ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII. 1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

1º SEMESTRE.



R O M A

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Nella mia Nota al Congresso di Liegi esprimevo il dubbio che il nuovo elemento potesse non essere un prodotto di trasformazione del torio, contrariamente a ciò che crede Sir William Ramsay. Tale mia opinione era basata sul fatto che non mi era stato possibile di mettere in evidenza la presenza nei fanghi di tracce apprezzabili di torio. Sembrerebbe infatti difficile a spiegare che vi potessero essere nei fanghi stessi delle quantità relativamente notevoli del nuovo elemento senza che vi si trovi anche la sostanza produttrice, vale a dire il torio, se i due corpi hanno, come sembra, caratteri chimici molto simili. Inoltre è notevole il fatto che nelle regioni ove sorgono le acque di Echaillon non esistono, a quanto si sappia, giacimenti toriferi.

È facile comprendere come il complemento logico di queste mie ricerche dovessero essere dei tentativi aventi per iscopo di separare il nuovo elemento dagli ordinari sali di torio. Tale problema è da varî mesi oggetto di studio per parte tanto del dottor Angelucci quanto mia, e ci auguriamo di poter presto comunicare dei risultati definitivi in proposito.

Fisica. — Sul comportamento foto-elettrico dell'Antracene. Nota di A. Pochettino, presentata dal Corrispondente A. Sella.

G. C. Schmidt (¹), ha fatto una serie di esperienze intese a stabilire se vi fosse una relazione intima fra i fenomeni di fluorescenza delle soluzioni e l'effetto foto-elettrico, ossia la capacità di emettere degli elettroni sotto l'influenza della luce ultravioletta. Riprendendo queste ricerche ho avuto occasione di notare come alcune soluzioni di Antracene in Benzolo, per quanto necessariamente poco ricche di Antracene, fossero capaci di manifestare un effetto fotoelettrico abbastanza rimarchevole; cimentando poi l'Antracene solido, ho constatato ch'esso presentava questa proprietà in modo molto più notevole ancora; non essendosi ancora, a mia saputa, mai constatata questa proprietà nell'Antracene ed affini, credo non privo d'interesse riferire intanto qui i risultati preliminari di questa ricerca che, per una quantità di fenomeni concomitanti che complicano non poco il fenomeno foto-elettrico puro e semplice, mi riserbo di proseguire in seguito.

Ho successivamente sperimentato su tre qualità di Antracene di purezza molto differente:

La prima qualità, proveniente dalla fabbrica Kahlbaum, designata in catalogo semplicemente coll'aggettivo puro, ha un colore giallo verdastro citrino, si presenta in piccoli cristallini e alla luce dell'arco voltaico dà una fluorescenza vivace di colore verde smeraldo; la seconda qualità, proveniente dalla fabbrica in Höchst $^{\rm a}/_{\rm M}$, ha l'aspetto di una polvere finissima di colore

⁽¹⁾ Wied. Ann. 64, pag. 708, 1898.

bianco sporco, alla luce dell'arco presenta una fluorescenza debole di colore leggermente bluastro; finalmente la terza qualità, proveniente dalla Badische Anilin-Fabrik di Ludwigshafen, si presenta in piccole laminette brillanti, bianche, alla luce dell'arco voltaico diventa vivacemente fluorescente con un colore violetto; dall'insieme dei caratteri fisici risulterebbe più pura la terza

qualità, meno pura la prima.

La disposizione sperimentale adottata è la solita: l'Antracene veniva disposto, il più uniformemente possibile, in uno strato dello spessore di circa 2-3 millimetri su una lamina orizzontale circolare di rame (diam. = 9 cm.), in comunicazione col suolo. Sopra questo strato di Antracene alla distanza di un centimetro era collocata una rete metallica in comunicazione con un elettrometro a foglia di alluminio; lo strato di Antracene veniva illuminato colla luce di una lampada ad arco (da 50 Volta, a corrente alternante, regolabile a mano) posta a circa un metro di distanza dall'apparecchio; la luce dell'arco veniva diretta sull'Antracene mediante una lente di quarzo ed uno specchio di acciaio. Onde ottenere una luce di intensità costante si proiettavano con una lente i carboni dell'arco su uno schermo di fianco e si cercava di mantenerli ad una distanza determinata durante tutte le misure.

La misura si effettuava così: si caricava il sistema, formato dall'elettrometro e dalla rete, positivamente ad un potenziale di circa 250 Volta, e poi con un contasecondi si determinava il tempo impiegato dalla fogliolina di Alluminio dell'elettrometro a percorrere una certa porzione della scala di un microscopio a micrometro oculare puntato su di essa; il tempo impiegato dal sistema per scaricarsi da un determinato potenziale ad un altro, serve così a dare un'idea dell'effetto fotoelettrico della sostanza cimentata.

Ecco i risultati di alcune misure scelte a caso fra le molte serie, abbastanza concordanti, ottenute; noto, una volta per tutte, che i numeri posti in una stessa riga sono ottenuti successivamente senza interruzione:

Antracene (di Kahlbaum)

Tempo impiegato a scaricare l'elettrometro da 250 a 160 Volta: 23'', 73'', 115'', 140''.

Come si vede, l'effetto fotoelettrico diminuisce man mano che l'esperienza va continuando; peraltro, se si tiene l'Antracene per un certo tempo al buio, l'effetto si trova di nuovo aumentato: infatti dopo quattro ore che questo campione di Antracene è tenuto al buio, ripetendo le esperienze nelle identiche condizioni, trovo:

106", 122", 136", 138", 140";

e dopo 18 ore di permanenza nell'oscurità:

24", 70", 120", 149";

e dopo 90 ore:

23", 65", 133", 150".

Lo stesso comportamento presentano le altre due specie di Antracene studiate; infatti, operando sempre nelle identiche condizioni, ottengo:

Antracene (della Badische Anilin-Fabrik) 28", 65", 100", 107",

e dopo quattro ore di permanenza nell'oscurità:

70", 89", 93", 98",

e dopo 90 ore:

30'', 65'', 104'', 108''.

Antracene (da Höchst $^{a}/_{M}$) 30'', 42'', 59'', 69'', 78'', 96'',

e dopo quattro ore di permanenza al buio:

75", 77", 89", 90", 95",

e dopo 90 ore:

30", 50", 76", 90".

A prima vista viene naturale l'idea di assimilare questa diminuzione dell'effetto fotoelettrico a quella specie di stanchezza osservata da varî sperimentatori nelle superfici di zinco, alluminio ecc.; peraltro qui il fenomeno, se pure si potrà in parte ascrivere ad una causa di questo genere, è molto complicato dal fatto che l'Antracene in granuli cristallini o scagliette va molto soggetto al fenomeno della penetrazione di carica (¹), tanto che uno strato di Antracene di qualunque delle tre qualità studiate, dopo essere stato cimentato per una diecina di minuti primi di seguito nel modo descritto, presenta una carica residua notevolissima, anche dopo essere stato tenuto per diverse ore al buio e col piattello di sostegno in comunicazione col suolo.

Di più non bisogna dimenticare che, come risulta principalmente dalle ricerche di R. Luther ed F. Weigert (2), sotto l'influenza della luce ultravioletta l'Antracene, anche allo stato solido, si trasforma in Paraantracene o Diantracene, secondo l'equazione;

$$\begin{array}{ccc} 2C_{14}\,H_{10} & = & C_{28}\,H_{20} \\ \text{Antracene} & & \text{Diantracene} \end{array}$$

e questo processo fotochimico è riversibile tanto che si può scrivere senza altro:

$$\begin{array}{c} \text{alla luce} \\ 2C_{14} \overset{\text{alla luce}}{\underset{\text{allo scuro}}{\longleftarrow}} C_{28} \overset{\text{H}_{20}}{\underset{\text{odd}}{\longleftarrow}} \end{array}$$

Ulteriori esperienze che ho in animo di fare, permetteranno forse di spiegare quanta parte in questa diminuzione dell'effetto fotoelettrico col tempo

(2) Zeit. für. phys. Chemie. 1905, 51, pag. 297.

⁽¹⁾ A questo riguardo ho in corso delle esperienze sistematiche, sui risultati delle quali spero di poter riferire quanto prima.

sotto la luce ha questa seconda causa per ammettere la quale bisognerà ad ogni modo prima vedere se il Diantracene non ha l'effetto fotoelettrico o almeno se l'ha in grado minore dell'Antracene; dell'importanza però che in questo fenomeno ha la penetrazione di carica, mi sono subito potuto convincere esperimentando su dei campioni di Antracene fuso; ecco infatti i risultati delle esperienze istituite a questo scopo:

Antracene di Kahlbaum. Appena tratto fuori dal barattolo ed esperimentato al solito modo e nelle stesse condizioni di prima, ottengo successivamente come tempi impiegati dall'elettrometro per scendere da + 250 a + 160 Volta, i seguenti numeri:

fondo l'Antracene, lo lascio rapprendere bene e poi ho:

$$12''\,,12''\,,12''\,,14''\,,13''\,,12''\,,13''\,,13''\,,11''\,,14''\,,11''\,,12''\,;$$

e dopo 36 ore di permanenza al buio:

e dopo 15' di esposizione alla luce dell'arco, ma scarico:

e dopo 20' di esposizione alla luce, ma carico negativamente:

Dopo finalmente essere stato quattro ore al buio e completamente scarico, mi dà:

Antracene della Badische Anilin-Fabrik. Appena estratto dal barattolo

immediatamente dopo fuso:

dopo 10' di esposizione alla luce dell'arco, ma scarico:

e finalmente dopo 12' di esposizione alla luce, ma carico negativamente:

Come si vede, in primo luogo allo stato fuso questa stanchezza non si fa quasi sentire, ma anche allo stato fuso, se si espone l'Antracene alla luce mantenendolo carico negativamente, la diminuzione dell'effetto fotoelettrico, sebbene in grado molto minore che non allo stato solido non fuso (1), si fa sensibilmente sentire.

(1) Questo starebbe in buon accordo col fatto che la carica residua è tanto minore quanto maggiore è l'omogeneità del dielettrico che si considera.

Questa influenza della penetrazione di carica sull'effetto fotoelettrico può anche forse essere comprovata dal fatto che se si stende uno strato esilissimo di Antracene della Badische Fabrik su dell'acqua, si viene ad ottenere una superficie dotata di un effetto fotoelettrico fortissimo; operando su di essa come precedentemente si ottengono nelle stesse condizioni le seguenti cifre:

e dopo un'esposizione di 10' alla luce, carico negativamente:

Lasciando per ora da parte tutti questi fenomeni secondarî e molti altri che formeranno oggetto di ulteriori ricerche, mi sono anzitutto preoccupato di porre in chiaro in modo sicuro l'esistenza dell'effetto fotoelettrico puro e semplice.

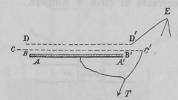


Fig. 1.

Per eliminare il verificarsi della penetrazione di carica ho adottata la disposizione sperimentale seguente:

Uno strato di Antracene della Badische Anilin-Fabrik BB' viene disposto su piattello AA' di rame (diam. = 9 cm.) in comunicazione col suolo, sull'Antracene viene disposta una rete di filo di ferro CC' in comunicazione pure col suolo; sopra questa finalmente, alla distanza di circa tre millimetri è disposta una seconda rete metallica DD' isolata e posta in comunicazione coll'elettrometro a foglie d'Alluminio E. Se veramente l'effetto osservato nell'Antracene consiste in un'emissione di elettroni, questi dovranno jonizzare l'aria fra CC', e DD' e se do a quest'ultima rete una certa carica, questa deve disperdersi più rapidamente alla luce che non al buio qualunque sia ora il segno di questa carica.

Operando in tal modo ho trovato che per scendere da 250 Volta a 230 occorrevano all'elettrometro:

Carica positiva		Carica negativa
387"	alla luce dell'arco	362"
720"	allo scuro	700"

effettivamente dunque il comportamento dell'Antracene in questa esperienza dimostra l'esistenza di un effetto foto-elettrico vero e proprio.

Ma ancora: se si tratta di una vera e propria emissione di elettroni si deve ancora rendere sensibile l'influenza di un campo magnetico un po' intenso normale alla direzione di emissione; per dimostrar ciò sono ricorso alla seguente disposizione sperimentale:

Fra i due poli di un elettromagnete MM', di quelli per dimostrare le correnti di Foucault, è disposta una lamina rettangolare AA' di rame, dalle dimensioni 1.5×8.5 centimetri, sulla quale è steso uno strato di Antracene di Kahlbaum. Sopra questo Antracene, ad un millimetro di distanza, vi è una rete pure rettangolare di rame BB', molto fitta (maglie $= 0.8 \times 0.8$ millimetri), finalmente a 4 millimetri di distanza da questa, una seconda rete CC', dalle dimensioni 2.5×9 centimetri, isolata e in comunicazione coll'elettrometro E solito; tanto la lamina AA', sorreggente l'Antracene, quanto la rete BB' sono in buon contatto colle espansioni polari MM' dell'elettromagnete e questo è in comunicazione colla terra, l'elettromagnete veniva alimentato con una corrente di circa 8 Ampère.

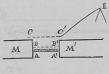


Fig. 2.

In una prima serie di misure risultò che perchè il sistema rete CC'elettrometro scendesse da un potenziale di +200 Volta ad uno di +180 occorrevano, sotto l'azione della luce dell'arco, col campo eccitato 312'', mentre senza campo occorrevano 293''; sperimentando subito dopo con una carica negativa ottenni, su per giù nelle stesse condizioni i seguenti risultati: col campo 420'', senza campo 386''.

Benchè non ci sia grande differenza fra la dispersione dell'elettricità quando il campo è eccitato e quando non è eccitato, sussiste sempre una maggiore dispersione nel secondo caso che non nel primo, il che conforta sempre più l'ipotesi che anche in questo caso dell'Antracene si abbia a fare con un effetto foto-elettrico.

Come ultima prova per decidere in modo sicuro la questione ho voluto vedere se l'Antracene, nel vuoto, sotto l'influenza della luce era capace di caricarsi positivamente come lo Zinco, l'Alluminio, ecc. Perciò mi sono servito di una disposizione simile a quella adottata dal Lenard in esperienze analoghe: un tubo di vetro T è ricoperto internamente da uno strato d'argento messo in comunicazione col suolo con un filo F; questo tubo è chiuso superiormente da una lamina di Quarzo Q e contiene a metà circa un setto S fatto da una rete finissima metallica; sotto questa rete trovasi un piattello P metallico ricoperto di uno strato di Antracene della Badische Anilin-Fabrik,

questo piattello è in comunicazione mediante un filo E con un elettrometro a quadranti in condizioni da dare una deviazione di 69 mm. su una scala per una carica di un Volt sul filo F; l'estremità inferiore del tubo T è inmersa in un vaso V tutto foderato esternamente di stagnola in comunicazione col suolo e ripieno di paraffina, dal tubo veniva estratta l'aria mediante una pompa a mercurio.

Fatto il vuoto ed assicurato che non vi fossero cariche residue sull'Antracene si poneva E in comunicazione coll'elettrometro e si accendeva l'arco nelle stesse condizioni come nelle esperienze precedenti e si leggevano le

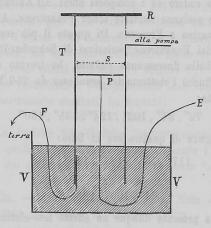


Fig. 3.

deviazioni dell'elettrometro ogni minuto primo. Ecco i risultati di due serie di misure ottenute con un vuoto molto spinto:

con un vuoto un po' meno spinto le cariche, come è naturale, sono molto minori, eccone un esempio:

Dopo 1' 2' 3' Carica
$$+$$
 in Volta 1,09 0,18 0,24.

Mi pare adunque si possa assolutamente affermare che l'Antracene gode della proprietà foto-elettrica in modo rimarchevole.

Come accennavo in principio, non solo l'Antracene solido fuso o non fuso gode la proprietà foto-elettrica, ma ancora la possiedono le sue soluzioni.

RENDICONTI. 1906, Vol. XV, 1° Sem.

Sperimentando queste colla solita disposizione e nelle stesse condizioni descritte in principio ho ottenuto i seguenti risultati:

Antracene di Kahlbaum in Benzolo: Tempo impiegato a scaricare la rete e l'elettrometro da 250 V. a 160: 155", 157", 157", 157". Fatto evaporare il Benzolo ed esaminato il residuo d'Antracene deposto, trovo nelle stesse condizioni: 35", 43", 45", 50", 57", comportamento quindi analogo all'Antracene solito, ma con una stanchezza meno marcata.

Antracene della Badische Fabrik in anisolo nelle stesse condizioni di prima: 372", 356", 372".

Antracene della Badische Fabrik in etere: 420", 431" (1).

Ho pure voluto vedere se i composti affini all'Antracene godevano di questa proprietà: le sostanze studiate sono: Fenantrene, Antrachinone, Naftolo, Naftalina, Alizarina e Fluorene. Di queste il più sensibile è il Fenantrene: cimentando del Fenantrene purissimo di Schuchardt presentante alla luce dell'arco una bella fluorescenza violetta, ho trovato che, sempre nelle solite condizioni, affinchè l'elettrometro scendesse da 250 V. a 160, occorrevano successivamente:

72", 84", 102", 124", 135", 150"

e dopo una permanenza di quattro ore al buio:

117", 136", 144", 148", 150"

e dopo 90 ore:

64", 100", 123".

Questa sostanza presenta dunque un effetto foto-elettrico un po' minore di quello presentato dall'Antracene, ma colle stesse modalità. Esperimentando con una lamina di Fenantrene fuso da pochi minuti, ho ottenuto nelle stesse circostanze:

15", 16", 16", 16" 15",

ma dopo circa quattro ore di permanenza al buio:

16", 18", 22", 26", 31", 37", 39", 40", 45", 45"

e dopo 90 ore:

23", 26", 32".

Come si vede, anche qui allo stato puro l'effetto foto-elettrico è maggiore, ma la stanchezza si fa sentire subito anche nel Fenantrene fuso per quanto in grado minore che non nel Fenantrene non fuso.

Il comportamento invece delle altre sostanze non è di questo tipo: l'effetto foto-elettrico è molto minore e la stanchezza non si fa sentire.

⁽¹⁾ La dispessione allo scuro è talmente piccola, che potè benissimo essere trascurata in tutte le misure effettuate con questo metodo.

Riporto qui i risultati ottenuti senz'altro:

Antrachinone. Tempo impiegato per cadere da 250 a 160 Volta:

337", 337", 336".

Naftolo. Idem:

225" ' 225".

Naftalina. Idem:

504", 526", 517".

Alizarina. Idem:

138", 135", 135".

Fluorene (presenta una viva fluorescenza roseo-violetta) idem: 124'', 120'', 120''.

Ho voluto finalmente vedere l'influenza dell'impurità dell'Antracene sul suo effetto foto-elettrico; già dalle misure effettuate sulle tre prime qualità si può notare che l'effetto foto-elettrico, sebbene cresca colla purezza, non varia molto con essa; ad ogni modo ho voluto sperimentare anche sull'Antracene cosidetto crudo (della Fabbrica in Höchst $^{\rm a}/_{\rm M}$), che ha l'aspetto di una terra di colore verde-bruno. Sottoponendolo alle stesse condizioni degli altri corpi precedentemente studiati, ho trovato:

63", 65", 64".

Come si vede, l'effetto foto-elettrico è ancora molto sensibile; ad ogni modo di tutte le qualità sperimentate da me, presenta l'effetto nel massimo grado quella che dai suoi caratteri fisici risulta essere la più pura di tutte.

Meteorologia. — La pioggia a Roma. Nota del dott. Filippo Eredia, presentata dal Socio E. Millosevich.

Mineralogia. — Appunti di mineralogia sarda. Bournonite del Sarrabus. Nota di Federico Millosevich, presentata dal Socio G. Struever.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Elettrochimica. — Sopra la formazione elettrolitica degli iposolfiti (¹). Nota di M. G. Levi e M. Voghera, presentata dal Corrispondente R. Nasini.

Influenza del polisolfuro nel liquido catodico. — In un'elettrolisi eseguita per incidenza durante il corso del nostro lavoro ci accorgemmo che avendo adoperato un solfuro piuttosto impuro per polisolfuro, la quantità di iposolfito formatasi era assai maggiore del solito, pur essendo rimaste identiche alle solite le condizioni d'esperienza: la cosa si presentava possibilissima per non dire probabilissima; basti pensare che mentre per soluzioni di

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, finita nel febbraio 1906. V. pag. 322.