

---

**STUDIO OTTICO DEGLI STRATI SOTTILI DEPOSTI PER ELETTROLISI**  
**SU UN ANODO DI ALLUMINIO**  
*di* O. M. CORBINO.

1. — In un lavoro precedente<sup>1)</sup>, eseguito in collaborazione col Dott. Maresca, accennammo alle colorazioni omogenee che si manifestano su un anodo speculare d'alluminio dopo la sua *formazione*.

Nell'intento di dedurre nuovi elementi sulla esistenza e sulle proprietà dello strato isolante cui è dovuto il comportamento dell'anodo di alluminio, intrapresi uno studio delle proprietà ottiche dell'anodo stesso in corrispondenza dei diversi trattamenti elettrici subiti.

Nel corso delle ricerche ebbi a incontrare difficoltà impreviste: alcune, di ordine puramente ottico, poterono essere completamente chiarite; altre relative all'interpretazione sintetica dei risultati e al loro collegamento coi fenomeni elettrici prima osservati condurrebbero alla conclusione che, oltre allo strato dielettrico, e ad esso sovrapposto, si abbia sulla lamina un altro deposito trasparente di spessore notevolmente maggiore e di poca o nessuna influenza sul comportamento elettrico della lamina.

Espongo in questa Memoria i particolari delle ricerche eseguite e le considerazioni che giustificano l'interpretazione sopra accennata.

2. — La teoria dell'interferenza in lamine molto sottili deposte su metallo presenta, com'è noto, delle complicazioni dovute al diverso effetto subito dalle componenti della vibrazione incidente prese parallelamente e normalmente al piano di incidenza, e al diverso modo con cui si compie la riflessione sulla lamina trasparente e sul metallo. La teoria completa di Airy non è quindi applicabile a questo caso; e del resto si

1) Corbino e Maresca. Atti A. E. I. Vol. 10, fasc. 3-4, p. 16, 1906; Nuovo Cimento. Vol. 12, p. 5, 1906.

può astrarre in prima approssimazione dagli effetti dovuti alle riflessioni multiple sulle faccie della lamina trasparente, la considerazione dei quali costituisce in fondo la caratteristica della teoria di Airy, e che diviene superflua quando per l'osservazione delle interferenze si ricorra a luce bianca, scomposta allo spettroscopio, e si ricerchino le lunghezze d'onda per cui si ha interferenza completa.

Ho quindi preferito, nella ricerca d'un metodo per la misura ottica dello spessore di questi strati trasparenti molto sottili, stabilire anzitutto una teoria elementare che è anche applicabile allo studio dei fenomeni in luce bianca; essa si è mostrata molto comoda per la rapida interpretazione dei risultati, dato l'impiego che vi si fa dei metodi grafici.

3. — La vibrazione incidente sia diretta (fig. 1) a  $45^\circ$  dal piano d'incidenza che supponiamo, per fissare le idee, orizzontale. Le componenti riflesse sulla lamina trasparente siano  $R_0$  ed  $R_v$ ; le componenti della luce trasmessa, che ha subita la riflessione metallica e la rifrazione per ritornare nell'aria, siano  $T_0$  e  $T_v$ . Componendo separatamente  $R_0$  e  $T_0$ , da una parte, ed  $R_v$  e  $T_v$  dall'altra si otterranno due vibrazioni O e V, l'una

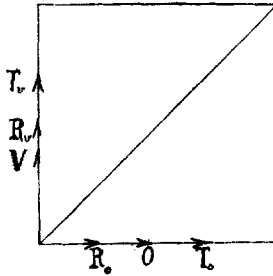


Fig. 1.

orizzontale e l'altra verticale, il cui ritardo è determinabile sperimentalmente e dal quale vogliamo dedurre lo spessore dello strato. Il ritardo relativo tra  $R_v$  e  $T_v$ , può essere valutato tenendo conto: 1° del ritardo di fase di  $\pi$  subito da tutti i colori nella riflessione sulla prima lamina; 2° dell'anticipo di fase che chiamerò  $\Delta$ , anch'esso sensibilmente lo stesso per tutti i colori, subito dalla  $T_v$  nella riflessione sul metallo, e

deducibile dalle formole note della riflessione metallica <sup>1)</sup>; 3° del ritardo di fase  $\delta$  subito da  $T_v$  rispetto a  $R_v$  per l'ineguale cammino percorso e che è dato da :

$$\delta = \frac{2 a n \cos \phi}{2 \pi \lambda}$$

ove  $a$  denota lo spessore dello strato,  $n$  il suo indice di rifrazione,  $\phi$  l'angolo formato dal raggio entro la lamina con la normale, e  $\lambda$  la lunghezza d'onda della luce considerata. Quest'ultimo ritardo, quasi eguale per tutte le luci se valutato in differenza di cammino, è notevolmente diverso da colore a colore se espresso in differenza di fase.

In modo analogo si può valutare il ritardo relativo tra  $R_0$  e  $T_0$ , tenendo conto che  $R_0$  subisce un ritardo di  $\pi$  o di zero secondo che l'incidenza è inferiore o superiore all'angolo di polarizzazione.

4. — Lo studio riuscirebbe a prima vista semplificato servendosi di luce incidente a vibrazioni orizzontali o verticali; però in tal caso, per l'ineguale intensità delle vibrazioni interferenti  $R_0$  e  $T_0$ , ovvero  $R_v$  e  $T_v$ , che han subito riflessioni tanto diverse, l'interferenza non sarebbe completa. Effettivamente le colorazioni dello strato, deboli generalmente in luce ordinaria (per la sovrapposizione delle tinte diverse dovute alle due componenti) si avviano alquanto per l'impiego di luce polarizzata verticalmente o orizzontalmente, ma non abbastanza per dare, con qualunque incidenza, bande visibili nello spettroscopio, nè l'osservazione semplice delle tinte può esser sufficiente per riconoscere l'ordine delle interferenze cui esse corrispondono. L'impiego della luce polarizzata a 45° dal piano d'incidenza, e in ciò consiste la caratteristica del metodo da me seguito, permette di trasformare il ritardo tra  $T_v$  ed  $R_v$ , o tra  $T_0$  ed  $R_0$ , in ritardo tra le vibrazioni risultanti *ortogonali* V e O, cioè in un ritardo di birifrangenza. Ne segue che i colori per cui tale ritardo tra V e O è un multiplo di  $\pi$ , daranno luogo a una vibrazione risultante rettilinea,

1) V. Drude, Reflexion und brechung an absorbierenden Medien, in "Winkelmann Hand. d. Phys. „

completamente estinguibile con un analizzatore opportunamente orientato. Si riesce allora ad avere bande nello spettro non solo per qualunque incidenza, ma anche per immersione della laminetta in un liquido, malgrado con ciò venga fortemente ridotta la luce riflessa sulla prima faccia. Tutto questo, s'intende bene, presuppone che la luce complessivamente riflessa dalla lamina sia a tinte piatte, che cioè lo spessore dello strato trasparente sia ovunque lo stesso, la qual cosa si ha appunto in modo sorprendente con l'anodo di alluminio. In mancanza di questa uniformità di spessore occorrerebbe proiettare sulla fenditura dello spettroscopio un'immagine reale della lamina.

5. — La ricerca del ritardo tra le componenti finali  $V$  e  $O$  è immediata col metodo analitico ma si presta poco alla comprensione sintetica dei risultati.

Se si esprime con  $\omega t$  la fase della vibrazione incidente in un determinato punto della lamina, prima che avvenga la riflessione, allora le componenti della vibrazione riflessa sulla prima lamina si potranno rappresentare con

$$r_v = R_v \text{ sen } (\omega t - \pi)$$

$$r_o = R_o \text{ sen } (\omega t - \pi)$$

con che si tien conto esplicito del ritardo dovuto alla riflessione, e si suppone l'angolo d'incidenza inferiore all'angolo di polarizzazione; invece le componenti della luce che ha traversato la lamina e si sovrappone alla precedente, si potranno rappresentare con

$$t_v = T_v \text{ sen } (\omega t + \Delta - \delta)$$

$$t_o = T_o \text{ sen } (\omega t + \Delta' - \delta)$$

nelle quali sono indicati con simboli diversi,  $\Delta$  e  $\Delta'$ , gli anticipi dovuti alla riflessione metallica perchè così richiede la teoria generale; vedremo però che nel nostro caso è sensibilmente

$$\Delta = \Delta'.$$

Dalle formole date si potrebbero ricavare facilmente le ampiezze  $V, O$  e le fasi  $\alpha$  e  $\beta$  delle componenti definitive ortogonali, e quindi dedurre la loro differenza di fase

$$\phi = \alpha - \beta.$$

Molto più semplice è il metodo geometrico, che permette di dedurre subito quello che veramente occorre nella misura e di riconoscere l'andamento generale del fenomeno. Se l'origine delle fasi, corrispondente alla fase  $\omega t$ , si rappresenta con  $OA$  (fig. 2) e si computano i ritardi o gli anticipi come spostamenti angolari da  $OA$  dei vettori corrispondenti, allora la  $R_v$  sarà rappresentata da  $OR_v$ , mentre la  $T_v$  subirà da una

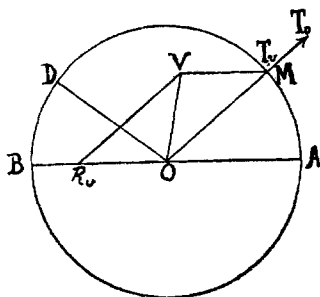


Fig. 2.

parte un anticipo  $AOD$ , dovuto alla riflessione metallica ed eguale all'incirca per tutti i colori, e dall'altra un ritardo  $\delta$ , variabile da colore a colore.

Per le varie luci dello spettro, adunque, le fasi di  $T_v$  saranno distribuite su un cerchio di centro  $O$ , con uno spostamento da  $D$  all'incirca inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda.

Consideriamo il colore cui corrisponde, per esempio, la fase  $MOA$ . Componendo  $OM$  con  $R_v$  si avrà in  $OV$  l'ampiezza e la fase della vibrazione complessiva verticale; in modo analogo si potrebbe trovare la complessiva orizzontale  $O$ , risultante da  $R_o$  e  $T_o$ ; e dedurre infine il ritardo tra  $V$  e  $O$ .

Ammettiamo, per semplicità, e vedremo che con ciò non si commettono gravi errori, che sia trascurabile la differenza

tra gli anticipi  $\Delta$   $\Delta'$  relativi alla componente verticale e alla orizzontale per la riflessione metallica; allora la  $T_v$  e la  $T_o$  avranno la stessa fase per ciascun colore. Ammettiamo ancora di adoperare come direzione della luce incidente quella di polarizzazione rispetto alla lamina trasparente, cosicchè sia  $R_o$  sensibilmente nulla. Allora  $OM$  dà anche la fase di  $T_o$  che si identifica con la complessiva vibrazione orizzontale  $O$  perchè è nulla  $R_o$ .

Adunque il ritardo tra le componenti definitive ortogonali  $V$  e  $O$  sarà senz'altro misurato dall'angolo  $VO T$ . Si deduce quindi che le  $V$  e  $O$  costituiranno un rettilineo solo per quei colori che nel cerchio son diretti secondo  $OA$  ovvero  $OB$ .

6. — Nel 1° caso (fig. 3) tornando al sistema di rappresentazione della fig. 1, la  $R_v$  e la  $T_v$  saranno in opposizione di fase,

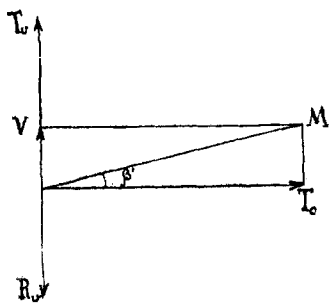


Fig. 3.

e daranno una vibrazione risultante  $V$  eguale alla loro differenza

$$V = T_v - R_v.$$

Invece  $T_o$  sarà in fase con  $T_v$  e quindi con  $V$ , cosicchè la luce emergente sarà polarizzata rettilineamente secondo  $OM$ . La si potrà estinguere con un nicol orientato opportunamente, e precisamente in un azimut  $\beta$ , contato dalla posizione verticale della sua sezione principale e il cui valore è dato da

$$(2) \quad \text{tang } \beta = \frac{T_v - R_v}{T_o}$$

Nel secondo caso (fig. 4) la  $R_v$  e la  $T_v$  saranno in concordanza di fase e dirette entrambe al disotto di  $O$ ; dando luogo a una risultante

$$V = T_v + R_v.$$

Anche  $T_0$  sarà invertita rispetto al caso precedente, e in

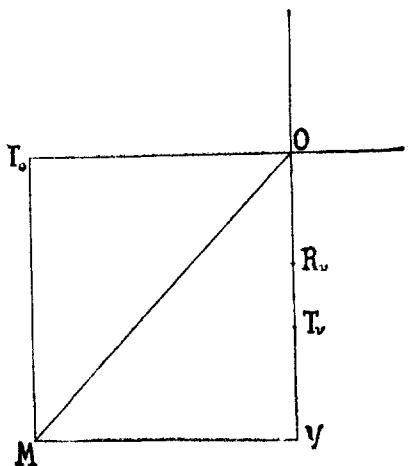


Fig. 4.

fase con  $V$ , ne risulterà una vibrazione rettilinea  $OM$  estinguibile per un azimut  $\beta'$  dell'analizzatore tale che

$$(3) \quad \operatorname{tg} \beta' = \frac{T_v + R_v}{T_0}.$$

Adunque per due azimut dell'analizzatore  $\beta$  e  $\beta'$  di cui il primo è sempre minore di  $45^\circ$  ed il secondo sempre maggiore si avranno due sistemi di bande oscure nello spettro; il primo corrisponderà alle lunghezze d'onda per cui

$$(4) \quad -\Delta + \delta = 2K\pi$$

il secondo a quelle per cui

$$(5) \quad -\Delta + \delta = (2K + 1)\pi$$

per valori interi di  $K$  a partire da zero.

Con luce incidente a vibrazioni verticali si avrà interferenza parziale appunto nei colori per cui è  $R_v$  opposto a  $T_v$ , e cioè si estingueranno parzialmente (per l'ineguaglianza di  $R_v$  e  $T_v$ ) appunto i colori che, con polarizzatore a  $45^\circ$ , si estinguono totalmente nell'azimut  $\beta$  dell'analizzatore (minore di  $45^\circ$ ). Chiamerò in seguito prima e seconda posizione dell'analizzatore quelle corrispondenti all'azimut  $\beta$  e all'azimut  $\beta'$  e per cui valgono rispettivamente la (2) e la (3).

7. — Abbiamo finora supposto che sia nulla  $R_0$ , cioè che l'angolo d'incidenza sia quello di polarizzazione. Si riconosce subito però che finchè si tratta di ricercare i colori per cui si ha ricostituzione della vibrazione rettilinea, cioè quelli le cui fasi son dirette secondo  $OA$  o  $OB$  (fig. 2) nessuno spostamento delle bande si avrà per la presenza della  $R_0$ , anch'essa diretta secondo  $OA$  o  $OB$ . Sarà modificato solo, com'è facile vedere, il valore degli angoli  $\beta$  e  $\beta'$ .

8. — L'andamento dell'ellitticità per i colori interposti tra  $A$  e  $B$ , nelle due semicirconferenze, può dedursi facilmente con la costruzione che segue. Torniamo a supporre che la  $R_0$  sia nulla. Allora per un colore la cui fase è rappresentata da  $OM$  (fig. 5), l'ellitticità corrisponde all'angolo  $VOM = OVR_v$ . Passando da un colore a un altro in ordine progressivo, il punto  $M$  si muoverà lungo il cerchio di centro  $O$ , e il punto  $V$  lungo un altro cerchio di centro  $R_v$  e di raggio eguale al

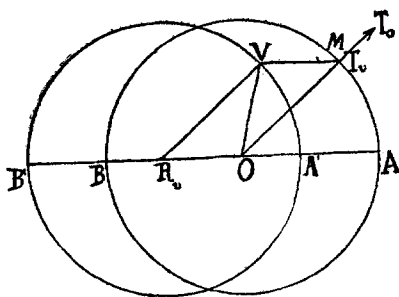


Fig. 5.

primo. Cosicchè se si riporta sul cerchio di centro  $R_v$  la distribuzione dei colori già tracciata per quello di centro  $O$ , e



si fa muovere  $V$  mantenendolo collegato con  $R_v$  e  $O$ , l'angolo al vertice  $OVR_v$  darà la ellitticità corrispondente.

9. — Si riconosce così immediatamente che partendo, per es. da  $A'$  e muovendosi nel senso d'incontrare ritardi  $\delta$  crescenti, cioè lunghezze d'onda decrescenti, l'ellitticità (corrispondente a un anticipo della componente orizzontale sulla verticale) acquisterà valori crescenti a cominciare da zero, raggiungerà un massimo, e poi tornerà a diminuire fino a zero, per cambiare di segno al di là.

Per un ritardo  $\delta$  (dovuto allo spessore) non troppo grande, i colori possono essere distribuiti in un arco minore di una circonferenza, non si avrà allora nello spettro visibile più di una banda. Sia, per fissare le idee, lo sviluppo complessivo dello spettro visibile poco maggiore di una semi-circonferenza, ed esaminiamo i due casi più notevoli in cui il colore medio dello spettro si trova sul diametro orizzontale o su quello verticale. Mentre nel primo caso, partendo da un estremo dello spettro, s'incontrerà un'ellitticità che diviene zero nel punto medio e cambia di segno al di là, nel secondo si avrà una ellitticità nulla agli estremi e dello stesso segno in tutto lo spettro. Si deduce da ciò che mentre il primo fenomeno è analogo a quello dovuto a una lamina cristallina di un certo spessore, il secondo caso non ha niente di simile nella polarizzazione cromatica, poichè per una lamina cristallina che dissemini le fasi dei vari colori in una semi-circonferenza da  $A$  a  $B$ , l'ellitticità *cresce* progressivamente da zero a  $\pi$ .

Ne deriva una conseguenza importante. Mentre nel primo caso l'ellitticità per i vari colori è analoga a quella dovuta a una lamina cristallina, e quindi è *compensabile* per tutti i colori con una lamina di spessore conveniente, questo compenso è impossibile nel secondo caso. Adunque con l'impiego del compensatore di Babinet si dovrà ottenere nel primo caso un semplice spostamento della frangia centrale, che resterà nera o bianca all'incirca, mentre la frangia centrale non sarà più acromatica nel secondo caso, malgrado questo possa corrispondere a uno spessore *minore* della lamina deposta sul metallo. L'esperienza conferma questo risultato, come vedremo a suo tempo.

Da quanto si è detto si può riconoscere come sia indispensabile per misurare il ritardo  $\delta$  la conoscenza dell' anticipo  $\Delta$  dovuto alla riflessione metallica, soprattutto per lamine molto sottili, cioè per piccoli valori di  $\delta$ . Le formole che danno  $\Delta$  per le due componenti, verticale e orizzontale, della vibrazione in funzione dell'incidenza, del coefficiente di assorbimento  $K$  e dell'indice di rifrazione  $\nu$  sono piuttosto complicate<sup>1)</sup>; ma si semplificano notevolmente quando si possa ammettere che  $\nu^2(1 + K^2)$  è piuttosto grande rispetto all'unità. Tale ipotesi può farsi indubbiamente per la riflessione da aria in alluminio, poichè per questo metallo si ha secondo le determinazioni del Drude

$$\nu = 1,44; \quad K = 3,63.$$

Nel caso della riflessione dalla lamina trasparente al metallo, l'espressione  $\nu^2(1 + K^2)$  diminuisce alquanto perchè al posto di  $\nu$  bisogna sostituire l'indice relativo tra l'alluminio e il primo mezzo; con ciò  $\nu^2(1 + K^2)$  diviene all'incirca metà, ma può ancora farsi l'ipotesi di prima. Le formole del Drude (per il vettore di Fresnel) divengono allora indicando con  $\Delta$  l'anticipo della componente verticale, con  $\Delta'$  quello della componente orizzontale e con  $\phi$  l'angolo d'incidenza sul metallo:

$$\begin{aligned} \operatorname{tang} \Delta &= - \frac{2 \nu K \cos \phi}{\nu^2 (1 + K^2) - \cos^2 \phi}, \\ \operatorname{tang} \Delta' &= - \frac{2 \nu K \cos \phi}{\nu^2 (1 + K^2) \cos^2 \phi - 1}. \end{aligned}$$

Per il calcolo dei valori di  $\Delta$  e  $\Delta'$  occorre fare un'ipotesi sull'indice di rifrazione dello strato. Ammettendo il valore medio 1,43 (dedotto per via indiretta come sarà visto più in là), e per  $\cos \phi$  il valore 0,82 corrispondente all'incidenza di polarizzazione totale sulla lamina trasparente risulta

$$\operatorname{tang} \Delta = - 0,32, \quad \operatorname{tang} \Delta' = - 0,44,$$

1) Drude, l. c.

cioè dovendo essere l'anticipo inferiore a  $180^\circ$  ;

$$\Delta = 162^\circ \equiv 0,45 \lambda$$

$$\Delta' = 156^\circ \equiv 0,43 \lambda .$$

Come si vede  $\Delta$  si può senza grave errore ritenere eguale a  $\Delta'$ .

A dimostrare poi che il valore supposto per l'indice di rifrazione non ha grande influenza sul risultato dal calcolo, basta rifarlo nell'ipotesi che quell'indice abbia il valore, certo troppo grande, 1, 6. Risulta allora, per un'incidenza sul metallo di  $30^\circ$ , corrispondente al nuovo valore dell'angolo di polarizzazione,

$$\Delta \equiv 0,42 \lambda , \quad \Delta' \equiv 0,40 \lambda .$$

In quel che segue io mi atterrò ai primi valori supposti eguali tra loro, in prima approssimazione, cioè assumerò :

$$\Delta = \Delta' = 159^\circ \equiv 0,44 \lambda .$$

#### 11. — *Modo di far le misure.*

Mi servii per queste ricerche d'un cerchio graduato orizzontale lungo il quale potevano scorrere due pezzi portanti due nicol, girevoli alla loro volta intorno all'asse di due cerchi graduati verticali. Per uno dei nicol penetrava un fascio di luce solare che si rifletteva sulla laminetta d'alluminio disposta nel centro del grande cerchio, ed era poi ricevuto nel secondo nicol. La luce emergente da questo cadeva sulla fenditura d'uno spettroscopio a piccola dispersione. Le laminette, lavorate prima della formazione in modo da renderle perfettamente speculari, si sottoponevano al trattamento elettrolitico nel modo riferito nel lavoro precedente. Indi venivano lavate e asciugate; il processo seguito in questa seconda operazione non aveva però nessuna influenza sulle proprietà ottiche, dipendenti solo dal trattamento elettrico subito dalla lamina.

Disponendo il polarizzatore con la sezione principale verticale, per avere luce a vibrazioni verticali, e facendo rotare la laminetta in modo da aumentare l'angolo di incidenza progressivamente da zero a  $90^\circ$ , si notarono nella luce riflessa delle tinte che divenivano molto vive solo per grandi incidenze, tali cioè che la luce riflessa sulla prima faccia, la  $R_v$ ,

divenisse all'incirca eguale alla  $T_v$ , riflessa sul metallo. Anche il colore della luce riflessa cambia con l'incidenza, almeno nelle lamine formate a tensioni piuttosto alte. Se la luce incidente era invece a vibrazioni orizzontali, per incidenza normale si aveva la stessa tinta che per vibrazioni verticali; essa si sbiadiva sempre più all'aumentare dell'incidenza, fino ad aversi un minimo di colorazione per l'incidenza di polarizzazione totale, in cui è quasi nulla l'intensità di una delle luci interferenti cioè di quella riflessa sulla prima faccia; con ciò veniva abbastanza esattamente determinata l'incidenza di polarizzazione totale e quindi l'indice di rifrazione medio dello strato.

Al di là si ripresentava la colorazione, molto diversa da quella avuta con nicol verticale, poichè la  $R_0$  non subiva più il ritardo di  $\frac{1}{2}$  onda sulla prima faccia; la colorazione diveniva più viva per grandi incidenze, quando cioè  $R_0$  si era tanto accresciuta da divenire uguale a  $T_0$ .

La banda allo spettroscopio era solo visibile sotto l'incidenza per cui i colori divenivano più vivi. Invece orientando il polarizzatore a  $45^\circ$  dal piano d'incidenza, e ricevendo sul secondo nicol la luce riflessa, dando al nicol analizzatore una opportuna posizione, si potevano ottenere colorazioni vivissime e quindi bande nello spettro per qualunque incidenza. Per le lamine molto sottili si avea la banda nello spettro soltanto per una delle due orientazioni dell'analizzatore corrispondenti agli azimut  $\beta, \beta'$  per le più spesse la si otteneva per entrambe. Gli azimut  $\beta, \beta'$ ; determinanti dalle formole (2) e (3), dipendono dal valore dell'angolo d'incidenza e dalla specularità della lamina più o meno alterata dal processo elettrolitico.

12. — Si cominciò col verificare, per una lamina vergine, che le proprietà della superficie non fossero molto lontane da quelle realizzate dal Drude nella determinazione delle costanti ottiche dell'alluminio. Le osservazioni furono fatte coi metodi soliti, ricorrendo a luce di sodio e al compensatore di Babinet. I valori ottenuti per l'incidenza di massima polarizzazione (cui corrisponde la differenza di fase di  $\frac{\pi}{2}$  tra le componenti verticale e orizzontale della luce riflessa) e per l'azimut della rista-

bilita polarizzazione rettilinea, concordarono entro gli errori sperimentali con quelli avuti dal Drude. Debbo però dichiarare che l'apparecchio da me usato non era un vero apparecchio di misura, ma un'accozzaglia di pezzi di strumenti diversi destinati ad uso scolastico, fatta eccezione di un compensatore di Babinet gentilmente prestatomi dal Prof. Macaluso, Direttore dell'Istituto Fisico di Palermo. Cosicchè le incertezze nelle misure non erano indifferenti; fortunatamente però nelle altre determinazioni di cui dovrò dire non era più necessaria grande precisione nella misura degli angoli.

### *Risultati.*

Laminette formate per due ore a tensioni diverse nel tartrato doppio di K e Na.

13. — Laminetta N. 1 formata a 8 volt. Essa nel suo aspetto generale non presenta nessuna differenza con una lamina vergine ed esaminata in luce polarizzata non dà nessuna colorazione per qualunque incidenza.

L'unica manifestazione ottica del cambiamento superficiale della lamina si rivela in una modificazione della riflessione metallica rispetto ad una lamina vergine, fenomeno che fu ricercato invano dal Lippman col platino polarizzato <sup>1)</sup>. Così per un angolo d'incidenza di  $60^\circ$  la frangia centrale del compensatore di Babinet si manifestò più spostata che con una laminetta vergine; ciò indica che malgrado per la presenza dello strato la luce cada sul metallo con un'incidenza minore, pure la differenza di fase tra le componenti verticale e orizzontale diviene maggiore (circa doppia) essendo sempre la verticale in anticipo. Pare adunque che in questo caso lo strato non abbia altro effetto che di provocare due riflessioni diverse una di natura vitrea, l'altra di natura metallica. Allora la  $R_v$  subisce un ritardo di  $\pi$ , la  $T_v$  un anticipo di  $162^\circ$ , e insieme danno la  $O V$  (fig. 6), in una fase intermedia e sensibilmente eguale per tutti i colori, almeno nei limiti per cui i coefficienti  $\nu$  e  $K$  di Drude sono indipendenti dal colore. Quanto alla comples-

1) Lippmann, Journ. d. Phys. S. I, 1, X, p. 202; 1881.

siva vibrazione orizzontale essa si riduce alla  $T_0$ , poichè la  $R_0$  è nulla, dato il valore dell'incidenza. La fase di  $T_0$  è rappre-

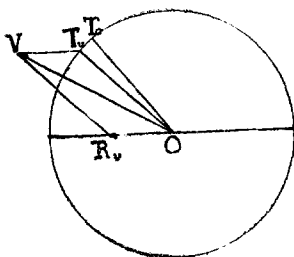


Fig. 6.

sentata nella figura a  $156^\circ$  da  $O A$ . Si riconosce subito che la ellitticità  $V O T_0$  è maggiore e nello stesso senso di quella dovuta alla riflessione metallica  $T_v O T_0$ , e può esser maggiore di quella che competerebbe alla riflessione metallica sotto  $60^\circ$ , tanto più se si pensa che per un po' di ritardo dovuto all'ineguale cammino percorso da  $T_0$  e  $T_v$  rispetto a  $R_v$ , le  $T$  sono ricacciate un po' indietro verso destra.

Malgrado il piccolo spessore l'andamento qualitativo dei fenomeni è quindi quale si lascia prevedere dalla teoria della riflessione e della rifrazione. Dal punto di vista quantitativo la questione merita ulteriore esame, il che spero di poter fare se avrò i mezzi occorrenti.

14. — Laminetta N. 2 formata a 30 volt.

Cominciano a presentarsi dei fenomeni di colorazione, ma molto lievi.

In luce polarizzata a  $45^\circ$  dal piano verticale e per incidenza  $55^\circ$ , non si ha nessuna vera banda nello spettro, solo s'intravede che se ne forma qualcuna nell'ultravioletto, cosicchè l'estremo violetto visibile si oscura un poco con l'analizzatore in prima posizione.

Questo dimostra che la luce riflessa dal metallo, che ha subito l'anticipo  $\Delta$  viene ricacciata indietro per lo spessore dello strato, e già l'ultra-violetto è giunto in  $O A$  (fig. 2).

Al compensatore di Babinet si nota uno spostamento della

frangia centrale, bianca o nera, che non è più perfettamente acromatica.

15. — Laminetta N. 3 formata a 61 volt.

La lamina presenta, oltre una lieve diminuzione del potere speculare, una tinta generale grigiastra.

Con polarizzatore verticale, si ha una tinta bluastra che varia poco di qualità con l'incidenza e che diviene viva per una incidenza di circa 78°.

Con polarizzatore orizzontale la tinta, bluastra per incidenza normale, si scolora al crescere dell'incidenza, la scolorazione è quasi completa intorno all'incidenza di 55°, al di là la tinta tende al bianco.

Con polarizzatore a 45° dal verticale, incidenza 55° e analizzatore in prima posizione (precisamente a 28°), si ha una tinta molto viva cui corrisponde nello spettro una bella banda sulla riga B. Con l'analizzatore in seconda posizione non si ha alcuna banda nello spettro visibile per quell'incidenza.

Come si è visto nella teoria le bande ottenute con l'analizzatore in prima posizione corrispondono a quelle radiazioni la cui fase è diretta secondo O A. È chiaro adunque che nel caso attuale la fase della luce della riga B, che ha subito l'anticipo  $\Delta$  per la riflessione metallica, è stata riportata, per effetto dello spessore in O A; le altre radiazioni più rifrangibili sono distribuite nel semicerchio A C B, in ordine di lunghezza d'onda decrescenti; nessuna però dello spettro visibile raggiunge O B, come è dimostrato dal fatto che con analizzatore in seconda posizione non si ha banda nello spettro. Ciò prova che siamo nel caso della formola (4) per  $K = 0$ , cioè:

$$-\Delta + \delta = 0$$

e

$$\Delta = \delta.$$

Si deduce che per  $\lambda = 0,69$  (riga B) si ha in virtù delle (1) e (6)

$$\frac{2dn \cos \phi}{\lambda} = 0,44$$

da cui per  $n = 1,43$  e  $\cos \phi = 0,82$  si deduce

$$d = 0,13 \text{ micron.}$$

Trovandosi le varie radiazioni dello spettro disseminate lungo la semi circonferenza inferiore, siamo nelle condizioni del 2° caso esaminato al N. 9 e quindi al compensatore di Babinet deve sparire ogni traccia di frangia centrale. Effettivamente le frangie del compensatore in luce bianca acquistano un aspetto singolarissimo, quale non mi si era presentato nessuna volta nell'impiego frequente di quell'apparecchio. Com'è naturale con un compensatore a tinte piatte non fu possibile estinguere la luce in tutto lo spettro.

16. — Laminetta N. 4 formata a 110 volt.

Con luce a vibrazioni verticali la luce riflessa, di tinta aranciata per incidenza normale, tende verso il bianco al crescere dell'incidenza. Con luce a vibrazioni orizzontali la tinta aranciata che si ha in luce normale si scolora quasi completamente per l'incidenza  $55^\circ$ , poi cambia bruscamente di colore fino a divenire un vivo porpora a  $80^\circ$  d'incidenza. Con polarizzatore a  $45^\circ$  e incidenza  $55^\circ$  nessuna tinta e nessuna banda nello spettro disponendo l'analizzatore in prima posizione, invece disponendolo in seconda posizione e precisamente a  $50^\circ$ , si ha una bella tinta quasi porpora, cui corrisponde una nettissima banda nello spettro situata tra le righe D ed E e precisamente alla lunghezza d'onda 0,57. Si deduce da ciò che la luce di lunghezza d'onda 0,57 ha subito un tale ritardo per effetto dello spessore da compensare l'anticipo e far passare il vettore rappresentante la fase da O A in O B (fig. 2). Siamo cioè nelle condizioni della formola (3) per  $K = 0$ , cioè si ha per la lunghezza d'onda 0,57

$$\delta = \Delta + \pi$$

e quindi

$$2dn \cos \phi = (0,44 + 0,5) \lambda = 0,54.$$

Si ottiene quindi, con le ipotesi fatte prima per  $n$  e  $\cos \phi$ ,

$$d = 0,23 \text{ micron.}$$

Le luci più rifrangibili si troveranno nel semicerchio superiore, quelle meno rifrangibili nel semicerchio inferiore;



nessuna di esse, tra le visibili, raggiunge la fase O A, ecco perchè con l'analizzatore in prima posizione non si osservano bande nello spettro. Si vede ancora che la distribuzione dei colori è quella del 1° caso del N. 9, cioè dev' essere possibile compensare la ellitticità per tutti i colori con una lamina di conveniente spessore. Effettivamente al compensatore di Babinet torna a vedersi la frangia centrale abbastanza acromatica che era sparita con la laminetta formata a 60 volt, e pur avendosi adesso uno spessore maggiore. La teoria è quindi confermata in tutti i particolari.

17. — Laminetta N. 5, formata a 145 volt.

Con questa lamina, per l'accresciuto spessore, lo sviluppo dello spettro visibile nel cerchio supera quello avuto nel caso precedente, cosicchè mentre secondo O A si trova la luce di lunghezza d'onda 0,50, secondo O B si ha già l'estremo rosso.

Infatti, sempre con polarizzatore a 45° e incidenza di 55° si ha per la prima posizione dell'analizzatore ( $\beta = 18^\circ$ ) una bella banda tra le righe *b* ed F; e per la seconda posizione si intravede una banda nell'estremo rosso. Riferendosi alla prima, sarà adunque per  $\lambda = 0,50$ ,

$$\delta = \Delta + 2\pi$$

e quindi

$$2dn \cos \phi \doteq 1,44 \times 0,50 = 0,72$$

da cui, con le solite ipotesi,

$$d = 0,3 \text{ micron.}$$

### Osservazioni sui precedenti risultati.

*Influenza del tempo di formazione e della natura del liquido.*

18. — Si nota anzitutto che gli spessori dedotti otticamente sono all'incirca inversamente proporzionali alle capacità elettriche delle laminette e direttamente proporzionali ai potenziali di formazione quali risultano dal lavoro citato. Si ha infatti adottando le unita volt, microfarad. e micron.:

Tens. di form. V	Capacità C	Spess. ott. $d$	$\frac{V}{d}$	$C \times d$
61	7,4	0,13	470	0,96
110	4,2	0,23	478	0,97
145	3,1	0,30	483	0,91

Però lo spessore ottico non coincide in valore assoluto con lo spessore elettrico dedotto, allora, dalla capacità e dal presunto valore 5 della costante dielettrica, ma è circa *sei volte* più grande. Per far coincidere lo spessore elettrico con quello ottico, supposto che nelle misure ottiche si tratti precisamente dello strato cui son dovuti i fenomeni di condensazione elettrostatica, bisognerebbe attribuire allo strato una costante dielettrica molto elevata, superiore a 30; e siccome la capacità misurata con le correnti di Duddel è sensibilmente la stessa di quella ricavata con correnti costanti, bisognerebbe ammettere che una così grande costante dielettrica si mantiene anche a frequenze elevate. Questo primo risultato cominciò col mettermi in sospetto non sull'attendibilità dei valori ottenuti otticamente per lo spessore dello strato trasparente deposto sul metallo, poichè su questi non poteva nascere alcun dubbio, ma sull'identità dello strato che si rivelava otticamente con quello cui son dovuti i fenomeni di condensazione elettrostatica.

19. — I dubbi furono confermati dal comportamento ottico degli strati formati per lungo tempo o in liquidi diversi da quello adoperato normalmente, cioè la soluzione di tartrato doppio di sodio e potassio al 20%.

Cominciamo dall'influenza del tempo di formazione. Si è visto, nel lavoro più volte citato, che la capacità di un condensatore ad alluminio alla tensione di formazione diminuisce un poco prolungando il tempo di formazione. Tale diminuzione è però molto piccola. Così per una lastrina che sottoposta alla tensione di 30 volt durante un'ora presentava la capacità di 16,6 microfarad, dopo una notte di carica si ebbe il valore di 15  $\mu$  F.

Mentre la capacità si era cambiata tanto poco e quindi lo strato dielettrico si era solo di poco ispessito, il comportamento

ottico della lastrina divenne eguale in tutti i particolari a quello della laminetta N. 4 formata a 110 volt, cioè lo spessore ottico si era quadruplicato. Questo risultato fu ottenuto costantemente; e in una esperienza definitiva, in cui si tenne in carica permanente la lamina e si andò esplorando di tempo in tempo la capacità e il comportamento ottico, (quest'ultimo estraendo la lamina dal liquido e asciugandola), si vide che mentre la capacità subiva una diminuzione progressiva ma lievissima, lo spessore ottico cresceva continuamente. Ciò era rivelato dalla formazione di una banda nel violetto che si andava spostando progressivamente verso il rosso, e spariva al di là, mentre un'altra se ne generava nel violetto con analizzatore in 2<sup>a</sup> posizione che si andava spostando anch'essa verso il rosso e così di seguito. Raggiunto uno spessore di circa 0,6 micron, questo non parve aumentare ancora, pur continuando l'azione della corrente di carica.

Risultati analoghi diede la laminetta N. 3 che era stata formata inizialmente a 61 volt per due ore. La capacità, dopo una notte di carica, conservò sensibilmente il valore di prima, mentre il comportamento ottico rivelò uno spessore eguale a quello della laminetta N. 5 formata a 145 volt per due ore.

E infine con una laminetta inizialmente formata a 6 volt per due ore, la quale non presentava altra differenza ottica con una lamina vergine che il maggiore spostamento della frangia centrale al compensatore di Babinet, dopo una notte di carica si ebbe una piccola diminuzione di capacità, ma un comportamento ottico eguale a quello della lamina formata per due ore a 110 volt.

Credo utile aggiungere che tutte le laminette, malgrado la lunga durata di formazione, mostrarono solo lievi variazioni nel loro comportamento elettrico tanto nel liquido elettrolitico, quanto a secco nel mercurio.

20. — Dopo aver provata l'azione delle lunghe durate, venne ricercata quella delle durate brevi di formazione. In questo caso la progressiva diminuzione della capacità e l'accrescimento dello spessore procedono rapidamente e di pari passo. La banda dello spettro può seguirsi durante la formazione in virtù del metodo da me seguito, che come ho già detto per-

mette lo studio ottico della lamina mentre essa è immersa nel liquido. *Sotteponendo la lamina a una tensione più alta di quelle subite prima, si notava quasi a vista d'occhio lo spostamento della banda nello spettro, parallelamente alla variazione di capacità. A un certo punto la banda si fermava nella nuova posizione e da questa, solo per durate molto lunghe, si notavano spostamenti progressivi.*

21. — Molto più caratteristico è l'effetto dovuto alla natura del liquido elettrolitico, ben diverso da quello esercitato sull'andamento elettrico dei fenomeni di condensazione.

Si vide nel lavoro citato (§ 1) che, per i diversi elettroliti provati, in alcuni la formazione non ha luogo affatto, per esempio nei carbonati, negli idrati, nei nitrati, negli acetati. Essa ha luogo invece nei solfati e nell'acido solforico con tensioni limiti che non superano 25 volt <sup>1)</sup>, e quindi molto al di sotto di quelle raggiungibili coi tartrati solubili, e con intensità di correnti finali notevolmente superiori, soprattutto per l'acido solforico. Invece il valore ottenuto per la capacità non sembra dipendere dalla natura del liquido. I risultati sono molto diversi quanto al comportamento ottico delle lamine, e precisamente si producono in breve tempo, con gli elettroliti per cui la formazione ha luogo, i fenomeni ottici che col tartrato si ottengono in tempi molto lunghi. La formazione del deposito è rapida con quegli elettroliti che, pur permettendo la formazione, danno luogo a correnti finali più intense; essa è poi rapidissima con l'acido solforico che dà una corrente finale relativamente molto forte.

Così il deposito si forma piuttosto rapidamente, anche a 20 volt. in solfato di nichel, di rame e di alluminio, in modo da raggiungersi presto le condizioni della lamina 4 formata a 110 volt nel tartrato; per la carica di una notte nel solfato di alluminio a soli 10 volt si raggiunge uno spessore tale da aversi contemporaneamente quattro bande nello spettro; infine con una soluzione di acido solforico al 5% e con l'osservazione ottica nel bagno durante la formazione, le bande si vedono

1) A meno che non si ricorra all'artificio del Fischer, di servirsi cioè di un elettrodo cavo raffreddato da una corrente interna continua di acqua fredda.

spostare progressivamente e rapidamente fino a vederne dopo pochi minuti cinque nello spettro; la lamina perde però rapidamente la specularità o meglio il deposito acquista un aspetto opaco quasi marmoreo e l'osservazione non può proseguirsi<sup>1)</sup>). Del resto in tutti questi casi di formazione rapida del deposito le colorazioni avute sulla lamina non son più dell'ordinaria omogeneità.

Da tutto il complesso delle osservazioni fatte mi son formata l'idea che lo spessore del deposito dipende dalla quantità totale di elettricità passata. Coi tartrati questa quantità cresce notevolmente solo a ogni nuova formazione a tensione più alta, mentre poi cresce lentamente per la piccola intensità finale; in conseguenza di ciò la formazione del deposito è rapida nella prima fase e diviene poi lentissima. Invece con l'acido solforico per prendere l'altro caso estremo, persistendo una forte corrente finale, il deposito continua ad ispessirsi rapidamente. Accennerò in fine che il deposito pare si vada sciogliendo lentamente nel liquido e in acqua distillata, specialmente a caldo; come è provato dallo spostamento della banda verso il violetto che si osserva, per es., facendo bollire nell'acqua una laminetta formata.

22. — Questo deposito, a mio parere, non avrebbe niente da fare col sottilissimo strato isolante la cui esistenza è messa fuori dubbio dalle ricerche elettriche; esso sarebbe invece l'effetto di azioni secondarie tra i prodotti dell'elettrolisi, il liquido e l'ossido che sarebbe attaccato e si riformerebbe progressivamente alla superficie del metallo.

La questione merita però di essere esaminata più da vicino, per decidere tra le varie interpretazioni possibili. E anzitutto è utile mettere in evidenza il carattere conduttore del deposito misurato otticamente ed escludere che esso intervenga nei fenomeni di condensazione elettrica offerti dall'anodo. Ciò risulta, in primo luogo, dalla costanza della quantità di elet-

1) Il Fischer per prolungate azioni della corrente formatrice nell'acido solforico diluito ottenne depositi dello spessore di parecchi decimi di millimetro. Nelle sue, come nelle mie esperienze, si raggiunge uno spessore limite che corrisponde all'eguaglianza tra il nuovo deposito che si va formando e quello che nello stesso tempo si scioglie in seno al liquido.

tricità scaricata dal voltmetro malgrado lo spessore di quel deposito vari col tempo e colla natura del liquido. Ma viene ancora confermato da un'altra osservazione.

Studiando otticamente la lamina formata mentre è immersa nel liquido, e con spessori grandi o piccoli del deposito, non si osserva il minimo spostamento della banda nello spettro all'istante in cui si fa agire la f. e. m. di carica, o la si esclude scaricando la lamina. Or se la condensazione delle cariche avvenisse sulle facce del deposito che produce le bande, allora per la notevole attrazione delle armature si dovrebbe determinare una variazione nello spessore del deposito stesso e quindi uno spostamento delle bande. Bisogna adunque concludere che la differenza di potenziale tra le faccie estreme del deposito, eguale al prodotto della resistenza della pellicola per la piccola intensità finale, è anch'essa molto piccola.

In verità contro l'ipotesi di una buona conducibilità del deposito starebbe il fatto che per immersione parziale della lamina nel mercurio la capacità si riduce in proporzione e quindi non tutta la superficie della lamina entra in giuoco, mentre dovrebbe continuare a far da armatura la stessa pellicola. Si noti però che pur essendo non piccolissima la conducibilità del deposito nel senso dello spessore, che nelle mie esperienze è di un ordine di grandezza inferiore a 1 micron., essa può essere molto piccola nel senso tangenziale cui corrisponde una grande lunghezza *media* e una piccolissima sezione. Infatti una lamina di 5 cm. di lunghezza e 1 micron di spessore deve presentare nel senso della lunghezza una resistenza due bilioni e mezzo di volte più grande che nel senso dello spessore. In conseguenza se anche per immersione parziale la intera lamina si carica sotto l'azione prolungata della f. e. m., la scarica brusca che si manifesta al galvanometro corrisponderà solo alla parte immersa nel mercurio.

La presenza di questo deposito dotato di conducibilità elettrolitica potrebbe far nascere l'idea che la quantità di elettricità scaricata nella chiusura del voltmetro in corto circuito sia dovuta a una polarizzazione elettrolitica del metallo in contatto con l'elettrolito solido, analoga a quella offerta dal platino. Invero l'esperienza riferita nel lavoro citato secondo

cui una quantità quasi eguale di elettricità si scarica sopprimendo il liquido elettrolitico e immergendo la lamina nel mercurio potrebbe ancora spiegarsi riflettendo che anche nel mercurio la polarizzazione può aver luogo al contatto con l'elettrolito solido, cioè con la pellicola che la lamina trasporta con sé, tanto più che non è facile distinguere un effetto di polarizzazione elettrolitica da un fenomeno di condensazione elettrostatica, come risulta dalle considerazioni premesse dal Blondlot al suo classico lavoro sulla capacità di polarizzazione del platino <sup>1)</sup>.

Tra i risultati sperimentali da noi ottenuti nel lavoro citato ce n'è però uno che mi sembra decisivo per scartare l'ipotesi di una polarizzazione e obbligare invece ad ammettere l'esistenza di un vero strato dielettrico il quale per la sua sottigliezza sarebbe mascherato dalla pellicola esterna quasi trasparente e semi conduttrice che si manifesta otticamente.

Intendo riferirmi all'esperienza per cui una lamina, formata a una certa tensione, si lascia caricare e scaricare a tutte le tensioni inferiori come un vero condensatore, con un valore della capacità dipendente solo da quella, e che si conserva quasi indefinitamente cosicchè a una determinata tensione le lamine formate a tensioni diverse presentano capacità differenti. Questo prova che sull'anodo c'è qualche cosa di *permanente* che corrisponde solo alla massima tensione cui esso fu sottoposto e non si distrugge con le vicissitudini elettriche successive, purchè non si oltrepassi la prima tensione. L'ipotesi la più semplice resta adunque quella che si abbia da fare con uno strato dielettrico formatosi con i particolari che furono messi in luce nella pubblicazione citata.

Certo non è facile precisare la differenza di costituzione chimica di questi due strati diversi e sovrapposti che ci vengono rivelati dall'esame elettrico e dall'esame ottico.

Potrebbe, per esempio, lo strato dielettrico esser costituito da ossido di alluminio e quello esterno, che può divenire molto spesso, esser costituito da idrato o solfato del metallo, a seconda della natura del liquido, come apparirebbe dalle ricerche chi-

1) Blondlot, Journ. d. Phys.; S. I, t. X, p. 277; 1881.

miche del Norden. In ogni caso lo strato esterno sarebbe dovuto ad azioni secondarie tra i prodotti dell'elettrolisi permanente, il liquido circostante e l'ossido stesso funzionante da strato dielettrico che si andrebbe continuamente riformando in *contatto col metallo*. Si avrebbe da fare cioè con quelle azioni secondarie cui son dovuti gli anelli di Nobili e le figure di Guebhard con due differenze: 1° le azioni secondarie avrebbero luogo sull'anodo, anzichè sul liquido; non si spiegherebbe senza di ciò la formazione di prodotti solidi usando come elettrolito l'acido solforico diluito; 2° la presenza dello strato veramente isolante tra il metallo e il liquido renderebbe uniforme il potenziale ohmico nella superficie terminale di quest'ultimo e perciò invece di anelli o curve complicate si otterrebbero tinte piatte, come se il liquido avesse conducibilità infinita e fossero insignificanti le variazioni di potenziale nella sua massa.

Messina, Istituto Fisico della R. Università,  
Giugno 1906.

---