

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

si ha anche una buona verifica quantitativa: in ogni modo, apparisce a prima vista che il raggio della curva nera per $\vartheta = 90^\circ$ coincide col raggio del cerchio esterno come vuole la teoria, e ciò è confermato per qualunque valore di ε , come risulta da numerose esperienze.

b) *Il taglio è inclinato a 45° sulle sezioni principali.*

Riporto la fotografia della figura che in tal caso si ottiene (fig. 4). Essa, confrontata con quelle precedenti, dimostra l'assenza di linee sprovviste di birifrangenza, poichè i due sistemi di linee hanno solo un numero discreto di punti comuni.

È necessario osservare che ciò che prevede la teoria, specialmente nel caso dei tagli paralleli, si verificherebbe rigorosamente solo se il taglio fosse infinitamente sottile, però perchè la birifrangenza sia visibile è necessario un taglio tale che la simmetria di forma rispetto all'asse Y viene a mancare, così che quelle curve che la teoria prevede simmetriche rispetto ai due assi, risultano invece un po' deformate rispetto all'asse y , pure mantenendosi sensibilmente simmetriche rispetto all'asse x .

Fisica. — *Sulle trasformazioni del Selenio.* Nota di A. POCHETTINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

1. Come è noto il Se amorfo è una sostanza vetrosa, a frattura concoi-dale, di colore nero (rosso-rubino per trasparenza se in lamine molto sottili). Riscaldandolo si osserva che verso i 60° diventa molle, poi ad una temperatura più elevata che, come vedremo in seguito, dipende dalla velocità di riscaldamento, si solidifica nuovamente in una massa cristallina grigio-scura, e finalmente verso 220° fonde ⁽¹⁾. Il processo di trasformazione dalla forma vetrosa alla forma cristallina grigio-scura è accompagnato da una rilevante emissione di calore che venne per la prima volta osservata da Hittorf ⁽²⁾, poi da Regnault ⁽³⁾, da Petersen ⁽⁴⁾ ecc. e infine da Marc ⁽⁵⁾; il diagramma termico di questo processo è simile a quello di un'esplosione, l'emissione di calore è rapidissima e così ne segue un forte aumento nella velocità del processo. Il Marc dimostra però ancora che verso i 205° avviene una seconda trasformazione accompagnata da una nuova emissione di calore; ne segue che la prima forma cristallina grigio-scura Se_A che si ottiene dal Se amorfo a temperatura più bassa è meno stabile di questa seconda forma Se_B

⁽¹⁾ Saunders, Journ. of phys. chem., 4, pag. 423, 1900.

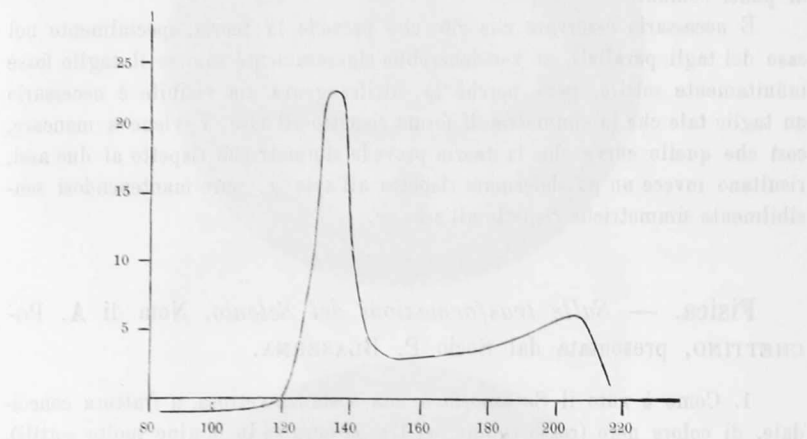
⁽²⁾ Lehmann, Molekular Physik, I, pag. 709, 1888.

⁽³⁾ Ann. de Chim. et Phys., (3), 46, pag. 281, 1856.

⁽⁴⁾ Zeitschr. phys. Chem., 8, pag. 612.

⁽⁵⁾ Marc, *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des metallischen Selen.* Hamburg, L. Voss., 1907.

che si ottiene da essa per una trasformazione monotropa poco prima della fusione. Al contrario del primo, il processo corrispondente a questa seconda trasformazione è molto lento, tanto che, affinché questa sia completa, occorrono parecchie ore. Studiando l'attendibilità o meno dell'ipotesi del Marc che cioè la forma Se_2 non sia unica, ma debba piuttosto riguardarsi come una soluzione solida di due forme in equilibrio variabile colla temperatura, ho avuto occasione di operare parecchie volte queste trasformazioni del Se e di osservare alcune particolarità sulle quali riferisco nella presente Nota.



2. Il diagramma termico di una trasformazione completa del Se ottenuta per riscaldamento con velocità uniforme può essere rappresentata come nella qui annessa figura riferentesi ad una esperienza su 3 grammi di Se, condotta con una velocità media di riscaldamento di 7° al minuto primo fra 20° e 220° : sulle ascisse sono riportate le temperature del bagno riscaldatore, sulle ordinate le differenze di temperatura fra la massa di Se e il bagno stesso. In esso si notano diversi stadi caratteristici: fino all'inizio della prima trasformazione, la temperatura del Se è più bassa di quella del bagno per la cattiva conducibilità termica del Se amorfo; compiuta la prima trasformazione la temperatura del Se rimane superiore a quella del bagno finchè non si nota il riscaldamento dovuto alla seconda trasformazione, poi tende a ritornare eguale a quella del bagno fino alla fusione. La temperatura alla quale si ha la massima differenza di temperatura fra Se e bagno nella prima trasformazione dipende dalla velocità di riscaldamento.

Il metodo seguito per studiare questo fenomeno è il solito: in un massello di rame sono praticati tre fori cilindrici, in uno è contenuto il bulbo di un buon termometro da 0° a 360° diviso in gradi, negli altri due sono collocate due provette di vetro identiche; in una di queste è contenuto il

campione di Se da studiare (sempre del peso di 3 grammi), nel quale è immersa, protetta da un sottilissimo tubo di vetro, una delle due saldature di una coppia termoelettrica rame-argentana; nell'altra provetta è contenuta la seconda saldatura della coppia protetta allo stesso modo. Il massello di rame è immerso in un bagno di sabbia di cui si può a volontà variare il volume a seconda della velocità di riscaldamento che si desidera raggiungere. Il risultato di 52 serie di osservazioni è contenuto nel seguente tabelino, ove in prima riga è riportata la velocità media di riscaldamento fra 20° e 220° in gradi al minuto primo, e nella seconda la temperatura del bagno corrispondentemente alla quale venne notato il massimo della differenza di temperatura fra Se e il bagno stesso:

0,5-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-10	10-12	12-14	14-18	18-22
101	115	122	127	132	136	140	143	148	155	160	167	175

La prima trasformazione del Se non avviene dunque a temperatura fissa, ma variabile colla velocità di riscaldamento e precisamente tanto più alta quanto maggiore è questa velocità. Ciò spiega la diversità delle temperature assegnate a questa trasformazione dagli autori sopra ricordati.

3. Nessuna regolarità potei accertare nella velocità colla quale si svolge l'emissione di calore; talvolta lo svolgimento avviene più bruscamente, talvolta meno; circa la differenza massima di temperatura fra Se e bagno ho potuto notare che in generale essa è maggiore corrispondentemente ad una velocità di riscaldamento maggiore, ma senza alcuna traccia della regolarità che si nota invece nell'andamento della temperatura a cui detto massimo si verifica colla velocità di riscaldamento. La temperatura corrispondente alla massima differenza di temperatura che si stabilisce fra Se e bagno nella seconda trasformazione è invece assolutamente indipendente dalla velocità di riscaldamento: dalla media di tutte le osservazioni fatte risulterebbe di circa 204-206° senza che le piccole variazioni osservate possano ascriversi ad altro che alle incertezze dell'osservazione trattandosi di una elevazione di temperatura molto minore della precedente e per giunta verificantesi quando il Se va raffreddandosi. Il Mare dice che è possibile far avvenire il riscaldamento così rapidamente che la forma labile Se_A fonda prima di avere avuto il tempo di passare nella forma più stabile Se_B e sembra ammettere che ciò possa avvenire per una velocità di circa 5° al 1^m. Io ho potuto invece accertare il verificarsi di questa seconda trasformazione anche per velocità di 18° al 1^m, nel diagramma termico non si nota allora un vero e proprio massimo, ma un netto ritardo nella discesa della curva, ritardo che si verifica sempre in corrispondenza della temperatura 204-206°.

4. Se si riscalda il Se fino a 210° circa avendo cura di non sorpassare la temperatura di fusione e poi lo si lascia raffreddare, non si nota nulla di anormale per tutta la durata del raffreddamento qualunque sia la velocità con cui esso si compie; riscaldando di nuovo si rileva dapprima la scomparsa del primo massimo di temperatura del Se e poi la persistenza del secondo accennante questa al fatto che la seconda trasformazione non è stata completa; questa persistenza dura anche dopo parecchi cicli di riscaldamenti e raffreddamenti successivi confermando così il fatto già osservato dal Marc cioè la lentezza colla quale avviene questa seconda trasformazione. Se al contrario nel primo riscaldamento si sorpassa la temperatura di fusione allora, comunque veloce sia il raffreddamento, purchè il Se non rimanga per più di mezz'ora al di sopra di 205° , riscaldando nuovamente si ritorna ad osservare il compiersi di ambedue i processi di trasformazione; se invece fra i 230° e i 200° il raffreddamento non è avvenuto con conveniente rapidità, nel riscaldamento successivo si nota la scomparsa della prima trasformazione.

Osservando il raffreddamento di una massa di Se portata ad una temperatura superiore a quella della fusione non si nota per tutto l'intervallo di temperatura fra i 123° e i 125° alcuno di quei fenomeni che avvengono in corrispondenza di un cambiamento di stato. Ad una temperatura oscillante fra i 123° e i 125° , comunque avvenga il raffreddamento, si ha un rallentamento marcato nell'andamento decrescente della temperatura del Se. Questa emissione di calore durante il raffreddamento venne già osservata da Regnault a $121^{\circ},3$; 19 serie di misure, effettuate su Se purissimo cristallizzato, diedero invece a me, come ho detto, delle temperature oscillanti fra 123° e 125° . È da notare che a 123° il Se non è ancora solido e presenta ancora una certa pastosità, se quindi si può fissare pel Se una temperatura di fusione non si può fissare una temperatura di solidificazione.

Il fatto su ricordato e la lentezza con cui avviene la seconda trasformazione nel riscaldamento del Se amorfo starebbero in appoggio all'ipotesi del Marc, secondo il quale nelle cellule fotosensibili a Se preparate al solito modo non si avrebbe a che fare con una forma unica di Se, ma con una soluzione solida di almeno due forme in equilibrio variabile colla temperatura.

5. Ho voluto anche vedere cosa avviene se si porta il Se fino ad una temperatura un po' inferiore a quella corrispondente alla prima trasformazione, ve lo si mantiene per un certo tempo e quindi si prosegue nel riscaldamento. Il risultato concorde di tutte le serie ottenute fu che al di sotto di 90° comunque duri il riscaldamento il primo massimo nella differenza di temperatura fra Se e bagno si verifica sempre; se si porta il Se ad una temperatura più elevata di 90° e poi ve lo si mantiene per un tempo conveniente questo primo massimo *non si verifica più*: per esempio se si man-

tiene per 30' a 98°, oppure per 20' a 100°; quando questo primo massimo si presenta il suo valore non dipende dalla temperatura e dalla durata del riscaldamento preventivo, ma solo dalla rapidità con cui il Se fu portato dalla temperatura ambiente a quella del riscaldamento e poi da questa a 200°. Il secondo massimo invece si verifica sempre e costantemente a temperature intorno ai 205°. La prima trasformazione dunque in certi casi o non avviene o avviene in un modo diverso dal solito, mentre la seconda conserva sempre le sue modalità e la sua temperatura caratteristica.

6. Le esperienze di cui ho fin qui parlato vennero effettuate con tre campioni diversi di Se e precisamente: Se puro in stanghette di Schuchardt, Se purissimo in granuli di Merck, e finalmente Se purissimo cristallizzato pure di Schuchardt; i risultati riguardanti le temperature di trasformazione sono entro gli errori di osservazione molto concordanti, ho potuto solo rilevare che le quantità di calore svolte in ambedue le trasformazioni sono un po' maggiori pel Se purissimo cristallizzato e un po' minori pel Se puro in stanghette. Ad ogni modo, ho cercato se la presenza di sostanze estranee sposta le temperature alle quali sogliono manifestarsi i due massimi di differenza di temperatura fra Se e bagno. I risultati furono i seguenti:

50 parti di Se + 1 parte di C			10 parti di Se + 1 parte Zn		
Velocità di riscaldamento in gradi al 1 ^m	Temperatura a cui compaiono		Velocità di riscaldamento in gradi al 1 ^m	Temperatura a cui compaiono	
	I Mass.	II Mass.		I Mass.	II Mass.
1,3	122	205	3,3	122	203
5,8	135	203	3,4	123	206
7,3	143	205	4,3	129	205
8,1	150	205	5,8	136	204
10 parti di Se + 1 parte di C			6,5	141	206
6,5	137	206	8	146	204
11,8	157	205	8,9	146	207

Se si confrontano questi numeri con quanto è riportato più su si rileva come la presenza di una sostanza estranea non sposti sensibilmente le temperature alle quali avvengono le due trasformazioni. Se si indaga però la durata della seconda trasformazione si trova che questa è molto più lunga quando sia presente una sostanza estranea, fatto questo già riscontrato dal Marc.

7. Se si fonde un granulo di Se su una lastra di vetro e poi si spalma il Se fuso su di essa con un bastoncino pure di vetro portato a poco più di 220°, si può riuscire ad ottenere uno strato di selenio trasparente con una bella colorazione rosso-rubino, più o meno densa a seconda dello spessore, che non deve superare in ogni modo il decimo di millimetro onde avere

una discreta trasparenza. Fra diversi preparati di Se ottenuti in tal guisa ne scelsi di quelli che esaminati per trasparenza presentano una buona uniformità di spessore per studiare al microscopio il comportamento al crescere della temperatura. Alla temperatura ordinaria molti di questi strati di Se, esaminati con un ingrandimento di circa 70 volte si mostrarono cosparsi di piccole masse nere del diametro di circa $\frac{1}{100}$ di mm., a contorni non ben definiti, di spessore leggermente maggiore che non il resto dello strato e sulla cui natura non ho potuto sincerarmi. Per l'esame venne quindi scelta una porzione dello strato non presentante traccia di queste eterogeneità. Riscaldando con una fiamma l'orlo di una lastra di rame molto più lunga del tavolino del microscopio, sovrapposta allo strato di Se, portante un piccolo forellino in corrispondenza all'obbiettivo, si poteva a piacere elevare la temperatura del Se e questa veniva determinata con un termometro col bulbo posto in immediata vicinanza del foro di osservazione.

Fino ad una temperatura di circa 60° la lastra di Se conserva la sua trasparenza omogenea e il suo colore rosso-rubino; verso questa temperatura comincia a comparire come un reticolato di piccole fibre di colore nero, sparse abbastanza uniformemente, ma senza alcuna regolarità geometrica; queste fibre hanno un diametro di circa un micron. Man mano questo reticolato va infittendosi dapprima pel crescere del numero delle fibre, poi, verso circa i 100° , anche per l'aumento del loro diametro; più tardi cominciano a comparire sulla superficie dello strato delle rugosità arrotondate (di cui ci si accorge per la luce riflessa lateralmente) che vanno man mano estendendosi. L'opacità completa non si raggiunge che a quella temperatura alla quale, tenuto conto della velocità di riscaldamento, deve avvenire la prima trasformazione del Se di cui si è parlato. È notevole il fatto che questa opacità si produce gradatamente e non così rapidamente come avviene l'emissione di calore e ciò sebbene ambedue i fenomeni corrispondano indubbiamente alla trasformazione del Se amorfo in Se_A .

8. La resistenza elettrica di uno strato di Se amorfo trasparente è praticamente infinita, ma quando la temperatura si eleva la resistenza assume valori determinabili: ho sperimentato su dei campioni di Se trasparente, muniti di elettrodi di stagnola accuratamente compressa in modo da garantire il contatto anche a temperature elevate; le cellule così formate venivano chiuse in un recipiente metallico immerso in un bagno di sabbia e munito di un termometro il cui bulbo veniva a trovarsi a $\frac{1}{2}$ millimetro di distanza dalla superficie del Se; esse erano inserite in un circuito comprendente da uno a tre accumulatori, un interruttore e un galvanometro del tipo Thomson, costruito da Carpentier, della resistenza di 16300 Ohm, la cui sensibilità nelle condizioni in cui venne usato risultò essere di 5×10^{-10} . Dalle deviazioni del galvanometro si poteva quindi dedurre l'ordine di grandezza della resistenza elettrica dello strato di Se.

Ecco a titolo di esempio i valori di questa resistenza R al variare della temperatura t per una lastrina di Se amorfo su vetro delle dimensioni: 5 mm di lunghezza (nel senso cioè della corrente), 2 cm. di larghezza e $\frac{1}{20}$ di mm. di spessore, lastrina che potè essere portata fino a 200° senza che si screpolasse (R è espressa in megaohm):

t	R	t	R	t	R	t	R	t	R	t	R	t	R	t	R
80	∞	108	400	119	72	142	32	152	28	165	28	180	24	190	13
90	∞	111	200	123	40	146	27	156	27	170	28	181	21	197	8
100	∞	117	95	133	39	150	27	159	27	176	26	183	19	201	5

La velocità del riscaldamento fu di circa $4^\circ,5$ al minuto primo.

Si vede così che il presentarsi di una conducibilità apprezzabile comincia gradatamente un po' prima della temperatura alla quale si ha la massima differenza di temperatura fra Se e bagno; in corrispondenza all'infittire delle fibrille nere che determinano l'opacità del preparato la resistenza va gradatamente diminuendo; poi per un certo tempo si mantiene costante sensibilmente, forse perchè il coefficiente termico del Se conduttore che va formandosi è in tali condizioni positivo; poi ricomincia a diminuire, ma più lentamente di prima. Al di sopra di 200° è impossibile ottenere che la lastrina di Se non presenti soluzioni di continuità.

Quest'andamento sembrerebbe appoggiare l'ipotesi del Lehmann il quale ammette per Se due forme cristalline grigie di diversa conduttività elettrica, delle quali la prima a formarsi sarebbe quella relativamente più conduttrice e corrisponderebbe alla prima delle trasformazioni ricordate, l'altra meno buona conduttrice si formerebbe poco sopra i 200° .

Fisica. — *Sui campioni di autoinduzione toroidali, e sul loro profilo di minima resistenza.* Nota del dott. P. BARRECA, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

I.

Scopo della presente Nota è di proporre l'uso di cassette di autoinduzione cioè di collezioni campionate di autoinduttori dei quali mediante caviglie se ne possano mettere in circuito quanti si vogliono. Se si disponessero in serie campioni del tipo fino adesso adoperato (bobine cilindriche senza ferro a gola quadrata). l'uso pratico della cassetta sarebbe pressocchè impossibile a causa della complicazione dovuta alle numerose induzioni mutue; con sole 6 spine estratte, si avrebbero ad esempio 21 termini da sommare per conoscere il valore della a. i. direttamente inserita. Inoltre le bobine con caviglia non estratta si comporterebbe come secondari corto-circuitati di tra-