

GERMANO RIGAULT e GIOVANNI FERRARIS

SPETTROFOTOMETRIA DI ASSORBIMENTO  
IN LUCE POLARIZZATA  
DELLE SOSTANZE CRISTALLINE

**Riassunto.** — Viene descritto e discusso un dispositivo sperimentale per lo studio spettrofotometrico di assorbimento in luce polarizzata delle sostanze cristalline.

Sono poi esposti i risultati ottenuti nelle ricerche spettrofotometriche relative ai cristalli misti della serie isomorfa  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  —  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ .

Grazie a tali ricerche è stato possibile mettere in evidenza un debole pleocroismo ed accertare la validità della legge di Beer per i cristalli della serie isomorfa in esame.

Lo studio delle proprietà fisiche delle sostanze cristalline, pur non permettendo di giungere ad una dettagliata conoscenza della struttura, può tuttavia contribuire a fornire interessanti elementi sulle caratteristiche generali della struttura stessa. E' così possibile pervenire a delle conclusioni su forma ed orientazione delle molecole e degli ioni poliatomici nel reticolo cristallino e su natura e distribuzione delle forze di legame.

Ora, fra le varie proprietà fisiche, presenta particolare interesse lo studio dell'assorbimento, alle varie lunghezze d'onda, della luce polarizzata da parte delle sostanze cristalline, in funzione della composizione chimica e delle direzioni cristallografiche.

Notiamo incidentalmente che dal punto di vista quantitativo poco è stato fatto sinora nel campo dell'assorbimento in luce polarizzata nel visibile [2, 4, 5, 6, 7, 11]. Abbiamo quindi deciso di allestire un'adeguata apparecchiatura, per effettuare tali ricerche.

Schematicamente essa è costituita: da una sorgente luminosa opportunamente stabilizzata; da un monocromatore, il cui raggio di uscita viene polarizzato con il polarizzatore di un microscopio; da un fotomol-

tiplicatore e da un galvanometro, ad esso collegato, per rivelare la radiazione luminosa.

Poichè si tratta di un dispositivo da noi apprestato, riteniamo opportuno descriverne le varie parti.

1. *Sorgente luminosa.* - La sorgente luminosa è costituita da una lampada con filamento di tungsteno a spirale unica di opportune dimensioni (20 mm di altezza, 1 mm di diametro) affinchè l'immagine del filamento, proiettata da una lente, copra completamente la fenditura d'entrata del monocromatore. La lampada, che ha una potenza di 150 W, lavora ad un voltaggio di 18-20 V. La tensione di alimentazione, prelevata dalla rete, è stabilizzata entro  $\pm 1\%$  e portata al voltaggio richiesto mediante l'inserzione nel circuito di uno stabilizzatore a ferro saturo e di un trasformatore.

2. *Monocromatore.* - Come monocromatore è stato utilizzato lo spettrografo a prisma « Gaertner L254 » con ottica in vetro, che presenta un'ottima dispersione nell'intervallo di lunghezze d'onda utilizzato nelle nostre esperienze (4000 Å - 6300 Å). La monocromaticità che si può ottenere dipende evidentemente dalla lunghezza d'onda ed inoltre dalla larghezza delle fenditure di entrata e di uscita. Con le due fenditure di 1 mm di larghezza, come da noi impiegate, la monocromaticità varia da 12 Å a 50 Å per lunghezze d'onda che vanno da 4000 Å a 6300 Å.

3. *Sistema polarizzatore.* - Per polarizzare la radiazione luminosa è stato scelto un microscopio da mineralogia, poichè esso presenta anche il vantaggio di permettere l'esame e l'orientazione di cristalli di piccole dimensioni. Come si può osservare dall'esame della figura 1, il microscopio è rinchiuso in una custodia, a tenuta di luce, che presenta due attacchi: uno in basso per l'entrata della luce proveniente dal monocromatore, l'altro in alto per stabilire il collegamento ottico con il fotomoltiplicatore.

Sul piattello del microscopio è fissata, in modo da poter ruotare con esso, una slitta portacristalli opportunamente costruita, manovrabile dall'esterno. In tal modo è possibile inserire nel cammino ottico o semplicemente il vetrino su cui è fissato il cristallo, misurando così l'intensità  $I_0$  del raggio luminoso, oppure il sistema vetro + cristallo,

misurando così l'intensità  $I$ . Per poter studiare l'assorbimento in zone localizzate, il fascio di luce proveniente dal condensatore viene ridotto con l'inserzione, immediatamente sotto il vetrino portacrystalli, di uno schermo opaco, in cui è praticato un foro di circa 0,5 mm di diametro.

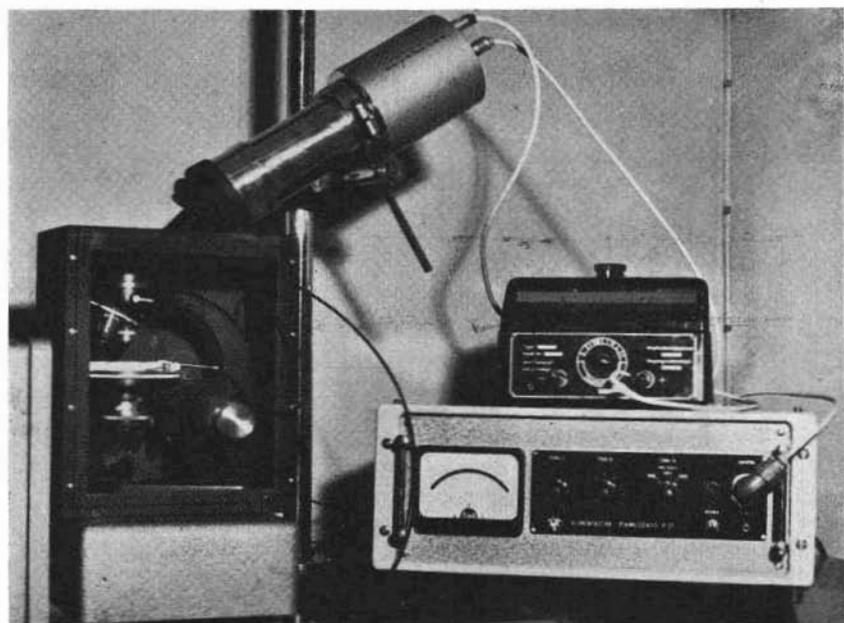


Fig. 1. — Sistema polarizzatore e sistema rivelatore.

4. *Sistema rivelatore.* - Il sistema rivelatore è costituito da un fotomoltiplicatore Philips 56 AVP a 14 stadi. La tensione di lavoro, stabilizzata elettronicamente, è fornita da un alimentatore Italelettronica P 27 B capace di erogare correnti fino a 20 mA con tensioni variabili tra 400 V e 4000 V. La stabilizzazione della tensione in-uscita è migliore di  $\pm 0,03\%$  per variazioni della tensione di rete di  $\pm 10\%$ . L'anodo del fotomoltiplicatore è collegato con un galvanometro Multiflex Lange MGF 2, che ha una sensibilità di  $4 \cdot 10^{-9}$  A per millimetro della scala.

E' stato scelto il suddetto tipo di fotomoltiplicatore perchè era necessario avere un elemento di rivelazione di estrema sensibilità, essendo notevolmente piccolo il flusso luminoso incidente sul fotocatodo. I 14 stadi, con un fattore massimo di moltiplicazione maggiore di  $10^8$ , assi-

curano una grande sensibilità: precisamente, con una tensione di alimentazione di 2400 V, è possibile rivelare un flusso luminoso dell'ordine di  $10^{-11}$  lumen <sup>(1)</sup>.

La sensibilità relativa  $\Sigma_r$  del fotomoltiplicatore, in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente, è rappresentata in figura 2 dalla curva **a**, ottenuta facendo uguale a cento il massimo di sensibilità.

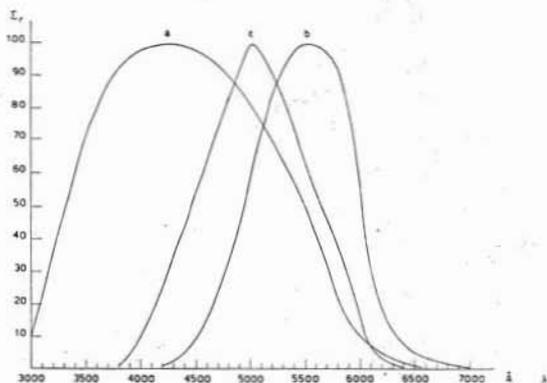


Fig. 2. — Sensibilità relative in funzione della lunghezza d'onda. La curva **a** rappresenta la sensibilità relativa del fotomoltiplicatore, le curve **b** e **c** quelle dei dispositivi ottenuti usando come monocromatori rispettivamente il « Gaertner L254 » e lo « Optica CF4 ».

Dall'esame della curva risulta evidente la possibilità di impiego del fotomoltiplicatore nell'intervallo di lunghezze d'onda compreso tra

(<sup>1</sup>) Come è noto, il flusso luminoso rivelato è dato dalla relazione:

$$\varphi = \frac{i}{\sigma}$$

dove  $\varphi$  rappresenta il flusso luminoso,  $i$  la corrente in uscita,  $\sigma$  la sensibilità del fotomoltiplicatore all'anodo.

La sensibilità media del fotocatodo è di  $50 \mu\text{A/lm}$ ; essendo a 2400 V il fattore di moltiplicazione circa  $10^6$ , si ha una sensibilità media all'anodo di  $5 \cdot 10^6 \text{ A/lm}$ . Se supponiamo che il valore minimo rivelabile del flusso luminoso corrisponda al valore della corrente in oscurità, in questo caso circa uguale a  $10^{-9} \text{ A}$ , si ottiene:

$$\varphi = \frac{10^{-9} \text{ A}}{5 \cdot 10^6 \text{ A/lm}} = 0,2 \cdot 10^{-9} \text{ lm.}$$

In realtà il minimo flusso luminoso rivelabile si può far corrispondere a circa 5 volte la sensibilità del galvanometro, poichè la corrente buia può essere azzerata. Essendo la sensibilità del galvanometro  $4 \cdot 10^{-9} \text{ A/mm}$ , si ha quindi:

$$\varphi = 0,4 \cdot 10^{-11} \text{ lm.}$$

3000 Å e 6400 Å. Prove preliminari hanno permesso di stabilire che la tensione di alimentazione ottima corrispondeva a 2200 V - 2400 V. A questa tensione si è ancora riscontrata una perfetta linearità della corrente erogata in funzione del flusso luminoso incidente; inoltre l'inevitabile fluttuazione statistica della corrente buia viene così mantenuta in limiti opportuni.

La corrente di uscita, prelevata all'anodo, è inviata al galvanometro dopo essere stata opportunamente limitata da un potenziometro. Quest'ultimo, tenuto conto dell'andamento della curva di risposta del fotomoltiplicatore, è necessario per avere sempre una corrente in uscita misurabile sulla scala del galvanometro senza alterare nessun'altra delle caratteristiche dell'apparecchiatura (per esempio, l'ampiezza delle fenditure del monocromatore oppure la tensione di alimentazione del fotomoltiplicatore). E' soltanto indispensabile compensare, mediante il galvanometro, la corrente buia del fotomoltiplicatore.

A scopo di controllo è stato usato come monocromatore altresì lo spettrofotometro « Optica CF4 », di cui questo Istituto è stato dotato mentre era in corso il lavoro. Questo spettrofotometro possiede una sorgente luminosa stabilizzata, costituita da una lampada a filamento di tungsteno (12 V; 4,35 A). L'elemento disperdente è un reticolo con 600 righe/mm, e la dispersione corrisponde a circa 16 Å/mm. Per avere un flusso luminoso apprezzabile si lavora con tutta la fenditura aperta (1,8 mm) e perciò la monocromaticità è di circa 29 Å. Nonostante che la sorgente luminosa fosse stabilizzata in parte elettronicamente, non si raggiungeva, per la corrente da inviare al galvanometro, una stabilità maggiore di quella ottenuta con il dispositivo impiegante il Gaertner; infatti la stabilità dipende evidentemente in modo essenziale dalla fluttuazione statistica della corrente buia del fotomoltiplicatore e dagli sbalzi casuali della tensione di alimentazione di quest'ultimo.

In figura 2 sono riportate, oltre alla curva **a** già esaminata, le curve **b** e **c** rappresentanti le sensibilità relative dei due dispositivi ottenuti usando come monocromatore o il « Gaertner L254 » o lo « Optica CF4 ». Le curve di risposta dei due dispositivi non coincidono tra loro nè con quella del fotomoltiplicatore. Infatti le curve **b** e **c** sono una combinazione della curva **a** con lo spettro di emissione della lampada a filamento di tungsteno e con lo spettro di assorbimento dell'ottica dei monocromatori e del microscopio polarizzatore.

E' opportuno rilevare che la curva di risposta varia con il variare del piano di polarizzazione della luce. Questo fatto è dovuto sia alla parziale polarizzazione per riflessione della luce incidente sul polarizzatore, sia al cambiamento del potere riflettente dello specchio, posto prima dell'oculare del microscopio, al variare del piano di polarizzazione della luce incidente [3].

In definitiva il campo di lunghezze d'onda utilizzabile — limitato inferiormente dall'ottica del microscopio e superiormente dalle caratteristiche del fotomoltiplicatore — è compreso tra 3900 Å e 6400 Å.

Riteniamo opportuno discutere ora le cause di errore nelle misure effettuate.

Come è noto, dal rapporto  $I/I_0$  si può ricavare il valore del coefficiente di assorbimento  $k$ , definito dalla relazione:

$$I = I_0 e^{-\frac{4\pi k x}{\lambda}}$$

dove  $x$  rappresenta lo spessore del cristallo e  $\lambda$  la lunghezza d'onda nell'aria.

L'errore nella determinazione del valore di  $k$  dipende dagli errori commessi nelle misure delle altre grandezze che compaiono nella relazione.

Lo spessore del cristallo veniva misurato mediante un minimetro della ditta Messner, che ha la sensibilità di  $1\mu$ . Con il campione in buone condizioni questa misura può ritenersi attendibile a meno di  $2\mu$ .

L'incertezza nella conoscenza di  $\lambda$  dipende dalla sua monocromaticità.

Uno degli errori nella determinazione di  $I$  e di  $I_0$  è dovuto al fatto che la corrente inviata al galvanometro non è perfettamente stabile, a causa delle variazioni di intensità della sorgente luminosa e delle fluttuazioni già accennate della corrente del fotomoltiplicatore. Per valori di  $I$  e di  $I_0$  tali che  $I/I_0 > 0,200$  l'incertezza nella loro determinazione è di circa 0,3%. E' facile vedere che le incertezze nelle valutazioni di  $\lambda$  e di  $x$  porterebbero nella conoscenza di  $k$  solamente un errore dell'ordine di 0,1%; invece l'errore nella determinazione di  $I$  e di  $I_0$  fa sì che  $k$  sia affetto da un errore dell'ordine di 1%. Precisamente, per  $I/I_0$  compreso tra 0,200 e 0,700, si possono ottenere valori di  $k$  con un errore che non dovrebbe superare il 2%. Al di fuori di questo intervallo si ricava che l'errore aumenta considerevolmente.

Nella determinazione di  $I$  e di  $I_0$ , le vere fonti di errore potrebbero però essere le imperfezioni del cristallo, che ne provocano il variare della trasparenza da punto a punto. Si cerca di ridurre questo errore scegliendo cristalli privi di imperfezioni ed effettuando un numero notevole di misure sia sullo stesso campione che su numerosi campioni differenti.

Naturalmente i valori di  $I$  e di  $I_0$ , ottenuti sperimentalmente, devono essere corretti tenendo presente che vi è una perdita per riflessione alle interfacce aria-cristallo e cristallo-aria [2].

\* \* \*

Allestita l'apparecchiatura, abbiamo intrapreso lo studio spettrofotometrico in luce polarizzata dei cristalli misti di una serie isomorfa. Precisamente ci siamo proposti di indagare se fosse applicabile la legge di Beer anche per le soluzioni solide [2, 8], tenendo conto della possibile variazione del coefficiente di assorbimento in funzione delle direzioni cristallografiche.

A tale scopo abbiamo preso in esame i cristalli misti della serie  $MgSO_4 \cdot 7H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O$ . Il motivo di tale scelta è dovuto al fatto che recentemente uno di noi [10], nello studio della morenosite di Valtournanche, ebbe già occasione di condurre delle indagini sulla serie isomorfa epsomite-morenosite.

Per l'attuazione delle nostre ricerche, i cristalli misti della serie isomorfa  $MgSO_4 \cdot 7H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O$ , appartenenti alla classe bisfenoidica del sistema rombico, venivano ottenuti facendo evaporare a temperatura costante le corrispondenti soluzioni acquose. I cristalli si presentavano allungati secondo l'asse delle  $z$ , con abito tabulare secondo le facce del prisma  $\{110\}$ .

La composizione chimica dei cristalli misti è stata calcolata mediante misure di densità [1], applicando la relazione:

$$N_a = \frac{100}{1 + \left( \frac{\delta_a - \delta}{\delta - \delta_b} \right) \frac{V_a}{V_b}},$$

dove  $N_a$  è il numero di moli per cento di  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $V_a$  e  $\delta_a$  sono rispettivamente il volume molare e la densità del solfato di nichelio eptaidrato;  $V_b$  e  $\delta_b$  il volume molare e la densità del solfato di magnesio eptaidrato;  $\delta$  la densità del termine in esame.

I cristalli, accuratamente scelti per le misure, venivano fissati tra due vetrini <sup>(2)</sup> con la faccia (110) parallela ad essi. Si poteva così studiare l'assorbimento per due differenti direzioni di vibrazione e precisamente per  $\beta$  e per  $\alpha'$ , poichè per la serie in esame  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  coincidono rispettivamente con gli assi cristallografici  $x$ ,  $z$ ,  $y$ .

Le misure — eseguite di 100 Å in 100 Å, poichè la monocromaticità media corrisponde a circa 30 Å — venivano effettuate portando a coincidere il piano di vibrazione del polarizzatore prima con  $\beta$ , poi con  $\alpha'$  dopo aver ruotato il polarizzatore di 90°; per controllo venivano eseguite le misure dopo rotazione di 180° e di 270°.

Nelle figure 3, 4, 5 sono riportati gli spettri di assorbimento, relativi alle due direzioni  $\beta$  e  $\alpha'$ , ottenuti esaminando tre termini della serie isomorfa in questione, corrispondenti rispettivamente a  $(\text{Mg}_{0,86}, \text{Ni}_{0,14})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , a  $(\text{Mg}_{0,50}, \text{Ni}_{0,50})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ed a  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . I diagrammi rappresentano, in funzione di  $\lambda$ , il modulo di assorbimento  $m$  definito dalla relazione:

$$I = I_0 e^{-m\lambda}$$

In ogni diagramma sono rappresentate due curve, relative ai moduli di assorbimento  $m_\beta$  e  $m_{\alpha'}$  per le direzioni  $\beta$  e  $\alpha'$  <sup>(3)</sup>. E' interessante osservare che nei tre diagrammi i valori dei moduli di assorbimento  $m_\beta$  e  $m_{\alpha'}$  in linea generale non coincidono: esiste cioè un debole pleocroismo, che possiamo chiamare criptopleocroismo poichè non è rivelabile con i normali metodi ottici. Si può notare ancora che le due curve si intersecano sempre due volte, prima e dopo il minimo del modulo di assorbimento; tale minimo è compreso tra 4900 Å e 4950 Å, per entrambe le direzioni.

<sup>(2)</sup> In tal modo era possibile impedire una rapida disidratazione dei cristalli [9], il cui spessore era dell'ordine di grandezza di 1-2 millimetri. Inoltre si realizzava una migliore messa a fuoco, con una stessa posizione dell'obiettivo, sia nella misura di  $I$  che in quella di  $I_0$ .

<sup>(3)</sup> I valori di  $m_\beta$  e di  $m_{\alpha'}$  non sono stati corretti per gli effetti di riflessione alle interfacce: infatti per ogni lunghezza d'onda la correzione, essendo molto piccola la differenza  $\beta - \alpha'$ , farebbe variare  $m_\beta$  e  $m_{\alpha'}$  di un fattore praticamente uguale e non altererebbe quindi l'andamento delle due curve [6].

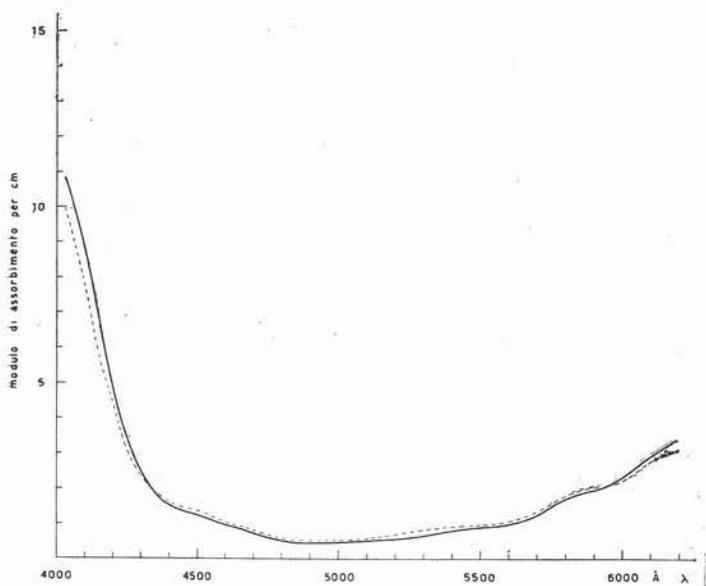


Fig. 3. — Spettro di assorbimento di  $(Mg_{0,86}, Ni_{0,14}) SO_4 \cdot 7H_2O$ ;  
 —  $m_\beta$ , - - -  $m_{\alpha'}$ .

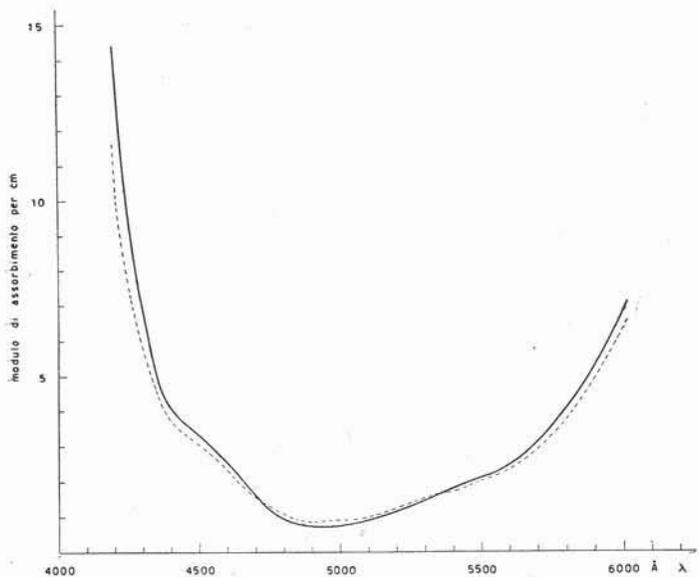


Fig. 4. — Spettro di assorbimento di  $(Mg_{0,50}, Ni_{0,50}) SO_4 \cdot 7H_2O$ ;  
 —  $m_\beta$ , - - -  $m_{\alpha'}$ .

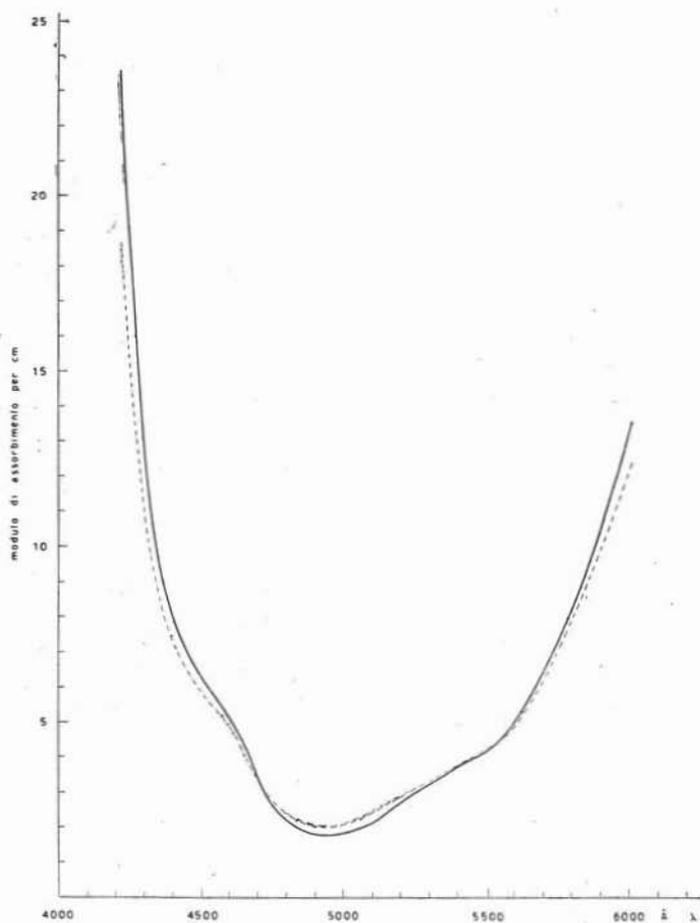


Fig. 5. — Spettro di assorbimento di  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;

—  $m_p$ , - - -  $m_{\alpha}$ .

Dal confronto dei diagrammi riportati nelle figure 3, 4, 5 e tenuto conto che il solfato di magnesio eptaidrato presenta nelle misure un assorbimento praticamente nullo nell'intervallo studiato, risulta evidente che lo ione nichelio è l'elemento responsabile dell'assorbimento. D'altra parte, confrontando i nostri risultati con quelli ottenuti da Bloss [2], in un lavoro analogo sulla serie isomorfa  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , in cui l'elemento cromatico è ancora lo ione  $\text{Ni}^{2+}$ , è possibile mettere in evidenza che l'andamento qualitativo delle nostre curve e di quelle di Bloss è lo stesso.

Inoltre abbiamo notato che lo spettro di assorbimento della soluzione acquosa saturata del solfato di nichelio ha lo stesso andamento di quella del  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  cristallizzato. Ai fini dell'assorbimento lo ione  $\text{Ni}^{2+}$  si comporta quindi nelle soluzioni solide della serie isomorfa in esame in modo analogo a quello delle relative soluzioni acquose. E' noto infatti che alcune proprietà ottiche dei cristalli ionici semplici si possono considerare corrispondenti in prima approssimazione a quelle degli ioni liberi.

Quest'ultima osservazione ci permette di prevedere che la legge di Beer possa essere estesa alle soluzioni solide della serie isomorfa  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Se vale tale legge, la quantità  $k = -\frac{\lambda}{4\pi x} \ln \frac{I}{I_0}$  deve variare linearmente, per una data lunghezza d'onda, al variare della composizione chimica dei cristalli misti.

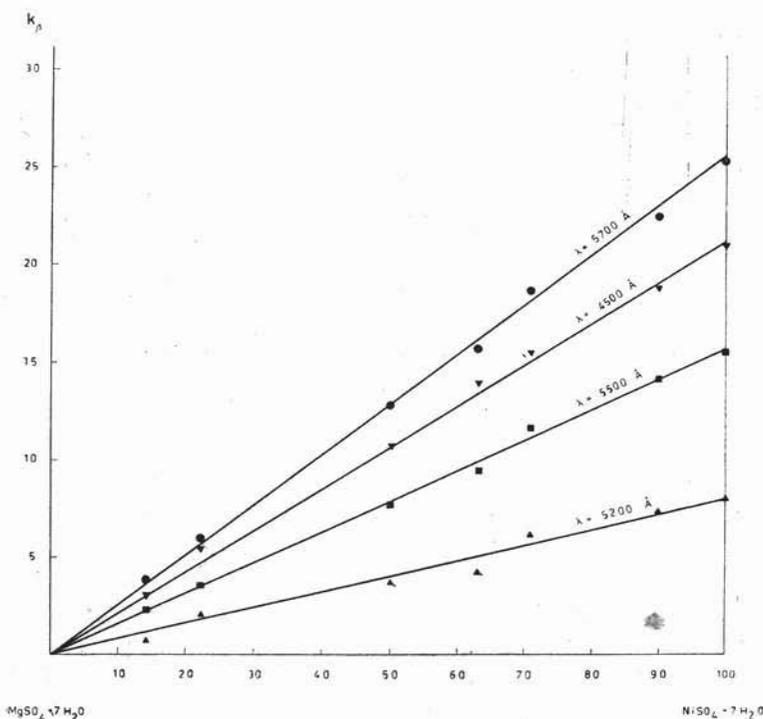


Fig. 6. — Relazione tra coefficiente di assorbimento  $k_\beta$  e composizione chimica in moli per cento dei cristalli misti della serie  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  —  
—  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , per quattro differenti lunghezze d'onda.

E' stato quindi ricavato, per diversi termini opportunamente scelti della serie isomorfa in esame, il coefficiente di assorbimento  $k_{\beta}$ , relativo alla direzione  $\beta$ , corretto per la riflessione alle interfacce.

I risultati ottenuti, che rappresentano la media di parecchie determinazioni, vengono riportati nella tabella I, dove figura, per le varie  $\lambda$ , il corrispondente valore di  $k_{\beta}$  moltiplicato per  $10^6$ , determinato per sei termini a differente percentuale molare di nichelio e per il solfato di nichelio eptaidrato puro.

In figura 6 è riportato  $k_{\beta}$  in funzione della composizione chimica espressa in moli per cento dei cristalli misti, per  $\lambda$  uguale rispettiva-

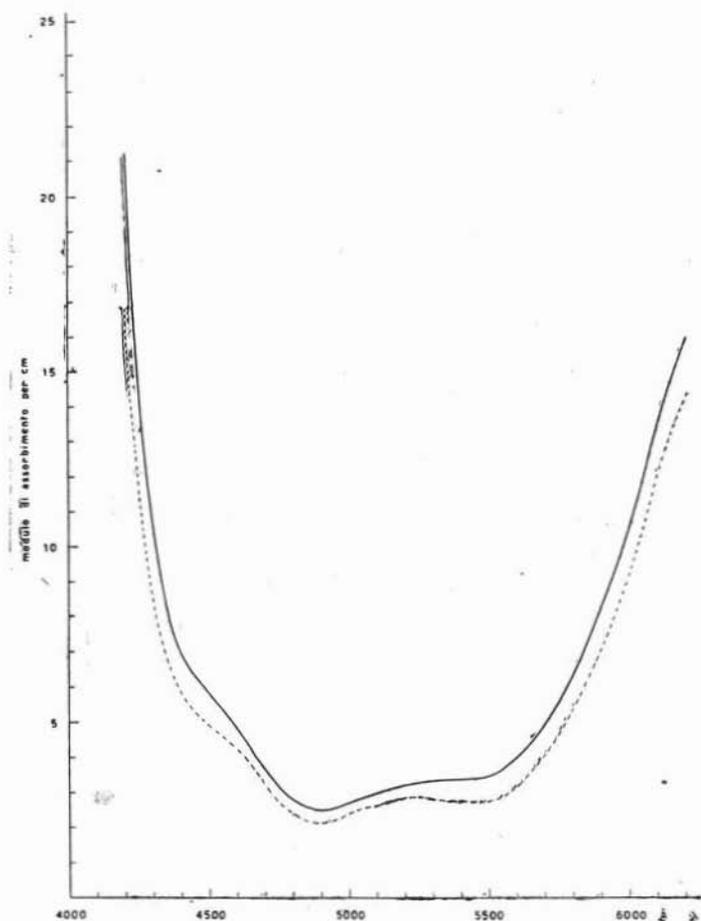


Fig. 7. — Spettro di assorbimento della morenosite di Valturnanche;

—  $m_{\beta}$ ; - - -  $m_{\alpha}$ .

TABELLA I.

$\lambda$ oli Ni	4200 Å	4300 Å	4400 Å	4500 Å	4600 Å	4700 Å	4800 Å	4900 Å	5000 Å	5100 Å	5200 Å	5300 Å	5400 Å	5500 Å	5600 Å	5700 Å	5800 Å	5900 Å	6000 Å	6100 Å	6200 Å
14 %	15,97	7,28	3,98	3,07	1,92	1,37	0,33	0,15	0,23	0,46	0,67	1,37	1,73	2,31	2,59	3,81	6,26	7,47	8,64	12,40	14,69
22 %	21,83	11,05	6,73	5,42	4,24	2,81	1,71	1,09	1,25	1,60	2,05	2,67	3,22	3,61	4,57	5,97	7,38	10,70	13,72	17,01	29,03
50 %	45,79	22,51	13,48	10,78	8,10	4,95	2,74	1,61	2,01	2,38	3,71	5,12	6,55	7,78	9,70	12,90	17,51	23,73	30,65	—	—
63 %	59,56	29,06	17,33	13,94	10,57	6,52	3,26	1,96	2,05	2,83	4,27	6,51	8,20	9,45	12,27	15,72	21,22	29,81	39,15	49,89	—
71 %	—	33,72	20,43	15,50	11,89	8,09	4,73	3,05	3,16	4,51	6,21	8,28	10,26	11,75	15,35	18,75	25,50	35,06	45,60	—	—
90 %	—	38,99	23,43	18,74	14,29	9,09	4,83	3,06	3,19	5,08	7,32	9,38	12,13	14,19	17,17	22,88	32,76	43,42	57,78	—	—
100 %	85,57	42,66	25,85	21,07	16,36	11,14	6,50	4,70	4,90	6,40	8,04	11,04	13,19	15,60	18,96	25,55	33,79	46,10	58,93	75,78	98,36

mente a 4500 Å; 5200 Å, 5500 Å, 5700 Å; è stato riscontrato che il valore di  $k_{\beta}$  relativo a  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  è praticamente nullo.

Come si può rilevare dall'esame dei diagrammi, la linearità ottenuta è soddisfacente; quindi si può concludere a favore della validità, in prima approssimazione, della legge di Beer per i cristalli della serie isomorfa da noi studiata.

E' facilmente intuibile che viceversa, una volta costruita la retta che esprime la legge di Beer per una data serie isomorfa e per una data lunghezza d'onda, sarà possibile, da misure di assorbimento su un termine di composizione ignota della stessa serie, risalire alla sua composizione.

Si è quindi ritenuto non privo di interesse eseguire lo studio spettrofotometrico sulla morenosite ricristallizzata di Valtournanche, che in base ai risultati di precedenti ricerche [10] era risultata un termine intermedio della serie isomorfa in parola, con il 70% di moli in nichelio.

Nella figura 7 sono riportati, in funzione di  $\lambda$ , i corrispondenti valori dei moduli di assorbimento  $m_{\beta}$  e  $m_{\alpha}$ . Rispetto all'andamento delle curve di assorbimento dei cristalli misti artificiali della serie in esame, l'andamento delle curve della morenosite presenta delle sensibili differenze. E precisamente si può notare un maggior criptopleocroismo e la scomparsa dei due punti di intersezione; inoltre appare una leggera banda di assorbimento intorno ai 5300 Å. I risultati di nostre successive esperienze hanno permesso di attribuire queste anomalie, che impediscono l'immediata applicazione della legge di Beer, alla presenza del cobalto, vicariante del nichelio e del magnesio.

Concludendo, si può affermare, in base ai risultati delle nostre ricerche, che l'apparecchiatura, da noi apprestata per lo studio spettrofotometrico di assorbimento in luce polarizzata delle sostanze cristalline, presenta un'ottima sensibilità, una notevole precisione e grandi possibilità d'impiego.

Infatti, grazie a tale dispositivo, è stato possibile mettere in evidenza l'esistenza di un criptopleocroismo nei cristalli misti della serie isomorfa  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

E' stato infine raggiunto l'importante risultato di stabilire la validità della legge di Beer per i cristalli misti di tale serie.

*Torino, Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università e Centro di studio per la Mineralogia e la Petrografia delle Alpi Occidentali del C.N.R., luglio 1961.*

## BIBLIOGRAFIA

- [1] BLOSS F. D., *Relationship between density and composition in mol per cent for some solid solution series.* « Am. Mineral. », 37, 966 (1952).
- [2] BLOSS F. D., *Relationship between light absorption and composition in a solid solution series.* « Am. Mineral. », 40, 371 (1955).
- [3] BORN M. e WOLF E., *Principles of Optics. Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light.* Pergamon Press, London, 1959.
- [4] ISETTI G. e PENCO A. M., *Ricerche sulla vesuvianite di Bric Camulà (Gruppo di Voltri).* « Annali del Museo Civico di Storia Naturale di Genova », 72, 220 (1961).
- [5] LANGE B. e EITEL W., *Über eine Methode zur Untersuchung der Absorption mineralogisch-mikroskopischer Präparate mit Hilfe der Sperrschicht-Photzellen.* « Min. und Petrogr. Mitteilungen », 41, 435 (1931).
- [6] MANDARINO J. A., *Absorption and pleochroism: two much-neglected optical properties of crystals.* « Am. Mineral. », 44, 65 (1959).
- [7] MANDARINO J. A., *Refraction, absorption and biabsorption in synthetic ruby.* « Am. Mineral. », 44, 961 (1959).
- [8] REHBERG C. H., *Die Lichtdurchlässigkeit der Chromaluminiumalaune und ihrer Lösungen.* « Neues Jahrbuch für Min., Geol. und Paläont. », Abhandlungen 80 A, 1 (1950).
- [9] RIGAULT G., *Notizie preliminari sulla disidratazione della morenosite.* « Rend. Soc. Mineral. Ital. », 17, 455 (1961).
- [10] RIGAULT G., *Ricerche sulla morenosite di Valtournanche (Valle d'Aosta).* « Periodico di Mineralogia », 30, 81 (1961).
- [11] RINNE F. e RÖSCH S., *Ueber die spektrale Differenzierung des Pleochroismus von Biotit.* « Neues Jahrbuch für Min., Geol. und Paläont. », Beilage-Band 57 A, 823 (1928).