caso: cm. 17).

È facile convincersi che, a parità di diametro del foro F, la possibilità di separare due immagini monocromatiche date da L_4 su D_1 dipende solo dalla dispersione della sostanza di cui è costituito il prisma (nel mio caso: solfuro di carbonio²⁾) e dalla distanza focale di L_2 , crescendo con l'una e l'altra di queste grandezze; la lente L_4 influisce invece sulla grandezza

¹⁾ H. Du Bois, G. J. Elias. (*ZS. für Instrk.* 31; 1, 79, 136; 1911) si limitano anch'essi ad un'apertura 1:4; mentre io credo che, con l'uso di un foro F in luogo della fenditura, questo rapporto potrebbe venire ampiamente sorpassato con l'uso di una opportuna lente L_2 ; si tratta infatti di ottenere un sistema acromatico e stigmatico all'infinito per i punti di una zona piccolissima e sull'asse ottico.

²⁾ Il prisma a liquido viene anche proposto da G. J. Elias (*ZS. für Instrk.* 31; 136; 1911); ognuno può costruirlo da sé, ma, se i vetri delle pareti non hanno indice eguale a quello del liquido, compaiono immagini monocromatiche nocive dovute alle riflessioni alle superfici vetro-liquido; inoltre, per un prisma a liquido, la variazione della taratura con la temperatura è notevolissima.

delle immagini monocromatiche e sull'apertura dei coni di raggi formanti ciascun punto di questa imagine.

Convien tenere l'ingrandimento $\frac{f_4}{f_3}$ del monocromatore entro valori tali ($3 \div 10$) ¹⁾ che il diaframma D_1 e quindi il polarizzatore N_1 non siano troppo grandi, e ciò è non solo convenienza economica, ma necessità quando si abbia da esaminare al polarimetro un preparato di piccole dimensioni, da piazzarsi in D_1 ; nè l'ingrandimento $\frac{f_4}{f_3}$ può essere troppo piccolo, altrimenti, per non perdere parte della intensità luminosa incidente o deve ridursi troppo la distanza $N_1 N_2$ tra polarizzatore e analizzatore, o si deve usare un sistema analizzatore di dimensioni troppo grandi; nell'uno e nell'altro caso, poi, si compie in ultima analisi un esame polarimetrico del preparato con luce convergente; poichè le iridi dei diaframmi D_1 e D_2 sono notevolmente diverse (quella di D_2 maggiore di quella di D_1) le zone periferiche del campo visivo risulterebbero illuminate da raggi notevolmente obliqui rispetto a quelli che illuminano la zona centrale e verrebbe perduta l'uniformità di illuminazione del campo visivo, così necessaria negli apparecchi a penombra.

Credo utile fermare l'attenzione sulla seguente modificazione apportata al monocromatore.

Con la rotazione del prisma di Pellin-Broca passano successivamente nel polarimetro le radiazioni delle varie lunghezze d'onda, deviate di 90° rispetto al fascio incidente; si evitano spostamenti laterali del raggio monocromatico che si deve impiegare, scegliendo opportunamente l'asse di rotazione del prisma. Sia $r_1 r_2 r_3 r_4 r_5$ (fig. 2) il cammino del raggio centrale del fascio parallelo, di $\lambda = 555 \mu$ (parte media dello spettro visibile); è $r_2 a = r_2 c = r_4 b$, $r_3 d = r_3 c$, $\frac{\text{sen } \alpha}{\text{sen } \beta} = n_{555}$.

¹⁾ Se il monocromatore serve ad altri scopi (per esempio illuminazione al microscopio: M. Berek e F. Jentzsch, *ZS. für Instrk.*, 34, 47, 1914) saranno più opportuni altri valori di tal rapporto.

e in r_4 hanno segno tale, che non si elidono mai. La posizione di P_1 , rispetto al prisma, è funzione di n_{oss} ; con i comuni valori dell'indice, tal posizione è sensibilmente quella indicata in figura.

P_2 è l'intersezione del lato cd con la perpendicolare eP_2 al lato ab nel suo punto di mezzo. P_2 risulta anche sulla bisettrice dell'angolo bac ¹⁾ e quindi $P_2f = P_3e$ (P_2f è la perpendicolare da P_2 ad ac). Che P_2 individui un asse di rotazione conveniente si deduce da ciò: i due triangoli P_2r_2f , P_2r_4e sono eguali; una rotazione ε attorno a P_2 fa spostare il punto d'incidenza da r_2 in r_2' ($\varepsilon = r_2'' P_2 r_2'$); la nuova radiazione in deviazione costante di 90° procederà nel prisma secondo la traiettoria $r_2' r_3' r_4'$, con $r_4 r_4' = r_2 r_2'$; per l'eguaglianza delle figure $r_1 r_2 r_2' P_2$, $r_3 r_4 r_4' P_2$ la stessa rotazione ε condurrà dunque il punto di emergenza r_4' in r_4'' e il raggio emergente avrà ancora la direzione $r_4 r_5$. L'asse di rotazione per P_2 risulta indipendente dall'indice della sostanza con cui è fatto il prisma ed annulla lo spostamento laterale per tutte le parti dello spettro, e non solo in prima approssimazione. Inoltre, se l'asse di rotazione passa per P_2 , la piattaforma girevole del monocromatore può portare²⁾ anche un prisma a riflessione totale T che, in una posizione conveniente della piattaforma, devia di 90° il fascio luminoso incidente inviandolo lungo l'asse del polarimetro. Con questa aggiunta, *l'apparecchio dà anche illuminazione con luce bianca.*

1) V. lav. cit. di W. E. Forsythe.

2) Deve essere $P_2 O_1 = P_2 O_2$; $P_2 O_1 r_4 = P_3 O_1 r - 45^\circ$; $O_1 P_1 O_2$ arbitrario, ma tale che i due prismi non risultino compenetranti, infine il cateto del prisma T deve essere eguale almeno al diametro di L_1 in modo da riceverne completamente il fascio luminoso. Queste condizioni non sono tra loro incompatibili.

Sono, questi, tre vantaggi ¹⁾ dell'asse di rotazione P_2 rispetto all'asse P_1 che, a quanto mi consta, è il solo finora usato dai costruttori.

Il polarimetro consta di un piccolo polarizzatore dopo il quale è il diaframma monocromatore D_1 (iride 2 mm.); N_2 è l'analizzatore di Lippich a tre campi, di cui D_2 è il diaframma (iride 5 mm.; è bene che il fascio divergente monocromatico abbia in D_2 un diametro un po' maggiore di quest'iride). Il cannocchiale di osservazione C_3 si riduce a un semplice oculare puntato sul diaframma D_2 . Il diaframma D_3 è posto qualche millimetro prima del piano dell'immagine di D_1 , e quindi di F , data dall'oculare.

In tal modo, quando un'immagine monocromatica del foro F cade sul diaframma D_1 ²⁾, i tre campi dell'analizzatore compaiono uniformemente illuminati; se la distanza D_1D_2 e il diametro del foro D_1 sono convenientemente legati agli angoli tra le facce dei piccoli nicol di Lippich³⁾, le linee di separazione tra i campi risulteranno evanescenti e si sarà nelle condizioni più favorevoli per le osservazioni.

Se il preparato in esame si pone presso D_1 si ha campo omogeneo e si misura la media dell'effetto dei vari punti del preparato sulla vibrazione luminosa che lo attraversa. Nel mio apparecchio, potevo ridurre l'iride di D_1 fino ad 1 mm., conservando ancora una buona intensità luminosa e quindi una discreta sensibilità. Se il preparato si pone in D_2 si osservano i fenomeni di polarizzazione contemporaneamente in ciascun

¹⁾ Solo i due primi sono sensibili negli spettrometri, il terzo è caratteristico per gli strumenti di illuminazione, nei quali rappresenta un completamento notevole. Sia con P_1 che con P_2 rimane poi l'operazione, relativamente delicata, di posizione degli assi del collimatore e del collettore (o del cannocchiale) lungo le direzioni r_1O_1 , r_2O_1 rispettivamente.

²⁾ Io centravo la varie immagini monocromatiche di F sull'iride di D_1 trasformando, mediante una lente opportuna aggiunta poco dopo D_2 , il microscopio C_3 in un cannocchiale puntato su D_1 . L'operazione di centramento va fatta con cura per essere sicuri di ottenere un baricentro luminoso costante per ciascuna delle righe che si usano.

³⁾ F. Lippich, *Wien. Ber.* 91, II, 1059, 1885.

punto del preparato, ma allora l'uso della penombra è illogico. L'uso degli ordinari tubi polarimetrici, che occupano tutto il tratto D_1D_2 è giustificato solo dal fatto che essi contengono un liquido, dunque una sostanza omogenea, e sono terminati da vetri ben monorifrangenti.

Il cammino per i raggi luminosi, la disposizione per i diaframmi e per l'osservazione oculare quì indicati sono notevolmente più semplici che nei polarimetri ordinari con polarizzatore a penombra. Si potrebbe aggiungere che sarebbe preferibile che il polarizzatore fosse girevole invece dell'analizzatore, per potere compiere così misure di rotazioni anche forti con i campi della penombra sempre egualmente disposti rispetto all'osservatore. In esperienze di fisica è ormai quasi esclusivamente usato l'analizzatore a penombra, perchè soltanto con esso si esamina l'effetto della sostanza in istudio su di una vibrazione luminosa polarizzata in un unico piano.

Immediatamente innanzi all'analizzatore di Lippich, potevo inserire o togliere, a volontà, un analizzatore ellittico a penombra Z , del tipo di Bravais-Zakrzewski, usato nel modo da me indicato in un lavoro precedente¹⁾.

Infine unisco la tabella delle lunghezze d'onda usate (e precisamente i baricentri luminosi calcolati pel mio monocromatore con misure di potere rotatorio sul quarzo²⁾) e un apprezzamento sul valore pratico per ciascuna di esse.

1) *N. Cim.* 6, 179, 1913. — Con un artificio che permetta la facile sostituzione della lente di C_3 con una un pò meno convergente, si può puntare sia sulla penombra di D_1 , sia sulla penombra di Z .

2) Ciò è logico anche nelle zone di maggior anomalia di dispersione rotatoria da me incontrate.

λ in $\mu\mu$ (baric. luminoso)	Sostanza	Osservazioni
670.8	Li ₂ CO ₃	ottima
649.3	Ba(NO ₃) ₂	molto luminosa, baricentro di varie righe molto vicine
643.5	Cd	non molto luminosa
636.0	Zn	molto buona
610.4	Li ₂ CO ₃	ottima
601.6	Mn(NO ₃) ₂	buona
589.3	NaCl	ottima
578.0	Hg	buona
569.0	NaCl	buona; baricentro fortemente influenzato dalla presenza di luce di $\lambda = 589.3$
553.1	Ba(NO ₃) ₂	luminosissima, arco costante, baricentro di varie righe
546.1	Hg	ottima
535.1	TlCl	ottima
521.8	Cu	molto buona
508.6	Cd	ottima
497.2	Li ₂ CO ₃	non molto luminosa
493.4	Ba(NO ₃) ₂	luminosissima, arco costante, baricentro di varie righe
480.0	Cd	ottima
467.8	Cd	buona, ma non molto luminosa
460.8	Sr(NO ₃) ₂	ottima
460.2	Li ₂ CO ₃	ottima
455.3	Ba(NO ₃) ₂	molto luminosa, arco costante, baricentro di varie righe di cui una sola intensa
435.9	Hg	ottima, ma già poco adatta a misure polarimetriche con l'occhio.

Delle righe più spesso usate ho tralasciato la $\lambda = 656,3$ H perchè con i mezzi che avevo a disposizione, non risultava sufficientemente intensa. Per i tubi a vuoto, così come per gli archi a mercurio o al cadmio nel vuoto, e per la luce bianca, la disposizione generale da me usata non sarebbe preferibile a quella particolare e più semplice: sorgente di luce, obiettivo formante l'immagine di questa sul diaframma D₁, vetro o soluzione colorata funzionante da filtro.

Le quattro righe del bario sono comode per la loro intensità, la costanza e la fissità dell'arco, la loro distribuzione nello spettro e, specialmente se unite alla 614 $\mu\mu$, possono bastare da sole a un esame sommario della dispersione di un fenomeno nello spettro visibile. Ma si tratta sempre di una

o due righe molto luminose accompagnate da varie altre meno intense cosicchè occorre determinarne con gran cura il baricentro luminoso e assicurarsi che resti inalterato durante le misure. Buono anche, sebbene finora non usato, il triplet del manganese, $Mn(NO_3)_2$, è però deliquescente; il manganese metallico servirebbe meglio.

Le lunghezze d'onda elencate si trovano anche convenientemente distribuite nello spettro, e permettono quindi la determinazione accurata della dispersione di rotazione, le cui deviazioni dal comportamento normale sono state scopo parziale della mia ricerca.

Pur essendo preferibile una determinazione dei baricentri luminosi che assicurasse la seconda cifra decimale nei valori di λ in $\mu\mu$, noterò che l'incertezza $\pm 0,05\mu\mu$ che hanno i numeri della tabella precedente corrisponde a un'incertezza di circa $0^{\circ},0008$ nei valori del potere rotatorio del clorato di sodio per mm. di spessore, mentre che i valori di questo potere rotatorio, dedotti dalle misure polarimetriche sono affetti da un errore sensibilmente più forte: $0^{\circ},001 \div 0^{\circ},003$ ¹⁾.

§ 2. — Il materiale esaminato.

Le misure polarimetriche sono state eseguite su cristalli di clorato di sodio sia puri sia artificialmente colorati.

I cristalli puri, ottenuti per evaporazione molto lenta, a temperatura piuttosto bassa ($0^{\circ} \div 10^{\circ}$), tabulari, a base quadrata di $10 \div 14$ mm. di lato, altezza 4 mm. circa, limpidi, omogenei, presentavano tracce molto lievi di anomalie ottiche:

¹⁾ Con un monocromatore di costruzione accurata (quello che mi ha servito era stato montato completamente con mezzi di circostanza) si può giungere al $0,01\mu\mu$ nei baricentri luminosi, a scapito però della luminosità. Così il Lowry nei suoi lavori sul potere rotatorio del quarzo *Phil. Trans. Roy. Soc. London (A)* 212, 261, 1913; *Jour. Chem. Soc.* 103 vari lavori 1913) per il quale la precisione nei valori dei baricentri luminosi ha importanza molto maggiore a causa del più forte potere rotatorio. Le luci monocromatiche usate dal Lowry nello spettro visibile sono ben 24, ma la loro distribuzione nello spettro non è molto uniforme.

nelle zone utilizzate per le misure, la birifrangenza non raggiungeva $\frac{1}{500} \lambda$.

I cristalli artificialmente colorati furono da me ottenuti per raffreddamento piuttosto rapido di una soluzione satura a caldo di NaClO_3 e di *bleu china extra* (probabilmente: Trifenil-triparaamido di fenil-totil-carbinolo di -solfonato di Na o di (NH_4) : $\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{N}_3(\text{SO}_3)_1\text{Na}_1$)¹⁾ che presenta una banda di assorbimento nel verde molto netta (v. pag. 134). Non sempre i cristalli si formano colorati, pur quando nel raffreddamento ambedue i componenti passano allo stato solido. Qualche volta i cristalli presentano una colorazione ricca di inclusioni, limitata agli estremi delle diagonali della base tabulare (fig. 3); ivi si presentano anche

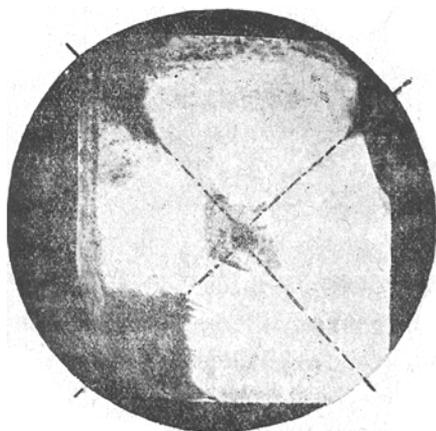


Fig. 3.
Ingr. 7 diam.

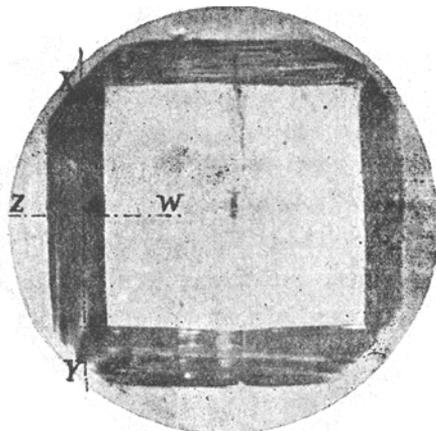


Fig. 4
Ingr. 7 diam.

delle brutte facce di tetraedro. Nella zona colorata il cristallo non ha la consueta limpidezza e le misure polarimetriche non

¹⁾ Alcune altre sostanze coloranti, tra le più comuni furono provate con esito negativo: bleu d'anilina, verde metile, rosanilina, fucsina, cianina, crisanilina, bruno Bismark, wasser blau, solfofucsina, eosina, eritrosina, violetto metile.

sono possibili; nelle zone incolori non presenta nessuna particolarità notevole.

Ma spesso i cristalli colorati conservano la loro omogeneità, la loro monorifrangenza, la loro limpidezza. Il colore risulta costantemente distribuito in una zona del cristallo che forma a questo una specie di bordo colorato; in questa si scorgono

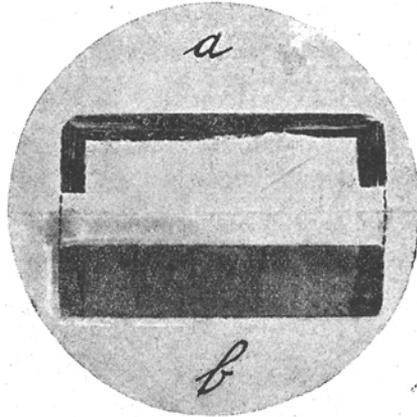


Fig. 5
Ingr. 7 diam.

delle stratificazioni sensibilmente parallele alle faccie cubiche laterali del cristallo; pochissimi strati paralleli alle basi; cosicchè la parte centrale del cristallo è sempre debolmente colorata, se non del tutto incolora (fig. 5 *a*, visto perpendicolarmente alle basi; fig. 5 *b*, lo stesso cristallo visto parallelamente alle basi). Invece, nel bordo, la colorazione è, alcune volte, così intensa, che, sotto uno spessore di 0,2 mm. le misure polarimetriche con le radiazioni assorbite sono ancora penose; altre volte la colorazione è lieve, e dà riflessi colorati a tutto il cristallo pur conservando la accennata struttura a strati.

Dall'esame microscopico fatto in sezioni variamente orientate rispetto agli assi cristallografici, non mi risulta che esi-

stano nel cristallo delle stratificazioni colorate più minute delle precedenti (v. § 4).

Dal risultato dell'esame ultramicroscopico non risulta che la sostanza colorante si trovi allo stato colloidale.

Questi cristalli, sebbene le zone colorate avessero sempre dimensioni molto piccole, si sono prestati alle misure polarimetriche con il risultato che esporrò nel § 4.

Nel § 5 dirò di alcune notevoli proprietà cristallografiche di questi cristalli colorati.

§ 3. — Le misure di potere rotatorio su clorato di sodio puro.

Le misure anteriori sono dovute al Marbach ¹⁾, al Sohnke ²⁾, al Guye ³⁾. Anche Landolt ⁴⁾ ha dato incidentalmente un valore del potere rotatorio del clorato di sodio per il doublet giallo del sodio. I risultati più attendibili sono senza dubbio quelli del Guye, i quali si estendono da $\lambda = 718,5 \mu\mu$; a $\lambda = 257,3 \mu\mu$; e portano fin la terza cifra decimale, ciò che è forse eccessivo, tenuto conto dello spessore dei cristalli usati e del metodo di misura, che comporta delle differenze di 30' nelle varie letture di rotazioni corrispondenti ad una lunghezza d'onda anche nella parte gialla dello spettro.

Data la regolarità della curva di dispersione del Guye, io avrei ritenuto necessario non uno studio accurato del potere rotatorio dei cristalli puri di clorato di sodio, ma soltanto alcune determinazioni atte ad assicurarmi della bontà della disposizione sperimentale e che mi servissero di riferimento per le determinazioni sui cristalli colorati; ma, più recentemente, il Voigt ⁵⁾ ha pubblicato valori del potere rotatorio del clorato

¹⁾ *Pogg. Ann.* 91, 482, 1854.

²⁾ *Wied. Ann.* 3, 516, 1878.

³⁾ *Arch. Sc. Phys. Nat.* [3], 22, 130, 1889.

⁴⁾ *Ber. dent. Chem. Ges.* 29, 2404, 1896.

⁵⁾ *Phys. ZS.* 9, 585, 1908. Sull'attività del clorato di sodio esiste anche un lavoro di Liebisch e Wenzel (*Berl. Ber.* 52, 777, 1917), ma dalla recensione che mi è nota (*Sc. Abs.* 21, 152, 1918) non risulta che fornisca nuovi risultati di misure.

di sodio che, oltre ad essere sensibilmente maggiori di quelli dati dal Guye, non coincidono per i due antipodi nè giacciono su di una curva regolare di dispersione. Queste irregolarità, notevolmente superiori agli errori di osservazione dichiarati dal Voigt vengono attribuite da questo Δ , ad inomogeneità dei cristalli esaminati. Mi è stato dunque necessario assicurarmi della legge di dispersione rotatoria dei cristalli puri per confrontarla con quella dei cristalli colorati; onde le misure sul clorato sodico puro, alle quali dedico questo paragrafo.

Alcune decine di cristalli, tra destrogiri e sinistrogiri, ottenuti da soluzioni di NaClO_3 puro in acqua pura, o in presenza di altri sali; aventi le sole facce del cubo, o anche ben sviluppate altre facce, hanno servito alle misure, e, per ciascuno, in vari punti e in varie direzioni cristallografiche. La birifrangenza accidentale risultò sempre molto piccola ($20' \div 40'$). Ogni cristallo è stato esaminato *in vari azimuth*, volendo così esprimere brevemente che, montata la lamina cristallina perpendicolarmente al raggio luminoso, e fatta una serie di letture polarimetriche¹⁾, ruotavo la lamina, attorno al raggio luminoso come asse, di un angolo sottomultiplo di 180° , p. es. 45° , e facevo un'altra serie di letture; poi di altri 45° ed altra serie di letture e così via, fino ad aver ruotato la lamina di 180° ; in questo azimuth della lamina dovevo evidentemente ritrovare, entro gli errori accidentali di osservazione, lo stesso valore sperimentale della rotazione, corrispondente all'azimut 0° .

Nel senso ora detto dirò spesso d'ora innanzi di osservazioni compiute su di una lamina *in vari azimuth*.

Inoltre le letture polarimetriche venivano ripetute mutando e il valore e il segno dell'angolo della penombra.

¹⁾ Misurata con l'angolo, la cui tg dà il rapporto degli assi della vibrazione ellittica più gonfia trasmessa dal cristallo; la birifrangenza di $20' \div 40'$ corrisponde a $\left(\frac{1}{1000} \div \frac{1}{500}\right)\lambda$ circa espressa in lunghezze d'onda.

²⁾ Da quattro a dieci, secondo la bontà delle condizioni sperimentali.

Da tutte le serie di letture così raccolte potevo così giungere ad una media nella quale erano eliminati gli effetti di influenze accidentali (in particolare della birifrangenza accidentale) le quali risultarono del resto tutte molto piccole. I valori sperimentali mi informavano dell'errore probabile della media di ciascuna serie di letture, esso risultò di $0^{\circ},02 \div 0^{\circ},04$; in base alle serie di letture fatte, e allo spessore del cristallo calcolavo l'errore probabile in $[\alpha]$.

Unisco una tabella di serie di determinazioni di $[\alpha]$ nello spettro visibile¹⁾. Temper. = $13^{\circ},0$.

¹⁾ Eseguite con 18 lunghezze d'onda delle 22 di pag. 121.

$\lambda =$	670,8	649,3	643,5	636,0	610,4	589,3	578,0	569,0	553,1	546,1	521,8	508,6	497,2	493,4	480,0	467,8	460,8	455,3	Spessore del cristallo in mm.	Errore Probabile
I	2,378	2,550	2,600	2,659	2,899	3,118	3,245	3,356	3,561	3,665	4,019	4,241	4,447	4,522	4,791	5,057	5,216	5,345	4,060	0,003 ÷ 0,0006
II	2,385	2,551	2,599	2,662	2,901	3,121	3,249	3,358	3,564	3,659	4,021	4,245	4,449	4,526	4,791	5,056	5,215	5,345	11,272	0,002 ÷ 0,0004
III	2,393	2,558	2,606	2,669	2,908	3,129	3,258	3,365	3,571	3,668	4,035	4,258	4,463	4,536	4,806	5,072	5,232	5,366	12,080	0,002 ÷ 0,0004
IV	2,382	2,549	2,597	2,660	2,898	3,117	3,249	3,353	3,558	3,653	4,019	4,238	4,442	4,517	4,782	5,044	5,207	5,336	10,276	0,002 ÷ 0,0004
V	2,381	2,549	2,596	2,664	2,899	3,118	3,249	3,354	3,559	3,656	4,020	4,241	4,443	4,517	4,782	5,045	5,205	5,338	10,368	0,002 ÷ 0,0004
VI	2,380	2,549	2,595	2,662	2,902	3,116	3,242	3,357	3,556	3,652	4,017	4,237	4,440	4,517	4,779	5,045	5,203	5,331	3,770	0,003 ÷ 0,0006
Media	2,383	2,551	2,559	2,663	2,901	3,120	3,249	3,357	3,561	3,657	4,022	4,243	4,447	4,522	4,788	5,053	5,213	5,344		±0,001
Calc.	2,3825	2,5486	2,5966	2,6604	2,8981	3,1188	3,2476	3,3562	3,5611	3,6572	4,0227	4,2447	4,4501	4,5220	4,7897	5,0541	5,2156	5,3479		
Δ in 0,001	+05,	+24,	+24,	+26,	+19,	+12,	+14,	+08,	-01,	-02,	-07,	-11,	-34,	-00,	-17,	-14,	-26,	-34,		

I cristalli delle serie, I, II, III erano destrorsi, quelli delle serie IV, V, VI erano sinistrorsi. Cinque cristalli in tutto, perchè le serie I e III appartengono a uno stesso cristallo in due direzioni diverse. Mi ero assicurato, mediante alcune determinazioni termoelettriche che la temperatura presa al termometro forse quella del cristallo durante le misure. Così anche lo sferometro per la misura degli spessori, che sono dati in mm., era stato studiato e confrontato con un metro campione, in modo da stabilirne la costanza e il valore del passo.

Dalle numerose determinazioni eseguite ¹⁾ come già si nota dai soli numeri della tabella pubblicata, si può concludere che *soltanto in prima approssimazione il potere rotatorio del clorato di sodio è una costante*: da cristallo a cristallo e, anzi, nelle varie direzioni e nei vari punti di uno stesso cristallo, il potere rotatorio varia di quantità superiori agli errori di osservazione ²⁾.

Non può trattarsi di errori accidentali nelle letture, o di variazioni dai baricentri luminosi calcolati, perchè le deviazioni si trovano in tutti i numeri di una serie, cioè per tutte le lunghezze d'onda; non può essere un errore nella misura della temperatura, la quale poteva essere errata di $0^{\circ},3 \div 0^{\circ},4$, non di più; non può essere un errore nella misura degli spessori perchè misurati sempre con la stessa porzione della vite dello sferometro, la quale, del resto, era risultata notevolmente precisa all'esame diretto su accennato; non può essere uno spostamento accidentale nello zero dell'analizzatore (azimut di eguaglianza dei campi, senza l'introduzione del cristallo attivo)

¹⁾ In serie non complete come le precedenti, perchè prive dei valori corrispondenti a qualche lunghezza d'onda.

²⁾ Variazioni molto inferiori, però, a quelle che Marbach (lav. cit., pag. 486) credeva di aver notato e a quelle irregolari, interessanti la curva di dispersione trovate dal Voigt.

³⁾ L'influenza delle birifrangenze occidentali del cristallo e dei vetri tra i quali il cristallo era racchiuso, ambedue molto piccole, veniva eliminata, come ho già detto, mediante osservazioni con la lamina in vari azimut rispetto alla vibrazione incidente.

perchè ciò porterebbe un errore costante in tutte le λ , inoltre alla fine di ogni serie mi assicuravo sempre della costanza della disposizione sperimentale, rifacendo qualcuna delle misure iniziali e delle misure per determinare lo zero; non può essere, infine, un errore di montaggio della lamina perpendicolarmente al raggio luminoso sia perchè le differenze in segno e in grandezza si ritrovano anche rifacendo da capo il montaggio della lamina da esaminare, sia perchè un tale errore dovrebbe portare a un condensamento dei valori minori del potere rotatorio, ciò che non si è verificato.

E infatti, per $\lambda = 589,3 \text{ Na}$ (p. es.) ho misurato il potere rotatorio su circa venti cristalli, in 49 direzioni fra loro distinte; dunque ho determinato $[\alpha]_D$ 49 volte. Per ciascuna di queste determinazioni ho eseguito almeno venti letture in vari azimut della lamina e con vari valori dell'angolo della penombra; come media di queste letture, e dividendo per lo spessore della lamina, io ottenevo un valore di $[\alpha]_D$, in cui l'errore presumibile era $0,001 \div 0,003$ dipendente dalla bontà del cristallo e dal suo spessore; ogni determinazione di $[\alpha]_D$ veniva così ad avere un certo « peso ». Nella prima linea della tabella sono i valori di $[\alpha]_D^{t=130}$ trovati; in corrispondenza, nella seconda linea, è indicata la somma Σ dei pesi delle determinazioni che a tal valore di $[\alpha]_D$ hanno portato:

$[\alpha]_D^{130}$	3°,111	,112	,113	,114	,115	,116	,117	,118	,119	,120	,121	,122	,123	,124	,125	,126	,127	,128	,129
Σ	6	6	10	6	11	36	33	41	19	21	59	48	45	31	4	4	0	10	12

Che, se da questi numeri si volesse dedurre qualche conclusione, sarebbe piuttosto la condensazione dei valori sperimentali in corrispondenza di 3°, 117; 3°, 122; ma non mi ritengo autorizzato a farlo.

Fallito, a quanto sembra ¹⁾, il tentativo di investigare la costituzione dei cristalli di clorato di sodio mediante i raggi Röntgen, io credo che si possa sperare dallo studio sistematico della variabilità del potere rotatorio qualche luce sulla costituzione dei cristalli attivi del sistema cubico, privi di anomalie ottiche (birifrangenza ordinaria), i quali male si adattano alla teoria di Mallard-Reusch.

La media, pesata, dei valori di $[\alpha]_D^{13}$ risulta

$$[\alpha]_D^{13} = 3,120,$$

con che vengono anche giustificati i valori medi dati a pag. 128 dedotti dalle sole sei serie di valori là riportati. Guye darebbe 3,°116 (ridotto a 13°), e Voigt 3,°170 a 20° (?) e, quindi, 3,°157 a 13.° Naturalmente, la terza e la quarta cifra decimale hanno solo un valore di media, a causa della variabilità del potere rotatorio da cristallo a cristallo.

Per ciò che riguarda, invece, la curva di dispersione di rotazione, *non ho mai riscontrate deviazioni dalla curva di dispersione normale, superiori agli errori di osservazione.*

Una formula che rappresenta bene la curva di dispersione è la seguente (λ espressa in $\mu\mu$, $[\alpha]_\lambda$ espresso in gradi):

$$[\alpha]_\lambda = \frac{1168300}{\lambda^2} - 0,3514 + 0,000000306\lambda^2 \quad (t = 13^\circ)$$

della forma proposta da Drude ²⁾. Una formula a due sole costanti non sarebbe sufficiente, in particolare non lo è la:

$$[\alpha]_\lambda = \frac{a}{\lambda^2 - b}$$

che Lowry ³⁾ propone come sufficiente in molti casi.

¹⁾ W. H. Bragg. e W. L. Bragg. — *X - Rays and Crystal Structure*, pag. 173-1916. — P. P. Ewald u. W. Friedrich. — *An. der Phys*, 44 p. 1184-1914.

²⁾ *Lehrbuch der Optik*, pag. 380, 1900.

³⁾ Vari lavori sul *Journ. Chem. Soc.* 103, 1913, in particolare quello a pag. 1067.

I valori calcolati con la formula precedente a tre costanti sono quelli che compaiono nella penultima riga della tabella, le differenze Δ con i valori sperimentali non solo forti ($0^{\circ},003$ al massimo), ma, se si eccettua la $\lambda = 495, \text{Li}$, variano così regolarm. con λ , da non potersi ritenere errori accidentali. È quindi lecito presumere che la media delle sei serie pubblicate sia scevra da errori sperimentali accidentali superiori a $+0^{\circ},001$ (tranne che per $\lambda = 497,2$).

Naturalmente, a causa della variabilità del potere rotatorio, la terza cifra decimale ha valore solo in quanto fissa la forma della curva sperimentale di dispersione rotatoria ¹⁾.

§. 4. — Le misure di potere rotatorio sui cristalli di clorato di sodio artificialmente colorati.

Queste misure hanno condotto al seguente risultato: *per le luci appartenenti alla zona spettrale assorbita, (massimo di assorbimento per $\lambda = 548 \mu\mu$ circa) il potere rotatorio dei cristalli artificialm. colorati varia al ruotare del cristallo attorno al raggio luminoso come asse; o, brevemente, varia con l'azimut del cristallo rispetto alla vibrazione luminosa incidente.*

Tra i primi cristalli esaminati è stato, ad esempio, quello della fig. 4, nel punto A. Il raggio luminoso era perpendicolare al piano della figura; nell'azimut 0° la vibrazione incidente era, grossolanamente, parallela agli strati colorati cioè parallela alla direzione XY poi la lamina veniva ruotata nel senso inverso al moto delle lancette dell'orologio, rispetto a chi riceve la luce. Temperatura: $13^{\circ},0$. Il cristallo era destrorigiro. Le esperienze hanno dato i seguenti risultati:

¹⁾ Per il quarzo succede certamente una cosa analoga, perchè le differenze tra i risultati ottenuti dai vari sperimentatori sono di molto superiori agli errori di osservazione. (H. Dufet, *Rec. de données numériques III* vol. pag. 787, 1900; F. A. Molby, *Phys. Rev.* 31, 295, 1910; T. M. Lowry, *lav. cit.*

Azimut	$\lambda = 671$	649	636	610	589	578	569	553	546	522	509	493	480	461	455
0°	$[\alpha]_{\lambda}$	2.35	2.49	2.62	2.83	3.04	3.15	3.21	3.40	3.82	4.13	4.44	4.74	5.18	5.32
	Δ	-0.03	-0.06	-0.04	-0.07	-0.08	-0.10	-0.15	-0.26	-0.20	-0.11	-0.08	-0.05	-0.03	-0.02
45°	$[\alpha]_{\lambda}$	2.37	2.54	2.67	2.95	3.21	3.46	3.67	4.13	4.21	4.31	4.55	4.82	5.24	5.37
	Δ	-0.01	-0.01	+0.01	+0.05	+0.09	+0.21	+0.31	+0.53	+0.19	+0.07	+0.03	+0.03	+0.03	+0.03
90°	$[\alpha]_{\lambda}$	2.36	2.51	2.64	2.90	3.14	3.32	3.48	3.91	4.22	4.33	4.56	4.82	5.24	5.38
	Δ	-0.02	-0.04	-0.02	0.00	+0.02	+0.07	+0.12	+0.25	+0.20	+0.09	+0.04	+0.03	+0.03	+0.04
135	$[\alpha]_{\lambda}$	2.32	2.44	2.53	2.76	2.90	2.94	2.99	3.16	3.83	4.16	4.50	4.76	5.22	5.35
	Δ	-0.06	-0.11	-0.13	-0.14	-0.22	-0.31	-0.37	-0.50	-0.19	-0.08	-0.02	-0.03	+0.01	+0.01

L'errore probabile di queste misure era $0^{\circ},03 \div 0^{\circ},04$.

Nella fig. 6 sono rappresentate, in funzione di λ , le differenze Δ tra i valori sperimentali e i valori della curva

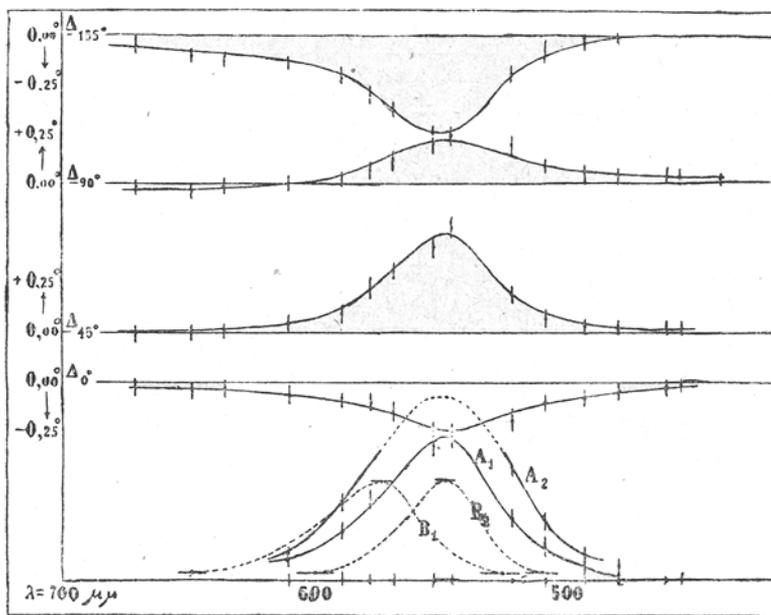


Fig. 6.

campione del § 3; differenze che già compaiono nella tabella precedente; sono inoltre rappresentate le curve di assorbimento del bleu China in soluzione acquosa (B_1) e nei cristalli colorati (B_2). Ai punti rappresentativi dei valori di Δ ho sostituito dei segmentini paralleli all'asse delle ordinate, e la cui lunghezza rappresenta l'errore probabile della determinazione; il punto medio di tali segmentini corrisponde al valore trovato sperimentalmente. Cosa analoga ho fatto per le curve B_1 e B_2 , usando questa volta dei segmentini paralleli all'asse delle ascisse.

Nella fig. 7 ho raccolto 2 gruppi di curve: le prime 3 (I, II, III) si riferiscono allo stesso cristallo precedente, per

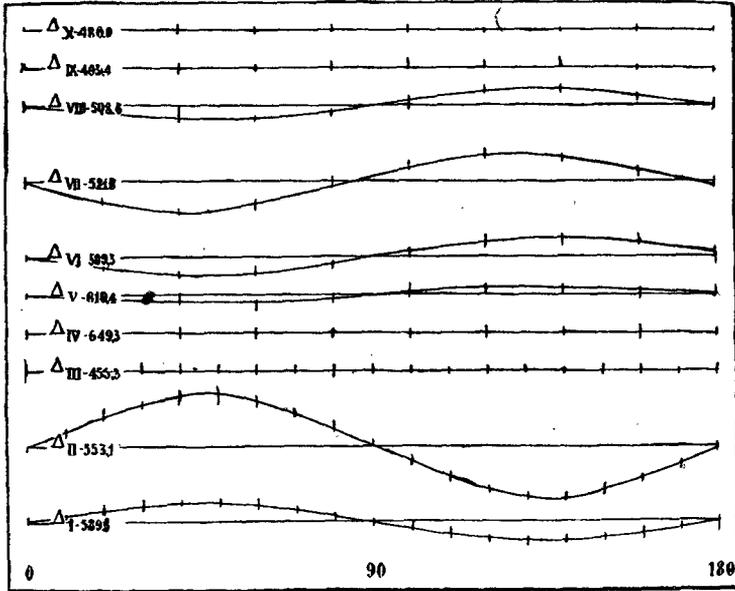


Fig. 7.

$\lambda = 589.3$; $\lambda = 553.1$; $\lambda = 455.3$, rispettivamente, e sono ottenute portando per ascissa l'azimut, per ordinata la differenza Δ tra il potere rotatorio nell'azimut considerato e il potere rotatorio medio. Le condizioni sperimentali sono eguali alle precedenti, ma l'azimut 0° è ora, con buona precisione quello in cui la vibrazione luminosa incidente è parallela agli stati colorati visibili, quindi alla faccia laterale contigua del cristallo. Le altre 7 curve (IV, V, VI, VII, VIII, IX e X) sono ottenute in modo analogo, nelle stesse condizioni sperimentali da un cristallo sinistrogiro colorato quasi quanto il precedente. La precisione di queste misure è stata un po' minore che nel caso precedente a causa della piccolezza del cristallo; per questo mancano le misure nella zona spettrale maggiormente assorbita; le lunghezze d'onda corrispondenti a queste 7 curve

sono, nell'ordine, 649.3; 610.4; 589.3; 521.8; 508,6; 493.4; 480.0.

Queste 16 curve risultano, con buona approssimazione, delle sinusoidi di egual periodo in tutti e due i cristalli. All'azimut 0° corrisponde sensibilmente $\Delta = 0$, ma si nota uno sfasamento di 90° in azimut tra i valori pel cristallo destrogiro e i valori pel cristallo sinistrogiro. Questi fatti si ritrovano in tutti i cristalli esaminati (v. oltre).

Infine, nella fig. 6, ho rappresentato la relazione tra l'entità del fenomeno (differenza tra il potere rotatorio massimo e quello minimo, al variare dell'azimut) e la lunghezza d'onda. La curva A_1 è del cristallo destrogiro; la curva A_2 è del cristallo sinistrogiro. La dipendenza dalla curva di assorbimento B_2 assume così la forma più evidente.

Si ha, dunque, al variare dell'azimut una variazione sinusoidale del potere rotatorio, riferito al mm. di spessore, che raggiunge 1° su $3^\circ,66$ per $\lambda = 546.1$. Si noti che è ancor lecito riferire i risultati sperimentali all'unità di spessore perchè la variazione della rotazione con l'azimut è proporzionale allo spessore; ciò ho verificato con misure in uno stesso punto di un cristallo colorato di cui riducevo successivamente lo

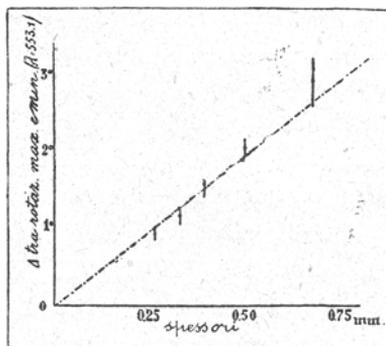


Fig. 8.

spessore; il grafico della fig. 8 riunisce il risultato di queste misure per $\lambda = 553,1$; ascisse sono gli spessori, ordinate sono

le differenze tra il massimo e il minimo potere rotatorio presentato dal cristallo¹⁾. Questo risultato, e la dipendenza dall'assorbimento della sostanza colorante permettono di concludere che il fenomeno non è il risultato di cause accidentali o superficiali, ma ha origine nella massa del cristallo e in quanto è colorato.

Non può essere un effetto di birifrangenza che si sovrappone al potere rotatorio, perchè sia questo, che gli altri cristalli, avevano una birifrangenza molto piccola $\left(\frac{1}{1000} \div \frac{1}{500} \text{ di } \lambda, \text{ con assi paralleli ai bordi della base tabulare quadrata} \right)$, e non più notevole per le λ della zona d'assorbimento del blu China; pur prescindendo dalla piccolezza degli effetti producibili da una tal birifrangenza, resta sempre il fatto che, al ruotare della lamina in istudio attorno al raggio luminoso, si dovrebbero allora avere le rotazioni massime e minime a 45° in azimut l'una dall'altra, mentre le curve precedenti dimostrano che i massimi e i minimi distano di 90° in azimut²⁾.

Il fenomeno, in grado maggiore o minore, è stato trovato senza eccezione in tutti i cristalli colorati ottenuti, con le particolarità su descritte, secondochè si tratta di un cristallo destrogiro o sinistrogiro.

Se il cristallo ha porzioni incolori, ordinariamente la zona centrale³⁾, ivi il fenomeno non c'è; mentre che si presenta

¹⁾ L'esemplare usato in queste misure, intensamente colorato, tanto da rendere penose le osservazioni anche attraverso uno spessore di 0,30 mm., variava dunque di potere rotatorio al variare dell'azimut circa nel rapporto di 4 ad 1.

²⁾ Nè il fatto può attribuirsi all'ineguale comportamento dei campi centrali e laterali dell'analizzatore (*N. Cim.* 5, 352, 1913) perchè, con angoli della penombra eguali ma di segno contrario, si dovrebbero ottenere variazioni di segno opposto del potere rotatorio con l'azimut, ciò che non si è verificato.

³⁾ Finora e così fino a pag. 141, i cristalli si suppongono esaminati sempre con luce che l'attraversa perpendicolarmente alle basi tabulari di appoggio sul cristallizzatore.

in tutto il cristallo nel modo che dirò tra breve, se anche la parte centrale è colorata, sia pur tenuemente.

Nei cristalli fortemente colorati l'effetto è più notevole; così per $\lambda = 589,3$ (più vicino alla λ di massimo assorbimento le misure non erano possibili) le differenze tra potere rotatorio massimo e minimo, per mm. di spessore, hanno raggiunto il valore $1,3^\circ$; con una variazione del potere rotatorio da circa $2,5^\circ$ a circa 4° .

Per $\lambda = 553,1$ un cristallo di spessore 0,33 mm. variava di potere rotatorio con l'azimut da $1^\circ 50'$ circa a $0^\circ 25'$ circa, dunque circa nel rapporto di 4 a 1, che è stato il massimo rapporto trovato. *Mai la rotazione ha cambiato segno.*

Ma anche con tenui colorazioni, presso il centro del cristallo, su di uno spessore di 0,54 mm. ho ottenuto variazioni da $3,15^\circ$ a $1,53^\circ$ cioè quasi nel rapporto di 5 a 3.

La relazione tra l'intensità di colorazione e l'entità del fenomeno non sembra dunque molto semplice.

Sia nei cristalli destrogiri che in quelli sinistrogiri, gli azimut corrispondenti alla rotazione media sono, per qualunque λ , quelli paralleli e perpendicolari all'azimut 0° , quindi paralleli e perpendicolari agli strati e alla faccia laterale contigua del cristallo tabulare; i massimi e i minimi sono a 45° con gli azimut precedenti, quindi risultano paralleli alle diagonali della base tabulare. Ma, variando l'azimut da 0° verso 10° , 20° , ecc. (nel senso inverso al moto delle lancette dell'orologio) si trovano dapprima: nei cristalli destrogiri, gli azimut di potere rotatorio massimo (in valore assoluto); nei cristalli sinistrogiri, gli azimut di potere rotatorio minimo (in valore assoluto).¹

Ciò si verifica facilmente ponendo un cristallo intero tabulare, colorato anche nella zona centrale, sia pure debolmente, tra nicol incrociati, in D_2 (fig. 1) in modo che le basi della tabula siano perpendicolari ai raggi luminosi, e sperimentando con una luce verde, p. es. $\lambda = 553,1$. Si ha (*cristallo sinistrogiro*):

1. — Cristallo con i lati della base paralleli e perpendicolari alla vibrazione luminosa incidente. Una rotazione opportuna dell'analizzatore estingue sensibilmente tutto il campo del cristallo.

2. — Cristallo orientato a 45° rispetto alla vibrazione luminosa (v. fig. 9 a). La rotazione di N_2 (nel senso inverso al moto delle lancette dell'orologio) estingue dapprima due settori

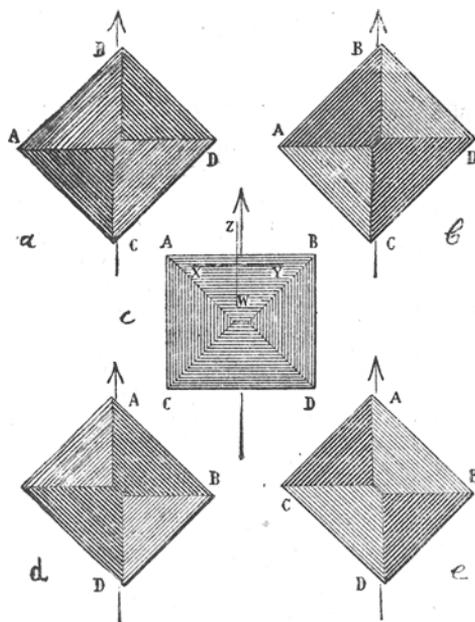


Fig. 9.

opposti (fig. 9 a) poi gli altri due (fig. 9 b); si hanno le rotazioni massima e minima. Se, fissato l'analizzatore in una di queste posizioni di estinzione, si ruota di 45° il cristallo (si ritorna al caso 1.^o) i quattro settori divengono uniformemente e debolmente illuminati (fig. 9 c); una rotazione opportuna dell'analizzatore estingue completamente tutti e quattro i settori (caso 1.^o).

Si riporti il cristallo alla posizione della fig. 9 a, e si estingua nuovamente una coppia opposta di settori (quella

più scura in figura) mediante una conveniente rotazione di N_2 , poi:

3. — Cristallo ruotato di 90° rispetto alla posizione così assunta da esso. La coppia di settori in cui vi era estinzione compare debolmente illuminata, l'altra coppia va all'estinzione (fig. 9 d). La fig. 9 e corrisponde al caso che, ottenuta la figura 9 b, si ruoti il cristallo di 90° .

Per un *cristallo destrogiro* si ottengono gli stessi fenomeni se ancora si ruota N_2 nel senso inverso al moto delle lancette dell'orologio in modo da estinguere dapprima i settori a potere rotatorio massimo in valore assoluto, poi gli altri due.

Per $\lambda = 589,3; 521,8$ le apparenze precedenti, ancor visibili, sono molto più lievi; per $\lambda = 649,3; 455,3$ esse sono scomparse.

In luce bianca, questi cristalli completi e colorati anche al centro, sia pur debolmente, presentano nei casi 2) e 3) delle belle e vistose differenze di colore tra le coppie di settori opposti. Le differenze di colore variano al ruotare di N_2 , e si scambiano se il cristallo viene ruotato di 90° in modo da passare dal caso 2) al caso 3). Esse si spiegano facilmente dopo ciò che si è detto.

In questo modo ci si assicura rapidamente dell'esistenza del fenomeno, che si è presentato, ripeto, in tutti i cristalli colorati da me ottenuti.

Se viene asportato lo strato parallelo alla base ABCD, contenente il colore, così che la zona centrale diventi incolore, le parvenze precedenti spariscono.

Influenza della temperatura. — Scaldando il cristallo, il fenomeno non muta notevolmente fino a circa 85° ; a tal temperatura bruscamente scompare, e più non torna col raffreddamento. I cristalli in cui il fenomeno è così scomparso, non presentano alcuna variazione apparente, sia pure microscopica: la colorazione è rimasta inalterata; la limpidezza, le stratificazioni visibili, la birifrangenza accidentale, la rotazione del

piano di polarizzazione sono anch'esse immutate; anche dopo più di due mesi il fenomeno non è ricomparso.

A causa della piccolissima quantità di sostanza colorante nei già piccoli cristalli, mi sembra impossibile che si possa sperare qualche risultato da metodi diretti di ricerca dell'esistenza di una trasformazione fisicochimica.

Che si tratti in particolare di una disidratazione è cosa improbabile: nè il clorato sodico nè il bleu china contengono acqua di cristallizzazione; nè può trattarsi di acqua inclusa o assorbita perchè il cristallo che ha perduto la caratteristica precedente in seguito a riscaldamento, non la riacquista se lasciato all'aria umida per qualche ora e anche se lievemente umettato; e poi si tratta di un fenomeno troppo fortemente legato alla presenza della sostanza colorante, onde si dovrebbe poi pensare a un'azione della disidratazione sulla sostanza colorante, indi di questa sul potere rotatorio: l'ipotesi non avrebbe pregio di semplicità.

* * *

Quando son venuto finora esponendo si potrebbe accordare con la seguente ipotesi: esistono nel cristallo colorato delle stratificazioni colorate ¹⁾ alternate con strati incolori o quasi; queste stratificazioni, parallele in ciascun settore agli spigoli corrispondenti AB, BD, DC, CA (fig. 9) della base, attraversate dai raggi luminosi, agiscono sul piano di vibrazione della luce incidente come la pila di lastre nelle esperienze fondamentali di polarizzazione: il piano di vibrazione, attraverso la pila di lastre ruota (tranne per due azimut privilegiati), avvicinandosi al piano di incidenza. Questa rotazione

¹⁾ Viola (*Rend. Acc. Linc.* 25 II, pag. 292, 1916) riesce a mostrare una costituzione a strati nei cristalli misti $(Mg, Zn) SO_4 + 7H_2O$. Invece, secondo la costituzione dei cristalli misti indicata da L. Vegard e H. Schjelderup (*Phys. ZS.*, p. 93, 1917; *Sc. Abs.*, 20 p. 300, 1917) le stratificazioni colorate non sarebbero costituite da bleu china soltanto, ma avrebbero un eccesso di bleu china; probabilmente sarebbero l'unica parte effettivamente « cristallo misto ».

del piano di polarizzazione si aggiunge a quella propria del NaClO_3 .

Si spiegano così facilmente: 1.^o — La dipendenza del fenomeno dall'assorbimento; infatti solo nel campo di assorbimento è notevole la differenza di indice tra il NaClO_3 puro e il bleu china (per quest'ultimo l'indice sarà anormale). 2.^o — La posizione degli azimut di rotazione massima, minima e media nei cristalli destri e sinistri. 3.^o — La forma sinusoidale delle curve della fig. 7.

Ma notiamo subito che gli strati non possono essere quelli, quasi paralleli alle facce laterali del cristallo, che si vedono nelle microfotografie, perchè persistono inalterati anche al microscopio, dopo che il cristallo, scaldato, non presenta più il fenomeno.

Saranno altre stratificazioni minutissime, distrutte dalla temperatura di circa 85° e che più non si formano?

Questi strati, supposti piani e paralleli dovrebbero essere paralleli, già si è detto, agli spigoli contigui AB, BD, DC, CA (fig. 9) rispettivamente in ciascun settore.

Sicchè una lamina tagliata secondo il piano ZW perpendicolare al disegno (fig. 9 c) ed esaminata nel senso XY o non dovrebbe presentare il fenomeno in istudio, o, se si vuol tener conto del fatto che il fascio luminoso non è parallelo, ma divergente, e che l'angolo d'incidenza è prossimo a 90° , quindi $\cos(i - r)$ piuttosto diverso da 1 (i angolo d'incidenza, r angolo di rifrazione tra clorato puro e strati colorati), potrebbe anche presentare il fenomeno, e allora l'azimut di rotazione media, assieme coll'accennato parallelismo agli spigoli, individuerrebbe la giacitura degli strati.

Ebbene, l'esperienza, per una lamina ZW esaminata nel senso XY ha mostrato che il fenomeno sussiste ancora sensibilmente nella stessa grandezza, e l'azimut di rotazione media è parallelo alla faccia laterale del cristallo. Dunque, se queste stratificazioni esistono, sono sensibilmente parallele alle facce laterali del cristallo, e, nelle condizioni sperimentali fi-

nora sfruttate, il fenomeno dovrebbe essere teoricamente nullo, ma si manifesterebbe per le due ragioni già dette: il fascio luminoso non è parallelo, ma divergente; $\cos(i - r)$ è sensibilmente diverso da 1, e anche per tutte le cause di errore (taglio della lamina, suo montaggio al polarimetro) che deviano le stratificazioni dalla posizione teorica (parallelismo al raggio luminoso).

Ma allora una lamina tagliata secondo il piano XY (perpendicolare al disegno), ed esaminata nel senso ZW dovrebbe comportarsi come una pila di lastre posta perpendicolarmente al fascio luminoso. Per la divergenza di questo, pel cattivo taglio e montaggio della lamina, pel gran numero di strati attraversati dal raggio luminoso, è ancora ammissibile l'esistenza del fenomeno; ma inclinazioni opportune (bastano alcuni gradi) della lamina rispetto al raggio luminoso farebbero ruotare il piano di incidenza dei raggi luminosi sulle stratificazioni fino a fargli assumere qualunque orientamento rispetto alle facce del cristallo. L'esperienza non ha confermato questo: una bella lamina, tagliata secondo XY ed esaminata nel senso ZW presentava il fenomeno; l'azimut di rotazione media era quello parallelo allo spigolo AB (fig. 9 c), e nè questo, nè l'entità del fenomeno variavano sensibilmente inclinando notevolmente (fino a più di 10°) e in ogni senso la lamina, rispetto al raggio luminoso.

Queste prove sono state eseguite su di un numero piuttosto esiguo di sezioni e la penultima prova (sesto capoverso pag. 142) su sezioni di dimensioni così piccole (circa 1 mm. \times 1 mm.) da rendere difficilissime le osservazioni polarimetriche; nè mi è riuscito di ottenere cristalli con zone colorate più grosse. Permettono però di concludere che *il fenomeno osservato non si può attribuire senz'altro a stratificazioni piane e tutte tra loro parallele*. Non si può escludere che una più artificiosa e complessa ipotesi di stratificazioni di forma, spessore e dimensioni opportune possa dar ragione dei fatti osservati, ma tentativi in questo senso mi sembrano prematuri

finchè non si dispone di un corredo più ricco di risultati sperimentali, ottenuto da materiale migliore (per orientamento e taglio delle lamine) di quello di cui disponevo e che io stesso dovevo prepararmi¹⁾.

*
* *

In questi cristalli colorati occorre dunque cominciare col definire cosa sia il potere rotatorio, prima di cercarne una anomalia nella legge di dispersione nel campo di assorbimento (*Cotton*). Nel modo più logico tal potere rotatorio sarà la media dei poteri rotatori presi in azimut tra loro equidistanti e sottomultipli di 90°, entro un'estensione di 180° in azimut. Ebbene, i poteri rotatori così ottenuti per *tutti* i cristalli colorati esaminati presentano nella curva di dispersione, nel campo di assorbimento, delle deviazioni dalla forma della curva di dispersione trovata per il clorato sodico puro. Le deviazioni, notevolmente concordi, ma sol di poco superiori agli errori di osservazione, indicano un potere rotatorio minore del normale dalla parte rossa, maggiore del normale dalla parte violetta rispetto al campo di assorbimento; ciò per i cristalli destrogiri; viceversa per i cristalli sinistrogiri.

§ 5. — Osservazioni cristallografiche sul clorato di sodio.

Cristalli incolori. — Esiste già una numerosa bibliografia su questo argomento²⁾. Sono state osservate le facce del cubo {100}, del rombododecaedro {110}, dei pentagonododecaedri {210}, {120}, dei tetraedri {111}, {111}, dei deltoidecaedri {332}, {332}. A temperatura ordinaria, per cristallizzazione da soluzioni di clorato di sodio puro in acqua si presentano quasi esclusivamente le facce del cubo, Marbach³⁾ osserva il te-

¹⁾ Ho anche ottenuta una lamina a facce parallele a una faccia di tetraedro, ma così piccola e brutta, che non ho potuto eseguire con essa nessuna determinazione degna di fede.

²⁾ P. Groth *Chem. Kryst.*, II vol. p. 84, 1908.

³⁾ *Pogg. Ann.*, 91, p. 482, 1854.

traedro o il pentagonododecaedro dominanti. Caratteristici i geminati descritti dal Groth ¹⁾, costituiti da due tetraedri, uno destrogiro, l'altro sinistrogiro, compenetrantisi. Hauer ²⁾ ha notato l'influenza di quantità anche piccole di Na_2SO_4 sull'abito cristallino del clorato di sodio; ottiene in queste condizioni il tetraedro come forma dominante. Foullon ³⁾, proseguendo le osservazioni di Hauer, descrive cristalli di clorato sodico in cui le facce del cubo, del rombododecaedro, del tetraedro coesistono quasi egualmente sviluppate.

Durante i numerosi tentativi per ottenere i cristalli artificialmente colorati; ho ottenuto cristalli ⁴⁾ di clorato sodico puro, aventi abiti caratteristici e così diversi da quelli già noti, che ho ritenuto utile il seguente cenno:

1. — Cristalli col cubo dominante; pentagonododecaedro e tetraedro subordinati, e di questi bene sviluppate le facce di tre ottanti, le altre appena visibili, impiantati per una faccia di cubo. Do la figura (fig. 10) ⁵⁾ di uno di questi cristalli che presentava anche delle esilissime facce del rombododecaedro

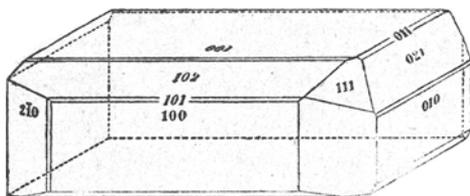


Fig. 10.

Ingr 4 diam. circa

e, unico esemplare, tre facce piccolissime ma visibili anche ad occhio di un altro pentagonododecaedro; per la loro stret-

¹⁾ *Pogg. Ann.*, 158, p. 214, 1876.

²⁾ *Verh. d. K.K. Geol. Reichsanst.* Wien, p. 58, 1877.

³⁾ *Verh. d. K.K. Geol. Reichsanst.* Wien, p. 22, 1880.

⁴⁾ Sempre impiantati sul fondo del cristallizzatore mediante una faccia cristallografica di cubo, rombododecaedro o tetraedro, fornita di tremie, spesso bellissime.

⁵⁾ Nelle figure che seguono, gli spigoli disegnati più marcatamente sono quelli che limitano la faccia di impianto del cristallo.

tezza e il loro scarso splendore non fu possibile determinarne il simbolo.

2. — Cristalli col cubo dominante, rombododecaedro e tetraedro subordinati; una faccia del tetraedro, però, sviluppatissima, è faccia d'impianto del cristallo sul cristallizzatore e presenta bellissime tremie triangolari. Delle facce del rombo dodecaedro le tre convergenti nel vertice opposto alla faccia del tetraedro che è faccia d'impianto sono bene sviluppate, poco o per nulla visibili le altre (fig. 11).

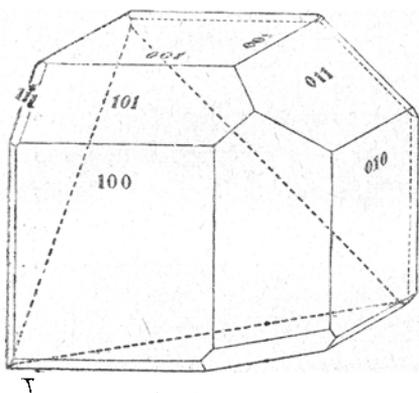


Fig. 11

Ingr. 7 diam. circa

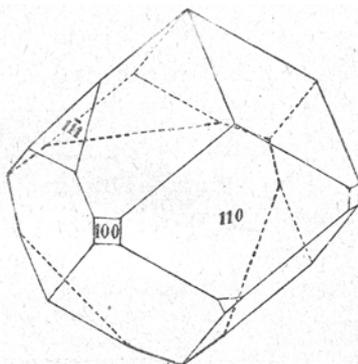


Fig. 12

Ingr. 10 diam. circa

3. — Cristalli analoghi ai precedenti per l'impianto e per il grande sviluppo della faccia d'impianto, ma le altre facce del tetraedro e le facce del cubo sono assolutamente accessorie, dominano invece le facce del rombododecaedro (fig. 12). La faccia d'impianto in certo modo dimezza il cristallo.

4. Cristalli come quelli del num. 3) cioè rombododecaedro dominante, cubo e tetraedro subordinati; quasi dimezzati dalla faccia d'impianto che è questa volta una del cubo.

5. — Cristalli con rombododecaedro dominante e completo, impiantati mediante una delle sue facce. Subordinate, molto piccole e qualcuna invisibile le facce del cubo e del tetraedro (fig. 13).

6. — Cristalli con tetraedro dominante; due sole facce di cubo molto sviluppate (una di queste è faccia d'impianto),

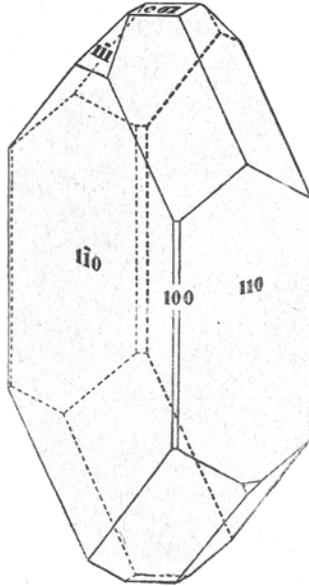


Fig. 13

Ingr. 10 diam. circa

le altre quattro ridottissime, in qualche individuo addirittura tutte quattro invisibili; smussature di rombododecaedro (fig. 14).

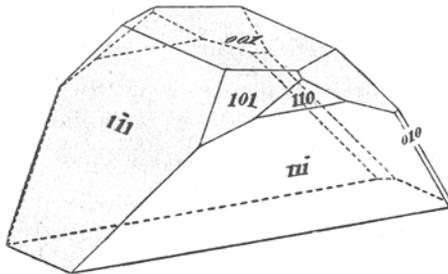


Fig. 14.

Ingr. 10 diam. circa

7. — Cristalli con cubo e tetraedro egualmente sviluppati.

8. — Cristalli con cubo, rombododecaedro e tetraedro egualmente sviluppati.

9. — Cristalli, infine, in cui le forme solite (cubo, rombododecaedro e tetraedro) hanno un tal sviluppo relativo, da dare al cristallo l'abito della fig. 15; faccia d'impianto, una del rombododecaedro.

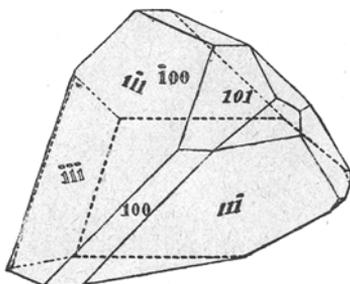


Fig. 15.

Ingr. 8 d am. circa

Oltre questi tipi caratteristici, ho anche ottenuto cristalli da considerarsi come appartenenti a tipi intermedi. In ogni caso, però, mentre cubo o tetraedro possono costituire l'individuo cristallino ciascuno da solo, o loro due soli; e mentre il pentagonododecaedro può coesistere con il solo cubo, ho sempre trovati e il cubo e il tetraedro uniti al rombododecaedro, sia pure subordinati ¹⁾.

Tutti gli abiti precedenti li ho ottenuti aggiungendo alla soluzione di clorato sodico una certa quantità di solfato di nichel; con la presenza di solfato di sodio ho bensì ottenuto, d'accordo con i risultati di Hauer e di Foullon, cristalli con la forma tetraedrica dominante e anche con facce di rombododecaedro e di cubo ben visibili, ma non ho ottenuto individui aventi il rombododecaedro assolutamente dominante.

¹⁾ I cristalli che presentano altre forme oltre il cubo sono prevalentemente destrogiri (cfr. Marbach, *Pogg. Ann.* 91 p. 485, 1854), ma ve ne sono di sinistrogiri; non è dunque giusto ciò che in proposito leggesi sul Gmelin-Kraut *Anorg. Chemie*, II¹, pag. 369, 1906.

Cristalli artificialmente colorati. — Questi cristalli hanno quasi sempre il cubo dominante, qualche volta l'individuo era costituito da un tetraedro semplice, o unito al cubo come nella fig. 14, ma senza le smussature di rombododecaedro, che, nei cristalli colorati non ho mai riscontrato. Nella grande maggioranza dei casi, i cristalli, ad abito cubico, *presentano tutti i vertici smussati dai due tetraedri*; il loro potere rotatorio ha in tutti i punti segno e valore costante; il valore del potere rotatorio è sensibilmente normale, a parte il fenomeno studiato al § 4.

Anche nei cristalli nei quali la colorazione è limitata alle estremità delle diagonali (v. pag. 123 e fig. 3), sono presenti sullo stesso individuo tutti e due i tetraedri.

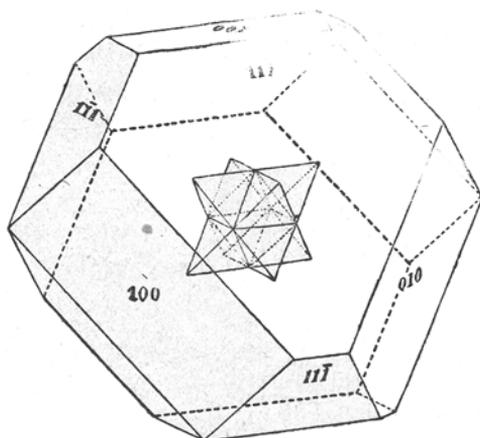


Fig. 16.

Ingr. 20 diam. circa

Più interessante è l'esame dei cristalli colorati di cui al primo capoverso di pag. 124, cristalli omogenei e limpidi. Di questi possono farsi cristallograficamente tre gruppi, di cui specialmente notevoli il 2.^o e il 3.^o In tutti i gruppi sonvi cristalli destrorsi e sinistrorsi.

1. — Cristalli col cubo dominante, piccole smussature dei due tetraedri coesistenti, qualche volta appena visibili, così che non è possibile un esame dettagliato di esse ¹⁾.



Fig. 17.
Ingr. 20 diam

2. — Cristalli col cubo e i due tetraedri quasi egualmente sviluppati, ma due facce opposte, l'una di un tetraedro, l'altra dell'altro, sono dominanti ed una è faccia d'impianto, sicchè il cristallo assume forma tabulare a contorno apparente esagonale (fig. 16, 17). Al centro si presenta, delineato come da un velo di sostanza colorante, il geminato dei due tetraedri ²⁾ che dovrebbero essere l'uno destrogiro, l'altro sinistrogiro; il cristallo però ha potere rotatorio di un sol segno e di valore sensibilmente normale, e non mi è stato possibile decidere se i tetraedri che compaiono al centro hanno attività opposta, a causa della piccolezza dei cristalli ($2 \div 3$ mm. di diametro) e della notevole birifrangenza accidentale che sempre si manifesta attorno a ciò che è stato il germe del cristallo. La colorazione, in stratificazioni ben visibili, è raccolta verso la periferia del cristallo.

¹⁾ Così i cristalli delle fig. 4 e 5, ove sono ben visibili le smussature dei due tetraedri, solo un po' deteriorate e arrotondate dalle manipolazioni.

²⁾ P. Groth *Pogg. Ann.* 158 p. 218, 1876.

3. — Cristalli tabulari, impiantati per una faccia del cubo. Sono presenti: cubo, pentagonododecaedro e i due tetraedri (fig. 18). Questi cristalli, debolmente colorati, limpidi, di dimen-

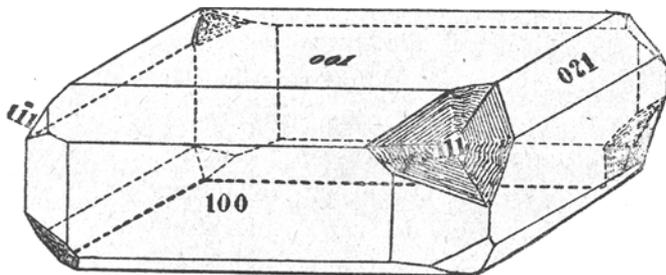


Fig. 18.
Ingr. 7 diam. circa

sioni notevoli (fino a $9 \times 9 \times 3,5$ mm.) si sono prestati a un esame cristallografico più dettagliato. I due tetraedri hanno effettivamente proprietà distinte; quello che, unito al pentagonododecaedro, determina il segno del potere rotatorio del cristallo è sempre meno sviluppato, ma le sue facce sono piane

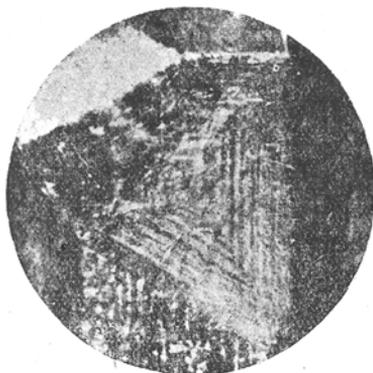
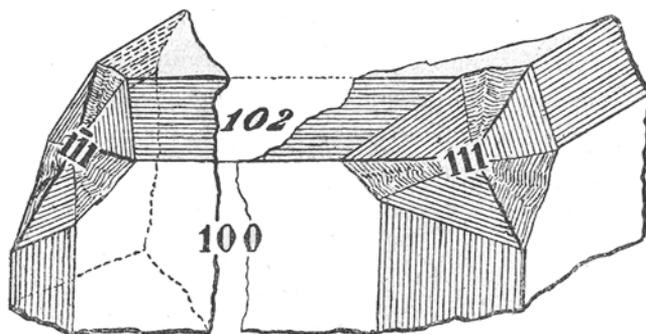


Fig. 19.
Ingr. 20 diam.

o lievissimamente striate, così da fornire, col goniometro a riflessione, immagini discrete. L'altro tetraedro, non corrispondente al segno del potere rotatorio, più sviluppato, presenta le facce striate regolarmente (fig. 18 e microfotografia fig. 19). Le stria-

ture formano, nel caso più completo, delle specie di esagoni a lati paralleli alle facce contigue del cristallo. Se una delle facce contigue (cubiche e pentagonododecaedriche) manca, la striatura corrispondente. Le striature sono regolari nei settori corrispondenti alle facce del pentagonododecaedro; irregolari e incavate nei settori corrispondenti alle facce del cubo. La figura si presenta nel complesso come una specie di piramide esagonale (nel caso più completo) di altezza piccolissima rispetto alle dimensioni della base, e con tre dei suoi sei spigoli uscenti dal vertice più netti e marcati¹⁾. Nei cristalli ad attività opposta, le figure sono l'una immagine speculare (e non sovrapponibile) dell'altra (fig. 20).



destrorso

Fig. 20.

sinistrorso

Ingr. 10 volte circa

Infine, anche le facce del pentagonododecaedro sono regolarmente striate parallelamente agli spigoli contigui (100), (010) ecc. Le facce del cubo non sono striate²⁾. Le striature

¹⁾ Non sono state possibili misure goniometriche per il riconoscimento delle faccette.

²⁾ Invero sarebbe stato più facilmente accordabile con le idee di Mallard e Reusch sulla costituzione dei cristalli, che devono la loro attività alla forma cristallina il caso che fossero striate le facce del cubo e non quelle del pentagonododecaedro.

descritte non sono dovute a stratificazioni del cristallo generate da un saltuario sviluppo del cristallo. Ciò avviene qualche volta, ma dà luogo a striature sulle facce del pentagono-dodecaedro molto più grossolane e facilmente riconoscibili.

* * *

Concludendo, anche dal punto di vista cristallografico, i cristalli colorati mostrano proprietà notevoli. Il Groth accenna bensì alla possibilità di coesistenza dei due tetraedri in uno stesso individuo di clorato di sodio a potere rotatorio di segno e grandezza costanti ¹⁾, ma non è ben chiaro in quali condizioni si siano formati i cristalli che egli esamina; certo si tratta di casi rarissimi. Tra le molte centinaia di cristalli incolori da me esaminati, ottenuti a temperature relativamente basse, qualche volta anche sotto 0°, non uno presentava i due tetraedri coesistenti, mentre di regola essi si presentano nei cristalli colorati con bleu china, ottenuti a temperature notevolmente più elevate. E si noti che, se la cristallizzazione, anche in presenza della sostanza colorante, ha fornito cristalli incolori, ciò che spesso succede, essi non presentano i due tetraedri.

Per quanto riguarda il fenomeno descritto al § 4, oltre che completare le osservazioni come ho già detto, sarebbe interessante studiare se si tratti di un caso isolato o se si presenta anche con altre sostanze coloranti che si riesca a far cristallizzare col clorato sodico, o con altri cristalli attivi, per esempio col bromato di sodio, anch'esso monometrico. Si potrebbe anche pensare ai cristalli di quarzo che la natura ci offre colorati; ho esaminato infatti alcune ametiste, ma tutte risultarono a costituzione troppo complessa per permettere misure polarimetriche; un bel campione di quarzo affumicato

¹⁾ *Pogg. Ann.* 158, p. 214, 1876; *Phys. Kryst.* 4.º Aufl. p. 518, 1905 i due tetraedri coesistenti col cubo; non accenna alla presenza di facce del pentagonododecaedro.

dette anche lui esito negativo. Naturalmente il quarzo non si trova nelle condizioni più adatte a questa ricerca, a causa della sua birifrangenza che, anche con lievissime inclinazioni dell'asse ottico rispetto al raggio luminoso, disturba assolutamente le misure.

Noterò che non ho riscontrato il fenomeno di una rotazione del piano di polarizzazione per effetto di stratificazioni colorate in due bei campioni di fluorina notevolmente colorati a strati, e gentilmente a me concessi dal prof. Pochettino.

Istituto Fisico della R. Università.

Torino, 10-5-1919.