

**Fisica.** — *Sul modo di comportarsi del selenio rispetto alle correnti alternanti.* Nota di A. POCHETTINO e G. C. TRABACCHI, presentata dal Corrispondente A. SELLA.

Uno dei metodi più frequentemente usati per preparare delle cellule al selenio sensibili molto alla luce, è quello <sup>(1)</sup> di disporre su di un pezzo isolante (vetro, lavagna, ecc.) un doppio filo metallico e su questo sistema fondere uno strato sottile di selenio, in modo da formare come una specie di ponte fra un filo e l'altro; si porta quindi il preparato ad una temperatura di circa 190° ove si lascia per un tempo sufficiente finchè la ben nota trasformazione del selenio sia compiuta. Si ottengono in tal modo delle cellule al selenio dotate di un buon effetto fotoelettrico <sup>(2)</sup>, che può raggiungere fino il valore 0,4.

Se fuso lo strato di selenio sulla lavagna, per esempio, lo si lascia invece dapprima raffreddare, poi lo si porta in un bagno di piombo fuso e lo si lascia infine raffreddare con questo naturalmente fino alla temperatura ordinaria, si ottengono delle cellule al selenio il cui comportamento rispetto alla luce presenta delle anomalie abbastanza interessanti; per distinguere le une dalle altre, chiameremo cellule *di prima specie* le prime preparate nel solito modo, e cellule *di seconda specie* queste ultime.

Le esperienze da noi compiute, i cui risultati ci proponiamo di esporre nella presente Nota, hanno per scopo di studiare il comportamento della resistenza elettrica, sia al buio che alla luce delle cellule di ambedue le specie, quando queste vengano fatte attraversare da una corrente alternante di voltaggio variabile a piacere. La disposizione sperimentale adottata fu scelta, come risulta dalla qui annessa figura, onde consentire:

I. Di misurare con sufficiente esattezza delle resistenze che, per le cellule da noi studiate, oscillavano nelle varie condizioni e per i diversi preparati fra poche diecine e alcuni milioni di Ohm.

II. Di applicare ai serrafili della cellula per un tempo determinato una differenza di potenziale alternata variabile a piacere, però in modo noto, fra 0 e 100 Volta e subito dopo di misurare la resistenza della cellula sia al buio che alla luce.

Tale scopo venne raggiunto con una disposizione a ponte di Wheatstone della cellula C e di tre sistemi di cassette di resistenza C'RR', tali che si

<sup>(1)</sup> L. Amaduzzi, *Il selenio*. Bologna, 1904, pag. 46.

<sup>(2)</sup> Per effetto fotoelettrico intenderemo d'ora innanzi il quoziente fra la differenza della resistenza della cellula rispettivamente al buio e alla luce, e la resistenza al buio.

potevano misurare delle resistenze di C fino a 10,000 Ohm avendo in tutti e quattro i rami del ponte resistenze eguali; per resistenze superiori ai 10,000 Ohm si variavano i sistemi di resistenza R ed R' uno rispetto all'altro, fino a raggiungere l'equilibrio nel ponte colla minima differenza possibile fra le resistenze dei vari rami; il galvanometro G da noi usato fu uno di quelli Siemens coi magneti a campana, astatizzato in modo che le perturbazioni magnetiche prodotte dai trams elettrici della città non riuscissero

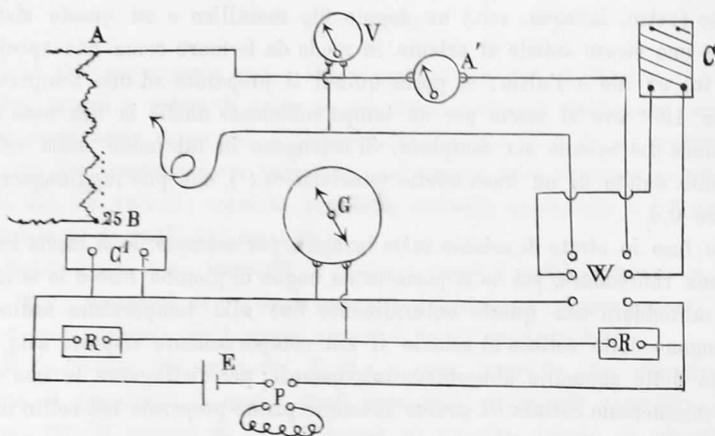


FIG. 1.

moleste; la sua resistenza è di 6000 Ohm circa, la sensibilità è di  $2,10^{-10}$  Ampère.

Per lanciare nella cellula una corrente alternata di voltaggio variabile in modo noto si usò un commutatore W a bilancia, mediante il quale la cellula, dopo essere stata pel tempo voluto in comunicazione con la sorgente di corrente alternante, veniva rapidamente inserita nel ponte di Wheatstone; le variazioni del voltaggio applicato alla cellula si ottenevano spostando il contatto mobile S sul quadro di resistenza AB attraversato dalla corrente alternata stradale a 100 Volta (42 periodi al 1<sup>s</sup>); un voltmetro V ed un amperometro A' permettevano di misurare gli elementi della corrente attraversante la cellula al selenio. Un commutatore a quattro vie P consentiva di inserire nel primo momento di ogni determinazione una resistenza di 60,000 Ohm nel ramo LM del ponte, per permettere una prima approssimazione all'equilibrio senza sottoporre il galvanometro a correnti troppo intense. La cellula C veniva situata entro una cassetta di legno a coperchio e si

poteva illuminarla mediante la luce proveniente da un arco voltaico, regolabile a mano, posto a due metri di distanza e alimentato dalla corrente alter-nante stradale a 50 Volta; sul cammino dei raggi luminosi era posto, onde evitare delle perturbazioni termiche, un opportuno refrigerante ad acqua semplice.

Le nostre cellule vennero preparate tutte su lamine di lavagna delle dimensioni di cm.  $2 \times 3$ , attorno alle quali erano avvolte due spirali di filo di rame del diametro di mezzo millimetro; la distanza fra spira e spira variava fra 1 e 2 millimetri e il numero delle spire per ciascuna spirale era di sette. Scaldata la lamina di lavagna sopra una lastra di ferro, si faceva penetrare con una strisciolina di mica il selenio fuso fra le due spirali, in modo da ottenere uno strato il più possibilmente omogeneo. Per ottenere ora una cellula di *prima specie*, si metteva la cellula così preparata in una stufa ad olio di vasellina precedentemente portata a circa  $200^{\circ}$ , vi si lasciava per circa due o tre ore, quindi moderando convenientemente la fiamma a gas sotto la stufa, si lasciava raffreddare questa fino alla temperatura ordinaria lentamente in circa tre o quattro ore. Per ottenere invece quelle di *seconda specie*, si portava la cellula preparata nel modo descritto su di un foglio di amianto galleggiante in un bagno di piombo fuso colla parte ricoperta di selenio rivolta verso l'aria libera, e si lasciava poi raffreddare il bagno da sè fino alla temperatura ordinaria, il che avveniva in circa un'ora.

In tutto vennero esaminate 14 cellule delle quali quattro della *prima specie* (tre preparate da noi ed una costruita dal meccanico Müller-Uri di Braunschweig) e dieci della *seconda specie*.

Una prima differenza sostanziale di comportamento fra le due specie di cellule, si rileva subito nell'andamento della resistenza al buio a diversi intervalli di tempo dall'istante in cui vengono tolte dalla ricottura: mentre le cellule di *prima specie* presentano una resistenza determinata che in seguito si mantiene abbastanza costante, le cellule di *seconda specie*, senza che intervengano cause palesi di alterazione e senza che il loro aspetto esterno venga minimamente modificato, presentano dapprima una resistenza elevatissima che va man mano diminuendo notevolmente fino a raggiungere valori molto bassi; intanto il loro effetto fotoelettrico subisce anch'esso delle variazioni veramente rimarchevoli.

Per meglio far vedere queste variazioni *spontanee* di comportamento in queste cellule di *seconda specie*, riportiamo qui alcuni numeri raccolti in tabella:

Numero della cellula (1)	Resistenza (2) subito dopo la ricottura Ohm	Resistenza (2) dopo 5 giorni Ohm	Resistenza (2) dopo 30 giorni Ohm	Effetto fotoelettrico dopo la ricottura	Effetto fotoelettrico dopo circa 10 giorni	Effetto fotoelettrico dopo 30 giorni
1	7.565.000	715	333	0,3	inapprezzabile	— 0,04
2	6.700.000	540	345	0,8		— 0,01
3	100.000	—	195	0,3		— 0,06
4	616.000	—	23	0,6		0,00
5	200.000	595	89	0,4		— 0,03
6	3.100.000	40.000	1.450	0,6		— 0,10
7	205.000	5.580	45	0,4		— 0,09
8	807.000	2.900	48	0,6		— 0,02
9	450.000	5.010	23	0,6		— 0,05
10	324.000	5.140	260	0,4		— 0,10

Tutte queste cellule di *seconda specie* presentano dunque una enorme diminuzione di resistenza, diminuzione che nei primi cinque giorni si compie rapidamente, poi sempre più lentamente, fino a raggiungere in circa un mese uno stato quasi stazionario. In corrispondenza l'effetto fotoelettrico da un valore positivo, corrispondente cioè ad una diminuzione di resistenza sotto l'azione della luce, passa ad un valore nullo in circa 10 giorni e finalmente dopo un mese circa, diventa *spontaneamente negativo, corrispondente cioè ad un aumento di resistenza sotto la luce*. Oltre di questa inversione dell'effetto fotoelettrico, ci sembra interessante far rilevare il valore estremamente basso della resistenza finale di alcune di queste cellule di *seconda specie*, valore che, a quanto abbiamo potuto riscontrare nell'abbondante letteratura sull'argomento raccolta dall'Amaduzzi nel suo libro citato, non venne fin qui ancora osservata in cellule di queste dimensioni.

Passiamo ora a considerare l'effetto di una corrente alternante che attraversi una cellula al selenio: generalmente abbiamo potuto constatare che una corrente alternante modifica la resistenza al buio e l'effetto fotoelettrico di tutte le cellule, siano esse di prima o di seconda specie.

Riportiamo qui senz'altro le tabelle numeriche relative a quelle cellule che abbiamo più a lungo studiate, scegliendo alcune a caso delle numerose serie di osservazioni eseguite su ciascuna cellula. In prima colonna è riportato il numero distintivo della cellula, nella seconda la resistenza iniziale, nella terza il voltaggio della corrente alternante cui vennero sottoposte le cellule per 10 secondi, nella quarta la resistenza assunta dopo tale trattamento; finalmente nella quinta e nella sesta colonna sono riportati i valori

(1) Tutte queste cellule vennero preparate in giorni diversi.

(2) Queste resistenze si riferiscono alla cellula al buio.

dell'effetto fotoelettrico posseduto dalla cellula prima e dopo l'applicazione della corrente alternante:

*Cellule di prima specie.*

Numero	Resistenza iniziale Ohm	Vtaggio della corrente $\sphericalangle$ Volta	Resistenza finale Ohm	Effetto fotoelettrico	
				prima	dopo
M. U. (1)	40.000	100	85.000	0,50	0,70
I	7.830	100	27.000	0,14	0,47
II	8.450	50	9.000	0,19	0,23
III	660	100	2.900	0,04	0,30

*Cellule di seconda specie.*

2	345	100	13.300	— 0,01	0,30
3	195	100	46.000	— 0,06	0,50
5	89	100	23.000	— 0,03	0,40
6	1.450	110	5.740	— 0,10	0,10
7	44	100	3.500	— 0,09	0,19
8	48	100	17.270	— 0,02	0,60
9	22	100	12.000	— 0,04	0,50

Dall'ispezione di queste tabelle possiamo subito osservare:

I. Coll'applicazione per  $10^8$  di una differenza di potenziale alternante di 100-110 Volta ai serrafili di una cellula al selenio, sia questa di prima o di seconda specie, la sua resistenza *aumenta*, in grado diverso da cellula a cellula, *in tutte però notevolmente*.

II. Nelle cellule di *prima specie* corrispondentemente a tale aumento di resistenza si ha *un aumento dell'effetto fotoelettrico*.

III. Nelle cellule di *seconda specie* l'effetto fotoelettrico *inizialmente negativo diventa*, dopo il passaggio della corrente alternante, *positivo*, cioè normale.

Dopo ripetute esperienze che ci diedero sempre gli stessi risultati, veniva naturale di ricercare: se quest'aumento di resistenza era stabile; se quest'aumento variava gradatamente al variare della differenza di potenziale applicata agli elettrodi della cellula; se esistesse per le cellule di seconda specie un vtaggio, diremo così, *critico*, al quale avvenisse l'inversione dell'effetto fotoelettrico; finalmente se qualunque fosse la resistenza (sempre inferiore, ben inteso, alla massima) posseduta in un dato istante da una cellula l'applicazione della corrente, ne aumentasse ancora la resistenza.

(1) Colle lettere M. U. è indicata la cellula costruita dal meccanico Müller-Uri.

Alla prima questione rispondono esaurientemente i seguenti esempi:

*Cellule di prima specie.*

Numero	Resistenza iniziale	Effetto fotoelettrico iniziale	Vtaggio della corrente $\Omega$	Resistenza subito dopo corrente	Effetto fotoelettrico subito dopo corrente	Dopo 24 ore		Dopo una settimana	
						Resistenza	Effetto fotoelettrico	Resistenza	Effetto fotoelettrico
M. U.	40.000	0,50	100	85.000	0,70	84.000	0,60	41.000	0,52
I	7.830	0,14	100	27.000	0,47	17.000	0,35	7.850	0,15
III	660	0,04	100	2.900	0,30	2.010	0,20	700	0,05

*Cellule di seconda specie.*

3	223	- 0,07	100	30.500	0,45	208	- 0,05	219	- 0,05
6	1.550	- 0,10	110	5.740	0,10	1.970	- 0,03	1.540	- 0,09
8	48	- 0,02	100	17.200	0,60	50	- 0,01	21	- 0,01
9	22	- 0,04	100	12.000	0,50	20	- 0,04	51	- 0,04

Come si vede, in generale tutte le cellule indistintamente ritornano alle condizioni primitive, quelle di prima specie in circa una settimana, quelle di seconda specie in poco più di 36 ore.

Riguardo alla seconda, alla terza e alla quarta questione, le numerosissime esperienze da noi continuate per circa tre mesi sopra tutte le quattordici cellule fabbricate, permettono di rispondere con sicurezza affermativamente. Esaminiamo infatti alcune delle serie ottenute:

*Cellule di prima specie (1).*

Vtaggio della corrente $\Omega$	M. U.		I		III	
	Resistenza	Effetto fotoelettrico	Resistenza	Effetto fotoelettrico	Resistenza	Effetto fotoelettrico
0	40.000	0,50	7.830	0,14	660	0,04
10	47.000	0,55	13.900	0,19	—	—
20	—	—	18.800	0,27	1.030	0,10
30	69.000	0,60	20.000	0,40	2.000	0,20
40	—	—	—	—	—	—
50	77.000	0,64	24.000	0,45	2.600	0,25
60	85.000	0,66	—	—	—	—
70	—	0,67	23.500	0,44	2.680	0,27
80	—	—	26.000	0,46	2.700	0,28
90	—	—	—	—	—	—
100	85.000	0,70	27.000	0,47	2.900	0,30

(1) La corrente alternante venne sempre applicata per 10 secondi.

*Cellule di seconda specie.*

Vol- taggio	3		6		8		9	
	Resistenza	Effetto fotoelet- trico	Resistenza	Effetto fotoelet- trico	Resistenza	Effetto fotoelet- trico	Resistenza	Effetto fotoelet- trico
0	195	- 0,06	1.450	- 0,10	48	- 0,03	22	0,04
10	—	—	1.520	- 0,07	50	- 0,02	23,5	- 0,03
20	292	- 0,04	1.600	- 0,06	56	- 0,01	23,5	- 0,02
30	350	- 0,03	1.620	- 0,05	470	- 0,01	—	—
40	1.190	- 0,02	1.650	- 0,02	870	0	200	0
50	2.930	- 0,01	1.600	0	1.470	0,06	645	0,01
60	5.040	0,04	1.840	0,04	2.870	0,12	—	—
70	11.400	0,10	2.050	0,05	5.470	0,20	2.270	0,10
80	18.700	0,20	2.420	0,10	7.970	0,30	4.180	0,20
90	33.800	0,30	3.530	0,10	10.750	0,40	7.400	0,40
100	46.000	0,50	5.740	0,10	17.200	0,60	12.000	0,50

Rappresentando graficamente questi risultati, riportando sulle ascisse il voltaggio della corrente alternante applicata alla cellula e sulle ordinate i valori dell'effetto fotoelettrico corrispondente, otteniamo per le cellule di prima specie il seguente diagramma:

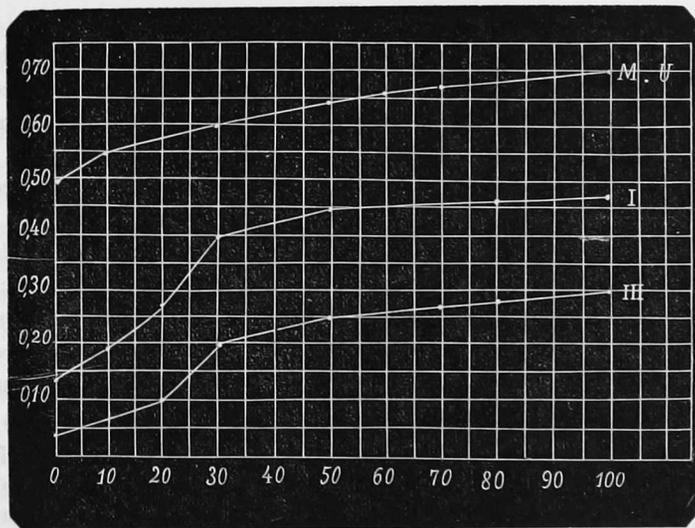


FIG. 2.

Come si vede nelle cellule I e III si ha dapprima un aumento piuttosto rapido di effetto fotoelettrico il quale poi tende quasi asintoticamente ad

un valore limite caratteristico per ogni cellula; la cellula del Müller-Uri che parte da una resistenza iniziale molto più alta e da un effetto fotoelettrico più marcato, si comporta subito come si comportano le cellule I e III da 30 Volta in su.

Per le cellule di seconda specie ecco il diagramma corrispondente (1):

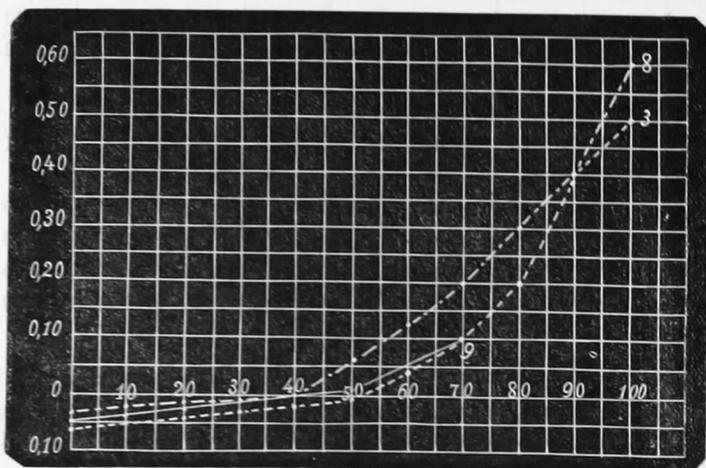


FIG. 3.

Da esso si vede benissimo che il voltaggio critico al quale l'effetto fotoelettrico si annulla, è fra i 40 e i 50 Volta, leggermente variabile da cellula a cellula; i numeri relativi alla cellula 6 non sono riportati in diagramma perchè troppo piccoli, anche per essa però l'andamento qualitativo del fenomeno è lo stesso e il voltaggio critico per essa e per tutte le altre cellule studiate s'aggira intorno ai 50 Volta.

Riassumendo quindi i risultati di queste ricerche, potremo concludere che tutte le cellule da noi esaminate presentano i seguenti fenomeni:

I. Tutte indistintamente, siano esse di prima o di seconda specie, quando vengono fatte attraversare da una corrente alternante di voltaggio successivamente crescente, aumentano di resistenza; quest'aumento di resistenza è temporaneo e la cellula ritorna allo stato primitivo in una settimana se è di prima specie, in un giorno o in un giorno e mezzo se di seconda specie.

II. Le cellule di seconda specie presentano inizialmente una resistenza molto elevata, che in un mese circa però si abbassa ad un valore marcatamente basso e pressochè costante; la trasformazione avviene spontaneamente senza che alcuna causa rilevabile intervenga.

(1) La curva relativa alla cellula 9 non prosegue perchè si sovrappone a quella relativa alla cellula 3.

III. Corrispondentemente a questa diminuzione notevole di resistenza l'effetto fotoelettrico gradatamente diminuisce, s'annulla e finisce per diventare negativo, si ha quindi allora un accrescimento di resistenza della cellula sotto l'influenza della luce.

IV. Man mano che la resistenza sotto l'azione della corrente alternante cresce al crescere del voltaggio di questa, l'effetto fotoelettrico cambia: nelle cellule di prima specie cresce fino a tendere ad un valore asintotico diverso da cellula a cellula: per le cellule di seconda specie nelle quali l'effetto fotoelettrico è inizialmente negativo, si nota una tendenza di questo dapprima ad annullarsi poi a diventar positivo; l'aumento è continuo in ambedue i casi, ma estremamente variabile da cellula a cellula.

V. Col ritornare della resistenza al valore primitivo, anche l'effetto fotoelettrico ritorna all'ammontare iniziale spontaneamente e nello stesso intervallo di tempo.

**Chimica.** — *Sulla metilenpirocatechina e alcuni suoi derivati.* Nota di EFISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sul potenziale elettrolitico di alcuni perossidi* (¹). Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e CESARE BARBERO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

È noto che l'acqua ossigenata, sebbene sia una sostanza capace di esercitare in molti casi una energica azione ossidante, decomponendosi perfino, spontaneamente, con sviluppo di ossigeno libero, alle misure elettrometriche non mostra però un potenziale elettronegativo corrispondentemente elevato, ma esso è anzi inferiore a quello dell'ossigeno stesso. Il fenomeno, osservato per la prima volta dallo Smale e poi dall'Ihle, dall'Haber (Zeit. anorg. Ch., 18, 1898, (40-44)), ecc., ha ricevuto in questi ultimi anni una spiegazione completa per opera dell'Haber prima (Z. f. Elektrochem., 7, 1901, (444)) e poi del Bornemann (Z. anorg. Ch., 34, 1903, (29-42)), i quali hanno mostrato che esso dipende dalla doppia capacità di reagire che possiede l'acqua ossigenata. Essa può comportarsi tanto come ossidante, trasformando, ad es., i sali ferrosi in ferrici, quanto come riducente, decomponendo ad es., gli acidi cromico e permanganico; quello che si misura elettricamente non è il processo ossidante, perchè ciò richiederebbe elettrodi capaci di sop-

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