ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

grandezza della cifra $1,45 \times 10^{-5}$ da me dedotta, con metodo assolutamente diverso, per la proporzione di torio contenuta nel suolo di Roma.

Farò finalmente notare che secondo i recenti lavori di Pegram [1], l'energia liberata nell'unità di tempo, dal torio in equilibrio radioattivo coi suoi successivi prodotti di trasformazione, devesi considerare come 3000000 di volte circa più piccola della quantità di energia liberata da un' uguale massa di radio, anch'essa in equilibrio radioattivo coi suoi prodotti successivi. Ma in tal caso è chiaro che le quantità di energia liberate dal torio contenuto in ogni grammo delle singole rocce da me esaminate (se si eccettua il campione di protogino di Beaufort) dovrebbero essere dell'ordine delle quantità di energia liberate da 10^{-11} gr. di radio. Ora l'ordine di grandezza delle quantità di radio riscontrate da Strutt per grammo di roccia nel gran numero di esemplari da lui esaminati è di 10^{-12} gr. per grammo: i risultati da me ora ottenuti, e che è mia speranza poter presto ampliare coll'esame di altre rocce, confermano la supposizione, da me già altre volte formulata [2], che cioè il torio debba essere considerato come un agente d'importanza pari se non superiore a quella del radio, nella radioattività della crosta terrestre.

Fisica. — *Sopra alcune proprietà elettriche del selenio* [3]. Nota del dott. Vittorio Chiarini, presentata dal Socio A. Righi.

1. Quando i vapori di selenio si depositano sopra una superficie fredda, dànno luogo a prodotti che assumono due aspetti diversi, secondochè vengano raccolti entro la capsula in cui bolle il selenio puro, o fuori di essa. Nel primo caso formano uno strato di color nero, a struttura finamente granulosa, inalterabile all'aria; mentre nel secondo dànno cristallini che, uniti dapprima in corte barbe, si cambiano poi, per deliquescenza, in una poltiglia che asciugandosi produce una incrostazione rossastra di spessore uniforme. Questi due prodotti che, con tutta probabilità, corrispondono a gradi diversi di ossidazione del selenio che evapora in presenza dell'aria, hanno conduttività elettrolitica; e se vengono interposti fra due metalli, formano una coppia voltaica, come se al posto del selenio vi fosse acqua. Hanno adunque comportamento analogo a quello riscontrato dal prof. Righi su strati di selenio trasformato [4].

Praticamente, per avere una coppia a prodotti di selenio sublimato, si appoggerà un disco metallico sulla faccia di un altro disco rivestita di una di quelle due sostanze: la « nera » o la « rossa ».

[1] Le Radium, V, pag. 271, 1908.

[2] Nuovo Cimento, XIV, ottobre 1007, Le Radium, decembre 1907.

[3] Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Bologna nel marzo del 1907.

[4] Righi, *Sulla forza elettromotrice del selenio*. Padova, 1888.

Le differenze di potenziale che ho misurate, formando coppie con elettrodi scelti in una serie abbastanza estesa di metalli, variano da $^1/_{50}$ a $^9/_{10}$ di volta; ma i loro valori sono notevolmente influenzati dalla pressione che può essere esercitata coi contatti. In generale, può dirsi che il prodotto « rosso » dà sempre forze elettromotrici maggiori del « nero ».

Le coppie a selenio sublimato, sono sensibili alla luce; e la nuova forza elettromotrice che per essa si manifesta, qualunque sia la varietà del derivato di selenio, che funziona da elettrolita, è concordante con quella che si ha nell'oscurità, se l'illuminazione del selenio si fa presso all'elettrodo più ossidabile. Anche questo — per ciò che riguarda il senso — è conforme a quanto riscontrò il prof. Righi, con le citate esperienze sul selenio cristallino usuale; ma non per la misura: giacchè, se gli strati sensibili usati dal Righi davano le maggiori variazioni quando si illuminava il selenio attiguo al metallo più ossidabile, con la mia coppia ho sempre ottenuto effetti di gran lunga più forti nel caso inverso. Inoltre, le pile a selenio del Righi davano variazioni di potenziale che, nei casi più favorevoli, non superavano i $^{16}/_{100}$ di volta; mentre con i miei prodotti, usando la luce di una lampada a gas ad incandescenza, tenuta a 35^{cm} dalla coppia, e spogliata della maggior parte della sua azione calorifica, a mezzo di strati liquidi assorbenti, ne ho misurate molte che raggiungevano i $^5/_{10}$ della forza elettromotrice data dalla coppia nell'oscurità, forza che — come ho detto — poteva arrivare fino a $^9/_{10}$ di volta. Se poi la coppia aveva il selenio su disco di zinco e si ricorreva ad intense illuminazioni, si riusciva non solo ad annullare la forza elettromotrice propria della pila, ma anche ad invertirla.

Mi fu quindi agevole studiare l'influenza dell'intensità di illuminazione sulla forza elettromotrice delle coppie formate con quei prodotti selenici.

I risultati che ebbi si possono riassumere così:

a) Se si prendono per ascisse le intensità luminose, e, per ordinate le corrispondenti differenze di potenziale, si ottengono delle curve con la concavità in basso, nelle quali il raggio di curvatura va generalmente crescendo al crescere dell'ascissa.

b) Le coppie a selenio « rosso » sono, in generale, a parità di tutte le altre circostanze, le più sensibili alla luce.

c) Se, dopo aver misurato la forza elettromotrice con luce crescente da zero sino alla massima illuminazione, si diminuisce gradatamente la luce (o viceversa), la curva di ritorno non coincide con quella avuta in precedenza. Ciò dipende dal fatto che il selenio sente con ritardo gli effetti di una variazione nell'intensità di illuminazione [1], e che i tempi necessarî a stabilire l'equilibrio della forza elettromotrice turbata da una determinata

[1] Qui debbo avvertire che per la costruzione delle curve indicate, le letture dell'istrumento di misura venivano sempre eseguite di 2 in 2 primi.

variazione di intensità luminosa e dalla variazione opposta, risultano molto diversi. Anzi, studiando i rapporti fra quei tempi, apparisce subito la seguente notevole e ben marcata differenza fra il comportamento delle due varietà di selenio sublimato.

d) Il selenio « rosso » sente più rapidamente il passaggio da un'intensità di luce minore ad una maggiore, che il passaggio inverso; accade il contrario per la varietà « nera ». Però, per entrambe le varietà, il rapporto fra gli intervalli di tempo anzidetti, tende all'unità, quando si compia una conveniente serie di passaggi fra quei due gradi di illuminazione. Ma, contemporaneamente, i limiti, in cui variano le differenze di potenziale, vanno restringendosi: con questo che, per la varietà « rossa », il limite superiore si innalza molto meno del limite inferiore; mentre, per il selenio « nero », quello che si innalza meno è l'inferiore. Ne viene di conseguenza che se si assoggetta una delle mie coppie a successivi passaggi dall'oscurità al massimo di luce e viceversa, sostando ai gradi intermedî, e facendo le letture ad intervalli di tempo uguali ed abbastanza lunghi, perchè l'ago dell'elettrometro si riduca fermo, si avranno delle curve le quali andranno gradatamente innalzandosi e tenderanno ad una *curva limite*, sulla quale, dopo un certo numero di inversioni, coincideranno tanto le curve di andata, come quelle di ritorno.

La prima delle figure qui riportate, si riferisce ad una coppia formata con zinco coperto di selenio « rosso » e ottone messo a contatto col selenio; la seconda, alla stessa coppia ma con selenio « nero ». In entrambi i casi, per ascisse, si sono prese le intensità luminose, in unità arbitrarie, e per ordinate le deviazioni lette in mm., nella scala dell'elettrometro.

2. Se un disco metallico su cui si sia formato il deposito di selenio « nero », si tiene per 4 ore almeno in una stufa a 180° e poi lo si lascia raffreddare con grande lentezza, si ha la trasformazione di quel prodotto « nero » in uno strato di selenio con struttura cristallina, a grani finissimi, di un colore grigio piombo, che si mostra discreto conduttore dell'elettricità, come lo era il prodotto da cui fu derivato, ma che non funziona più da elettrolita, nè fuori della luce, nè esposto alla illuminazione anche la più viva [1]. Però, se si dispone una lamina metallica qualunque sopra al selenio trasformato di quel disco e, a poca distanza, si fa agire una macchina elettrostatica, l'elettrometro, collegato a quel sistema, si muove come se, per la durata delle scariche, il sistema stesso fosse sostituito da un elemento di Volta, avente lo zinco al posto del metallo a cui è aderente il

[1] Tutto ciò fa ritenere che il prodotto del ricuocimento del selenio « nero », non sia niente altro che selenio cristallino usuale, metallico. Per cui, il processo indicato viene a costituire un modo nuovo e molto semplice di trasformazione del selenio amorfo, modo che è già stato applicato alla costruzione di celle a selenio da Reinganun (Phy. Zest: 7,786, (1906).

selenio, il rame invece della lamina appoggiata al selenio, e acqua in cambio di questo selenio.

In tal modo si è formata una coppia a selenio, attiva soltanto sotto l'azione di onde elettromagnetiche. Esperimentando come si è indicato, la forza elettromotrice che in quella coppia si viene a generare è oltremodo

Coppia Zn-Se-Ottone.

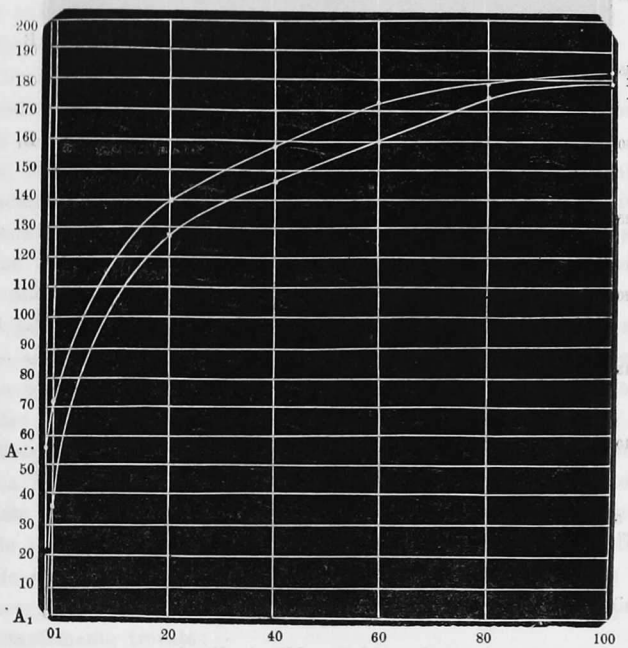


Fig. 1. — (Caso del prodotto rosso).
A_1B_1, prima curva — AB, curva limite
$A_1A > B_1B$
(Per semplicità non si sono disegnate le curve intermedie).

debole. Infatti, nelle migliori condizioni, quella f. e. oscilla fra $^1/_{150}$ e $^1/_{200}$ di Volta. Inoltre ne è resa difficile l'osservazione dalla circostanza che, per la non perfetta conduttività dello strato di selenio, nella prima e piccola parte del filo che va all'elettrometro, non protetta — come la rimanente parte — da un conduttore messo a terra, si manifestano delle azioni di influenza che alterano le deviazioni che dovrebbero metterla in evidenza.

Ciononostante mi riuscì di accertare il fatto, del quale poi ebbi piena conferma quando, con l'aggiungere proporzionata antenna al conduttore isolato della macchina elettrica, come pure ad un polo della coppia a selenio,

mi trovai in possesso di un dispositivo che poteva moltiplicare, direi quasi a volontà, gli effetti delle scariche sulla coppia in questione. Come esempio dirò che, tenendo la macchina a 8^m dalla coppia e producendo scintille di 1^{cm} con la frequenza di 180 al minuto primo, ebbi deviazioni dell'ago del-

Coppia Zn-Se-Ottone.

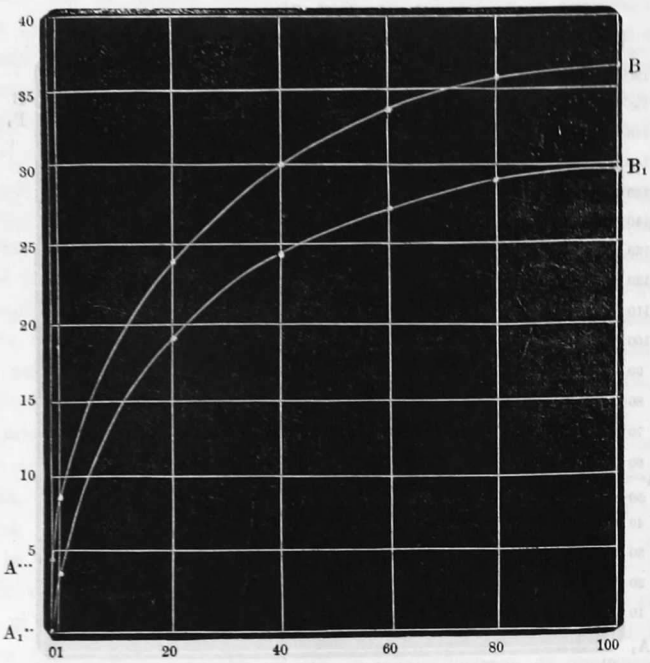


Fig. 2. — (Caso del Se sublimato di color nero).
A_1B_1, prima curva — AB curva limite.
$A_1A < B_1B$
(Anche qui, per non complicare la figura, si sono omesse le curve intermedie).

l'elettrometro che corrispondevano a forze elettromotrici di poco meno di un volta.

Potei allora facilmente accertare che le scariche esercitano un'azione, che è tanto più sentita quanto minore è la pressione che dagli elettrodi viene esercitata sul selenio; che la luce non altera sensibilmente il fenomeno; mentre il calore, se non giunge ad agire contemporaneamente ed uniformemente sui due contatti col selenio, può sovrapporvi effetti termoelettrici; ed infine che se più elementi formati con le stesse coppie di metalli, si riuniscono in serie, la forza elettromotrice che si ottiene cresce con gli elementi stessi, benchè non proporzionalmente al loro numero.

Ebbi campo di osservare lo stesso fenomeno usando selenio che avevo disteso per fusione sopra una piastra di ghisa o alla superficie di alcuni dischi di zinco e che trasformai in selenio metallico tenendolo per cinque ore in una stufa a 200°, per riportarlo poi alla temperatura ambiente in altre due ore.

Aggiungo, infine, che analogo comportamento riscontrai nel selenio delle varietà « tenera » e « dura » del prof. Ruhmer di Berlino, che dallo stesso mi fu preparato su alcuni dischi di zinco e di ottone [1].

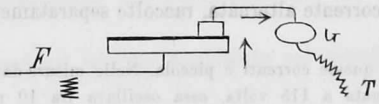
Questo fenomeno non è di facile spiegazione.

Credo però di potere escludere che esso sia dovuto ad effetti termoelettrici determinati dalle scintilline che potrebbero scoccare nel contatto del selenio con uno dei due metalli costituenti la coppia. Infatti, in questa ipotesi, l'entità del fenomeno dovrebbe unicamente dipendere dalla natura dei metalli che si mettono a contatto col selenio, cioè essere in perfetta relazione col potere termoelettrico di quei metalli rispetto al selenio; il che non si riscontra affatto. Inoltre, stando al senso con cui si presenta la forza elettromotrice temporanea in queste coppie a selenio, e ricordando che il selenio è il corpo più termoelettrico positivo, bisognerebbe ammettere che le scintilline venissero a scoccare, non fra il contatto imperfetto del selenio col metallo appoggiatovi, ma in quello intimo fra il selenio e l'altro metallo; il che sembra sommamente inverosimile.

Potrebbe invece dipendere da una specie di potere separatore che il sistema formato da un metallo al quale si sia fatto aderire del selenio trasformato nei modi indicati, verrebbe ad avere per le due specie di ioni. In tale ipotesi sarebbero altresì spiegati i seguenti fatti di conduttività unilaterale di quel sistema, che molto facilmente possono mettersi in evidenza. Ho assoggettato ad esperimento i varî dischi di cui sopra ho parlato, ed ho costantemente trovato:

a) che, usando corrente continua da 2 a 120 volta, risulta apprezzabilissima la differenza di conduttività che il sistema metallo-selenio presenta per i suoi due versi, specialmente quando si operi in ambiente asciutto. E precisamente che la corrente continua lanciata attraverso ad uno di quei dischi, passa meglio dal metallo al selenio che da questo a quello;

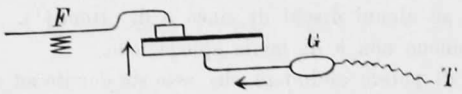
b) che gli indicati dischi a selenio, di fronte alla corrente alternata, funzionano da valvola, permettendo solamente, o in maniera prevalente, il pas-



saggio delle fasi che vanno dal metallo al selenio. Così, portando a contatto

[1] Di tutti i fatti accennati ebbi la riprova usando un osciliatore Righi.

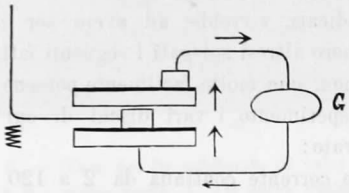
del metallo di uno di quei dischi un filo F, in comunicazione con la presa della corrente alternata stradale, e appoggiando sul selenio un dischetto collegato ad un estremo dell'avvolgimento di un galvanometro che abbia a terra l'altro estremo, si avverte una corrente continua che dalla coppia a selenio è diretta a terra; mentre se ne ha una, pure continua, ma proveveniente dal suolo se F si appoggia sul selenio e l'estremo dell'avvolgimento



del galvanometro, che non è a terra, lo si porta a toccare il metallo del disco a selenio [1].

Per cui la sensibilità della coppia a selenio per le onde hertziane, potrebbe derivare dal potere separatore che il sistema metallo-selenio eserciterebbe sulle cariche di diverso nome portate in esso dalle correnti alternate di risuonanza, generate dalle onde stesse nel circuito chiuso su quel sistema. Le cariche positive si dirigerebbero verso il metallo appoggiato al selenio; le negative, invece su quello che porta saldato lo stesso selenio: credano in tal modo quella differenza di potenziale che ci apparisce all'elettrometro.

Riferisco infine che se un dischetto metallico, sede di rapide alternazioni — perchè in comunicazione o con la presa di una corrente alternata



o con un'antenna colpita da onde elettromagnetiche — viene interposto fra due dischi a selenio aventi entrambi la faccia coperta con selenio voltata dalla stessa parte, un filo chiuso sulle faccie esterne di quei dischi, è percorso da una corrente continua, diretta in modo da attraversare i dischi stessi dal metallo al selenio, e che risulta dalla sovrapposizione delle semionde opposte della corrente alternata, raccolte separatamente dai due dischi.

[1] L'intensità di queste correnti è piccola. Nelle misure da me fatte, sempre adoperando corrente alternata a 115 volta, essa oscillava fra 10 microampère e qualche milliampère. Il suo valore dipende da diverse circostanze: spessore dello strato di selenio, pressione dei contatti sul selenio, temperatura del sistema, illuminazione del selenio presso il contatto mobile. Mi è sembrato quindi opportuno intraprendere, in proposito, speciali ricerche, di cui darò conto in altro mio scritto.

Riassumendo quanto qui ho esposto, posso adunque dire:

1. Per sublimazione il selenio dà due prodotti distinti: il « rosso » e il « nero » che interposti fra due metalli, presentano conduttività elettrolitica.

2. Le più elevate differenze di potenziale, a parità di tutte le altre circostanze, si riscontrano nelle coppie a selenio « rosso ».

3. Le coppie a prodotti di selenio sublimato sono sensibili alla luce.

4. Le coppie con selenio « rosso » hanno per la luce maggiore sensibilità delle analoghe a selenio « nero ».

5. Il prodotto « rosso » sente più rapidamente il passaggio da una intensità di luce minore ad una maggiore, che il passaggio inverso. Il contrario accade per la varietà « nera ».

6. Le coppie a prodotto « nero » sottoposto a ricuocimento, le coppie a selenio metallico delle varietà « tenera » e « dura » del prof. Ruhmer, come pure quelle formate con selenio cristallino usuale, diventano attive sotto l'azione di onde elettromagnetiche.

7. I dischi metallici portanti selenio cristallino, comunque ottenuto, presentano conduttività unilaterale nel senso dal metallo al selenio e, conseguentemente, di fronte alle correnti alternate hanno comportamento da valvola;

8. Non è improbabile che la sensibilità di dette coppie per le onde elettromagnetiche, come la conduttività unilaterale che, per la corrente elettrica, presenta un sistema formato da un metallo coperto da una sua parte con selenio di una delle varietà sopra indicate, dipenda da una specie di potere separatore per le due specie di ioni che sarebbe propria di quel sistema.

Fisica. — *Sulla variazione di tenacità del ferro nel campo magnetico.* Nota del prof. Ernesto Drago, presentata dal Socio P. Blaserna.

Chimica. — *Su alcune reazioni dei nitroderivati.* Nota di Livio Cambi, presentata dal Corrispondente A. Angeli.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.