ULTERIORI RICERCHE SUL COMPORTAMENTO ELETTRICO DEL SELENIO.

Nota di A. POCHETTINO e G. C. TRABACCHI.

In una Nota precedente ¹⁾ abbiamo riferito delle esperienze dalle quali risultava come, variando opportunamente la temperatura e la durata del ricuocimento delle cellule al selenio (ricuocimento durante il quale avviene la nota trasformazione del selenio non conduttore in selenio conduttore), si potessero ottenere delle cellule aventi comportamento affatto diverso rispetto alla luce e che noi distinguiamo in *cellule di prima specie* e in *cellule di seconda specie*.

Queste cellule hanno in definitiva i seguenti caratteri differenziali: le cellule *di prima specie* possiedono, a temperatura ordinaria, una resistenza elettrica elevata ed un effetto fotoelettrico *positivo* (diminuzione di resistenza alla luce) ambedue elevantisi col passaggio attraverso la cellula per pochi secondi (10 al massimo) di una corrente alternata di conveniente voltaggio; al contrario le cellule *di seconda specie* hanno, alla temperatura ordinaria, una resistenza elettrica relativamente bassa ed un effetto fotoelettrico *negativo* (aumento di resistenza alla luce): in queste ultime cellule al passaggio di una corrente alternante di conveniente voltaggio la resistenza cresce considerevolmente e l'effetto fotoelettrico si inverte diventando *positivo*.

Già durante le esperienze riportate nella Nota citata avevamo potuto osservare la grande influenza che le variazioni di temperatura esercitano sul comportamento di ambedue le specie di cellule, specialmente in quella di seconda specie; riferire su di una nuova serie di misure intese a ben definire questo comportamento per ciascuna specie di selenio è lo scopo

¹⁾ Rend. Acc. Lincei, 15, 2° sem. 1906; vedi anche N. Cimento, 12, (5), pag. 385, 1906.

della presente Nota nella quale sono riportati i risultati di esperienze effettuate sopra alcune delle cellule che ci hanno servito nelle precedenti ricerche e su altre costruite espressamente.

Il dispositivo sperimentale è lo stesso da noi già usato nelle precedenti ricerche solo che le cellule vennero ora collocate nell'interno di una stufetta di Gay-Lussac; un termometro opportunamente disposto in immediata prossimità della cellula ci permetteva di conoscerne ad ogni istante la temperatura.

Dalle nostre ricerche risulta dapprima confermato il fatto, già osservato da molti altri, che il selenio con cui sono preparate le cellule comune (o *di prima specie*, ad effetto fotoelettrico *positivo*), sottoposto ad un riscaldamento, diminuisce di resistenza al crescere della temperatura. Però, siccome le misure finora compiute, e che si trovano largamente esposte nella completa monografia sul selenio dell'Amaduzzi ¹⁾, non presentano un assieme di risultati ordinati e concordi; crediamo non inutile, anche per rendere più evidente il confronto col comportamento delle cellule *di seconda specie*, riportare qui alcune delle serie di misure che noi abbiamo effettuate sulle cellule ordinarie facendo loro subire un ciclo completo di riscaldamento e raffreddamento.

Ecco, per esempio, i risultati ottenuti con cinque cellule, una costruita dal Müller-Uri di Braunschweig e quattro costruite da noi; riscaldamento e raffreddamento duravano ciascuno all'incirca trenta minuti primi:

1) L. Amaduzzi, *Il Selenio*. Bologna, 1904, pagg. 64 e seguenti.

Cellula Müller Uri		Cellula N. IV		Cellula N. V		Cellula N. VI		Cellula N. VII	
T	R Ohm	T	R Ohm	T	R Ohm	T	R Ohm	T	R Ohm
19°,3	40.000	18°,5	125.000	20°,0	12.830	21°,0	2.370	19°,0	124.000
30,6	32.000	24,8	101.000	29,4	9.400	28,0	2.310	26,0	102.000
42,0	25.000	35,0	71.000	34,4	7.800	35,0	2.140	42,6	54.000
55,0	18.000	43,4	51.100	41,0	6.000	42,0	1.910	74,0	18.000
63,0	14.480	51,5	36.600	50,0	4.200	50,4	1.550	81,4	13.000
70,5	11.040	61,8	24.400	56,8	3.100	61,0	1.120	86,0	10.400
80,0	8.900	64,4	21.000	64,0	2.500	67,0	930	87,0	9.600
85,0	8.040	70,8	16.000	70,6	2.000	74,0	760	69,0	19.000
89,0	7.480	73,1	14.400	80,0	1.500	81,2	640	48,2	38.000
94,0	7.390	78,4	11.800	85,0	1.300	85,4	580	39,0	52.000
75,0	8.600	72,6	14.300	87,6	1.200	82,6	600	26,0	80.000
64,5	11.000	62,4	20.300	93,0	1.000	74,6	690	22,0	90.000
51,0	15.000	52,4	30.000	86,0	1.220	65,0	800		
42,0	18.060	47,2	37.000	81,2	1.320	60,4	870		
33,2	21.000	35,2	58.000	68,0	2.100	53,0	970		
20,0	25.800	25,0	82.000	63,0	2.476	48,0	1.040		
				56,0	3.100	41,0	1.130		
				45,6	4.500	30,0	1.310		
				31,0	7.400	20,0	1.440		
				22,6	10.100				
				20,0	11.100				

Come si vede dall'ispezione dei numeri contenuti nella presente tabella il comportamento di queste cinque cellule se qualitativamente presenta delle analogie non ne rivela alcuna quantitativamente sebbene le quattro cellule da noi costruite IV, V, VI, VII siano state formate collo stesso selenio e preparate e ricotte nello stesso identico modo. Si deve dunque rinunciare per un corpo dal comportamento così variabile

come il selenio a formulare delle leggi quantitative e contentarsi invece di cogliere delle relazioni puramente qualitative.

Dalle misure effettuate noi concluderemo dunque che se è effettivamente vero che la resistenza elettrica del selenio *di prima specie* decresce coll'aumentare della temperatura, d'altra parte il coefficiente termico di tale resistenza varia da preparato a preparato ancorchè tutti siano stati costruiti colla stessa qualità di Selenio e ricotti alla stessa temperatura e per lo stesso intervallo di tempo. Quando però sopravviene il raffreddamento la resistenza aumenta più lentamente di quello che non sia diminuita durante il riscaldamento.

Se una cellula di prima specie già assoggettata ad un ciclo di riscaldamento e raffreddamento viene sottoposta ad un secondo ciclo simile al primo, si ottiene un ulteriore abbassamento della resistenza della cellula stessa.

Ecco i numeri relativi a due esempi scelti a caso fra le numerose serie di misure da noi effettuate:

Temperat.	Cellula N. V				Cellula N. VII			
	I Riscald.	I Raffredd.	II Riscald.	II Raffredd.	I Riscald.	I Raffredd.	II Riscald.	II Raffredd.
20°	12.830	11.000↑		8.500 ↑	123.000	96.000↑		82.000 ↑
30	9.000	7.700	8.000	6.200	87.500	70.000	73.500	62.000
40	6.200	5.500	5.800	4.700	58.400	49.500	54.200	46.500
50	4.200	3.850	4.000	3.400	42.000	35.800	38.600	34.000
60	2.900	2.650	2.800	2.600	30.000	26.300	28.000	24.500
70	2.050	1.900	2.000	1.900	20.500	19.000	19.900	17.800
80	1.500	1.400	1.500	1.400	13.500	13.500	13.500	13.500
90	1.180↓		1.180↓		8.800↓		8.800↓	

Se si prolunga la serie dei cicli di riscaldamenti e raffreddamenti successivi la resistenza può abbassarsi notevolmente, ma allora la cellula si deteriora, perde quasi totalmente il suo

effetto fotoelettrico e l'andamento della resistenza durante un raffreddamento finisce per coincidere sensibilmente coll'andamento della resistenza durante il riscaldamento precedente.

È importante notare che questo abbassamento di resistenza che, come abbiamo visto, si riscontra dopo uno o più cicli, viene, se non completamente, almeno in parte, a scomparire dopo un intervallo di tempo più o meno lungo a seconda della cellula che si considera; ogni cellula così, cui si sia fatta diminuire comunque la resistenza con uno o più cicli di riscaldamento e raffreddamento, col passare del tempo finisce per tendere ad assumere una certa resistenza che, quando la cellula venga abbandonata a se stessa, rimane quasi invariabile ed è caratteristica della cellula stessa.

Questo modo di abbassare la resistenza di una cellula mediante questi cicli assume, quando la cellula deve la sua resistenza elevata al passaggio di una corrente alternata, un'importanza considerevole poichè dà il mezzo di distruggere in un tempo relativamente breve il noto effetto della corrente alternante stessa.

Qualcuno sembra abbia osservato una differenza nel comportamento termico della resistenza elettrica delle cellule a selenio ordinarie se esse vengono riscaldate o raffreddate *più o meno rapidamente*. Noi abbiamo osservato che in generale non c'è alcuna differenza nel comportamento di una cellula ordinaria sia che essa sia riscaldata o raffreddata lentamente o rapidamente.

Ottenevamo il graduale riscaldamento ed il relativo raffreddamento mediante due correnti di acqua rispettivamente calda o fredda di velocità opportuna che per mezzo di un appropriato sistema di tubi penetravano nella stufetta che conteneva la cellula in esperimento e ne uscivano.

A conferma di quanto abbiamo detto riportiamo qui alcune cifre riferentisi alle cellule: Müller-Uri e N. V, avvertendo che per potere operare sempre nelle stesse condizioni di resistenza fra l'una e l'altra serie di esperienze abbiamo sempre aspettato che la cellula in esame raggiungesse la sua resistenza caratteristica di cui abbiamo già fatta menzione. Durante il

riscaldamento e il raffreddamento rapidi si aveva una variazione di temperatura di 5° circa al minuto primo, nell'altro caso invece una variazione di circa 1° al minuto primo:

Temperat.	Cellula Müller-Uri				Cellula V			
	Lento		Rapido		Lento		Rapido	
20°	40.100	26.000	40.100	25.500	12.830	11.100	12.700	11.030
30	32.500	22.000↑	32.000	21.800↑	9.400	7.400↑	9.350	7.650↑
40	26.500		25.850		6.000	5.000	5.850	4.650
50		15.000		14.900	4.200	3.500		
60	15.500	12.000	15.000	12.000	3.000	2.600	2.910	2.510
70	11.500	9.500	11.000	9.450	2.000	2.000	2.100	1.800
80	8.900↓	7.900		7.840	1.500↓	1.350	1.450↓	1.350
90	7.800		7.750		1.000		950	

Crediamo degno di menzione il fatto da noi osservato che una cellula, la quale non era stata ricotta per un tempo sufficiente alla completa trasformazione del selenio e non aveva avuto così una *formazione* stabile, mentre si comportava normalmente per riscaldamenti e raffreddamenti rapidi, non si condusse così per un riscaldamento e raffreddamento *lenti* e in quest'ultimo caso il comportamento isteretico assunse proporzioni considerevolmente maggiori che d'ordinario. Completandosi però forse la ricottura con tale trattamento lento, il comportarsi di detta cellula fu in seguito regolare come apparisce dal grafico qui sotto riportato:

Sulle ascisse sono riportate le temperature in gradi, sulle ordinate le resistenze in migliaia di Ohm; le curve I e II si riferiscono a due serie di operazioni rapide (variazione di $\pm 5^{\circ}$ al minuto primo), la curva III si riferisce ad un riscaldamento e raffreddamento lenti (variazione di $\pm 1^{\circ}$ al minuto primo), finalmente la curva IV si riferisce a due operazioni,

una rapida ed una lenta, che diedero gli identici risultati, dopo il trattamento corrispondente alla curva III.

L'illuminazione di una cellula al selenio di *prima specie* non altera molto l'andamento generale del fenomeno, è solo degno di nota che quando il selenio di *prima specie* è illuminato la temperatura ha un effetto meno marcato.

Se infatti calcoliamo il coefficiente termico della resistenza elettrica al buio e alla luce otteniamo i seguenti numeri:

Cellula	Coefficiente termico al buio	Coefficiente termico alla luce	Rapporto
Müller-Uri	0,010	0,009	1,1
II	0,007	0,006	1,1
IV	0,004	0,003	1,3
V	0,013	0,011	1,2
VI	0,007	0,006	1,1
VII	0,009	0,007	1,3

Come si vede il coefficiente termico del selenio illuminato è sempre minore del corrispondente pel selenio al buio; non possiamo non far rimarcare ancora una volta la differenza notevole quantitativa che si ha nel comportamento di cellule pur fabbricate nello stesso identico modo.

Per dare un'idea dell'andamento generale della resistenza elettrica di queste cellule colla temperatura al buio e alla luce riportiamo qui le curve relative alla cellula Müller-Uri: La curva I si riferisce al comportamento di detta cellula tenuta allo scuro, la curva II si riferisce al suo comportamento quando è illuminata da un arco (a corrente alternante a 50 Volta) posto alla distanza di due metri:

Passando a studiare il comportamento delle cellule *di seconda specie* abbiamo trovato in esse una differenza abbastanza marcata di comportamento rispetto alle variazioni di temperatura. In linea generale si può affermare che il comportamento isteretico è molto meno marcato per esse e con successivi riscaldamenti si riduce quasi nullo.

Riportiamo qui per maggiore chiarezza i numeri relativi ad un certo numero di queste cellule *di seconda specie*. Nella

quinta colonna è riportato il numero d'ordine delle operazioni cui venne sottoposta la cellula, avvertiamo che fra un'operazione e l'altra si è sempre aspettato un intervallo di tempo sufficiente e che la cellula prendesse una resistenza stabile.

Cellula N.º	Resistenza a			Numero d'ordine dell'operazione	Coefficiente termico medio
	20°	80°	di nuovo a 20°		
3	19,5	7,4	16,7	I	0,009
»	19,6	6,4	16,8	II	
»	17,8	6,5	18,1	III	
»	17	7,4	17	IV	
»	17,2	7,5	17,2	V	
4	36,5	25	34,9	I	0,005
»	36	25	36	II	
»	36	25	36	III	
5	8,2	4,5	6,5	I	0,007
»	8,5	5	8,0	II	
»	8,2	5,1	8,2	III	
»	8,2	5,1	8,2	IV	
6	13,8	10,03	12,7	I	0,009
7	7,4	3,3	7,3	I	0,009
»	7,3	3,8	7,3	II	
8	7,2	4,3	6	I	0,006
»	7,0	5	7,0	II	
9	4,5	3,19	3,5	I	0,004
»	3,8	2,9	3,2	II	
»	3,5	2,9	3,5	III	

È notevole l'abbassamento di resistenza che durante i mesi d'estate hanno subito queste cellule *di seconda specie*; basta

pensare che in maggio dello scorso anno le resistenze di queste cellule alla temperatura ordinaria erano rispettivamente:

Cellula N.	3	5	6	7	8	9
Resistenza: Ohm	195	89	1450	45	48	23

Dall'esame dell'ultima colonna della precedente tabella ove sono riportati i coefficienti termici medi della resistenza elettrica di questo selenio *di seconda specie* risulta chiaro che questo coefficiente è molto simile a quello trovato pel selenio *di prima specie*.

Passiamo ora ad esaminare l'azione della corrente alternata in dipendenza della temperatura; l'insieme delle nostre ricerche conduce al risultato che l'azione della corrente alternante dipende in modo notevole dalla temperatura ed in guisa assolutamente diversa a seconda della specie del selenio che si cimenta; l'effetto finale poi è diverso a seconda che l'applicazione della corrente alternante avviene a bassa o ad alta temperatura e a seconda che a questa applicazione segue un riscaldamento o un raffreddamento.

Una cellula *di seconda specie* ha anche alla temperatura ordinaria una resistenza molto bassa (vedi tabella precedente); sottoposta, sempre alla temperatura ordinaria, ad una corrente alternata di conveniente voltaggio, (per 10", come nelle esperienze precedenti) la resistenza sale di colpo a valori molto elevati, come abbiamo già riferito altrove. A temperatura più elevata, per esempio a 90°, avviene egualmente un aumento di resistenza pel passaggio della corrente alternante, però il massimo della resistenza non si ottiene subito, come alla temperatura ordinaria, ma solo alcuni minuti appresso; dopo di che, se si mantiene costante la temperatura, la resistenza ricade spontaneamente fino ad un valore talvolta più basso di

quello assunto dopo il primo aumento provocato dalla corrente alternante. Il grafico seguente rappresenta l'andamento del fenomeno per le tre celle N. 2, 5 e 7. Sull'asse delle ascisse sono riportati i tempi in minuti primi a partire dal momento in cui è cessata l'applicazione della corrente alternante e sulle ordinate sono riportate le resistenze corrispondenti, in migliaia di Ohm :

La corrente alternata applicata aveva un voltaggio, variabile da cellula a cellula di 50-80 Volta.

Nel caso di un aumento di resistenza prodotto dalla corrente alternante a temperatura ordinaria, se si procede poscia ad un riscaldamento, una cellula *di seconda specie* si comporta in modo del tutto analogo a quella cellula di ricottura incompleta di cui abbiamo parlato più sopra : la resistenza cala col riscaldamento, ma un successivo raffreddamento *non ripristina* più la resistenza primitiva. Così è che un riscaldamento da 20° a 80° durato appena, per esempio, 20' distrugge o totalmente o almeno in grandissima parte l'aumento di resistenza di una cellula prodotta dal passaggio della corrente alternante.

Ecco alcuni numeri :

Cellula	Resistenza a 20°		Escursione di temperatura	Durata dell'escursione	Resistenza finale
	iniziale	dopo il passaggio della corr. alternante			
3	19	31000	20° → 80° → 19°	60'	14
4	36	41000	20 → 60 → 20	45'	200
5	8,5	29000	19 → 74 → 21	60'	290
7	7,5	6100	20 → 92 → 21	30'	100
8	7	19000	19 → 85 → 19	30'	29
9	3,9	13400	20 → 86 → 20	19'	4,5
11	16	31000	20 → 80 → 18	25'	18

Quanto alle cellule *di prima specie* nulla di anormale si verifica a temperature superiori all'ordinaria, cioè: la resistenza assunta dopo il passaggio della corrente alternante rimane per parecchio tempo la stessa, purchè la temperatura rimanga costante.

È da notare però che anche per queste cellule un riscaldamento ed un raffreddamento annullano l'effetto prodotto dalla corrente alternata anche se questa venne applicata alla temperatura ordinaria.

Eccone alcuni esempi:

Cellula	Resistenza		Escursione di temperatura	Durata dell'escursione	Resistenza finale
	iniziale	dopo il passaggio della corr. alternante			
Müller-Uri	40.000	85.000	20° → 80° → 20°	60'	45.000
I	7.840	27.000	20° → 80° → 19°	30'	8.000
II	8.400	9.000	20° → 86° → 19°	30'	8.000
III	660	2.900	20° → 90° → 20°	30'	700

Infine noteremo che se una cellula *di prima specie* viene raffreddata subito dopo aver aumentata la sua resistenza col passaggio a temperatura elevata di una corrente alternante, la sua resistenza cresce rapidissimamente e corrispondentemente l'effetto fotoelettrico aumenta di molto.

Nell'intento di portare un po' di luce su queste diminuzioni stabili di resistenza che le cellule al selenio di ambedue le specie, trattate colla corrente alternante, subiscono per delle variazioni di temperatura, noi abbiamo intrapreso una lunga serie di misure, che qui riferiamo sommariamente, per vedere se tali diminuzioni di resistenza fossero dovute ad un eventuale passaggio del selenio per uno stato allotropico intermedio, passaggio che fosse accompagnato, come quello notato recentemente dal Marc ¹⁾ a più alte temperature, da sviluppo od assorbimento di calore. Due metodi diversi sono stati da noi impiegati:

Dapprima abbiamo sperimentato rinchiudendo le nostre cellule in una stufetta ad acqua nell'interno della quale si trovava una pila termoelettrica di 10 elementi ferro-costantana, della quale una serie di saldature era in contatto collo strato di selenio formante le cellule, l'altra col bulbo di un termometro destinato ad indicarci la temperatura dell'interno della stufetta; la pila termoelettrica era unita ad un galvanometro Deprez-D'Arsonval, di resistenza eguale a 4 Ohm, munito di shunt regolabile entro grandi limiti. Le esperienze si conducevano così: Si riscaldava lentamente la stufetta portandola fino a 90° circa e di minuto in minuto si determinava la temperatura segnata dal termometro e la differenza fra questa e la temperatura del selenio dataci dalla pila termoelettrica; quindi, introducendo una conveniente corrente di acqua fredda nella stufetta, si produceva un raffreddamento con una velocità eguale a quella del riscaldamento. Orbene l'andamento delle indicazioni della pila termoelettrica fu dei più regolari, mai ebbero a riscontrarsi quelle anomalie che sogliono rivelare un assorbimento od un'emissione di calore e ciò malgrado

1) Zeit für anorg. Chemie, 1906.

che il susseguirsi di tali cicli di operazioni non abbia mai mancato di produrre il solito notevole abbassamento di resistenza e nonostante che la pila termoelettrica fosse montata in guisa da poterci segnalare delle differenze anche di $0^{\circ},01$ di temperatura.

Questo metodo però presentava l'inconveniente di dover procedere a riscaldamenti e a raffreddamenti molto lenti perchè il selenio avesse tempo a seguire le variazioni di temperatura dell'ambiente. Siamo allora ricorsi specialmente per il periodo di raffreddamento che era più difficile ad ottenere colla voluta lentezza, ad un altro metodo e precisamente al seguente:

La cellula veniva chiusa nel mezzo di un recipiente cilindrico metallico e a pareti sottilissime *a*, contro la superficie libera del selenio era leggermente premuta una serie di saldature di una pila termoelettrica di 8 elementi ferro-costantana unita al solito galvanometro, l'altra serie di saldature era contenuta in un recipiente *b* cilindrico metallico analogo a quello contenente la cellula. Quest'ultimo recipiente *b* si poneva in un recipiente molto maggiore *A* ripieno d'acqua continuamente rinnovantesi per avere una temperatura possibilmente costante. Ciò posto, un'esperienza si conduceva così: Si prendeva il recipiente *a* contenente la cellula e mediante la

solita stufetta lo si portava ad una temperatura di circa 98° , si aspettava finchè il selenio avesse raggiunto la temperatura segnata dal termometro t annesso al recipiente e poi rapidamente lo si introduceva in un vaso cilindrico B costituito di latta sottilissima e immerso nel solito recipiente A; quindi si cominciavano a leggere le indicazioni della pila termoelettrica ad intervalli regolari di tempo (per lo più di 10 in 10 secondi); noi osservavamo così l'andamento del raffreddamento del selenio misurando la differenza di temperatura fra il selenio e l'acqua corrente nel recipiente A.

L'esame delle curve di raffreddamento ottenute ci mostrò all'evidenza l'assoluta regolarità del raffreddamento del selenio e la nessuna traccia nelle curve di quegli arresti e di quelle dentellature che rivelano il compiersi di un processo eso- o endotermico nella sostanza che si raffredda. Per osservare il fenomeno durante un riscaldamento si poneva b in un recipiente contenente acqua bollente e poi quando si era sicuri che l'interno avesse assunto la temperatura del bagno si portava in quest'ultimo anche il recipiente B e si facevano le stesse osservazioni che pel raffreddamento.

Avendo ripetuto le esperienze descritte un grandissimo numero di volte con tutte le cellule di cui potevamo disporre, spingendo la sensibilità della pila termoelettrica (mediante lo shunt) anche al di là del $0^{\circ},01$ per tutto l'intervallo di temperatura considerato e non avendo potuto riscontrare alcuna anomalia nelle curve di raffreddamento e di riscaldamento ci riteniamo autorizzati ad affermare che fra i 20° ed i 98° mentre avvengono per tutte le cellule trattate preventivamente colla corrente alternante (siano esse di prima o di seconda specie) delle notevolissime variazioni di resistenza, non accadono certo nel selenio che le costituisce dei processi di trasformazione accompagnati da sviluppo o da assorbimento di calore, naturalmente entro i limiti di sensibilità da noi usati.

Sincerato ciò siamo passati a studiare se il passaggio della corrente alternante nelle cellule al selenio non provocasse un processo di trasformazione accompagnato da fenomeni termici speciali all'infuori del calore Joule. Facendo passare la corrente alternante attraverso una cellula a contatto col bulbo

di un termometro ci eravamo accorti di un notevole sviluppo di calore che, così ad un esame sommario, ci era sembrato superiore a quello che doveva svolgersi per l'effetto Joule. Ci proponemmo allora di studiare il fenomeno dal punto di vista calorimetrico in condizioni ben definite e tali da evitare gli inconvenienti di un troppo forte riscaldamento ¹⁾.

La cellula venne rinchiusa in una scatola *c* formata da lamiera sottilissima di argentana e il tutto venne sommerso

in un peso noto (185 grammi) di acqua distillata contenuta in un tubo di Dewar *D* chiuso superiormente da un tappo *T* attraverso il quale passavano un buon termometro diviso in ventesimi di grado che veniva letto con un cannocchiale alla distanza di due metri e i due elettrodi della cellula in esame; un agitatore formato da una spirale metallica *A*, mossa da un congegno automatico a pendolo *H* serviva a mantenere uniforme la temperatura nell'interno del tubo Dewar il quale per maggior precauzione era immerso in un vaso di vetro *O* ripieno di ritagli minuti di carta.

1) Se non si favorisce lo scambio di calore coll'esterno, il calore prodotto dall'effetto Joule aumenta la temperatura della cellula e così ne abbassa la resistenza notevolmente, la corrente allora può raggiungere intensità tali da produrre in qualche punto della cellula delle fusioni che la rovinano.

Per poter usare un simile dispositivo come calorimetro procedemmo anzitutto alla determinazione dell'equivalente in acqua di esso; per far ciò ponemmo nell'interno della scatola, che doveva poi contenere la cellula, delle spiruline di argentana e di platinoide di lunghezze diverse, tutte però delle stesse dimensioni medie e montate su tavolette di lavagna identiche a quelle delle nostre cellule, e le abbiamo fatte attraversare da correnti di intensità determinate con cura con un milliamperometro Siemens. Si comprende facilmente come, note le resistenze delle varie spirali, l'intensità delle correnti che le attraversavano e gli aumenti di temperatura segnati dal termometro, fosse possibile giungere alla determinazione dell'equivalente in acqua del nostro calorimetro. Il metodo, purchè si usino tutte le minuziose precauzioni necessarie alle misure calorimetriche, è più preciso di quanto avremmo osato sperare, avendo, in numerose misure fatte in differenti condizioni con corrente alternante e con corrente continua, ottenuti dei risultati abbastanza concordanti, come si può rilevare dai numeri che riportiamo qui come esempio:

Metallo della spirale	Resistenza (ohm)	Intensità (amp.)	Durate (m'')	Escursione del termometro (gradi cent.)	Equivalente in acqua (gr.)
Platinoide	9,0	0,745	600	7°,82 — 20°,74	61,5
»	13,0	0,539	600	9°,75 — 11°,86	62,7
»	13,0	0,438	900	9°,47 — 11°,65	62,1
Argentana	4,0	0,885	600	9°,17 — 11°,00	61,5
»	13,0	0,553	600	10°,05 — 12°,35	63,8
»	4,0	0,733	900	9°,92 — 11°,80	61,9

Volendo, durante le esperienze che seguono, misurare il voltaggio e l'intensità efficaci della corrente alternante applicata alla cellula e la resistenza di questa rispetto alla corrente continua ed alla corrente alternante, abbiamo dovuto modificare alquanto il dispositivo descritto nella nostra Nota prece-

dente. Dopo varie modificazioni la disposizione sperimentale definitiva risultò quella esposta nel disegno schematico qui riportato: i quattro lati del solito ponte di Wheatstone sono formati dalla cellula in esame e dai tre sistemi di cassette di resistenze ABC; P è una pila normale alla Daniell, G il solito galvanometro di Siemens altrove ricordato, I_1 ed I_2 due interruttori a mercurio: questo per la misura della resistenza della cellula colla corrente continua. Per misurare la resistenza delle cellule colla corrente alternante, dopo vari tentativi, siamo ricorsi al metodo di sostituzione che consentiva di fare con-

temporaneamente la misura dell'intensità della corrente attraversante le cellule durante le misure calorimetriche.

La manovra per compiere queste determinazioni si effettuava così: Si chiudevano gli interruttori I_1 ed I_2 e si portavano i commutatori W_1 nella posizione 1 e W_2 rispettivamente nelle posizioni 1 e 2 a seconda che s'inserivano nel circuito il sistema di cassette di resistenza B oppure la cellula da cimentare.

L'intensità della corrente veniva determinata mediante un elettrodinamometro termico D del Duddel della Cambridge Scientific Instrument Company, munito di convenienti shunts

e debitamente campionato in precedenza colla corrente continua.

Il voltaggio della corrente applicata alla cellula veniva variato prendendo contatto su una resistenza nota RR' sulla quale era applicata la corrente alternata stradale a 110 Volta e determinata all'ingrosso con un voltmetro V a filo caldo dell'Olivetti; la differenza di potenziale direttamente agli elettrodi della cellula veniva misurata con un elettrometro a quadranti E usato idiostaticamente.

È bene avvertire che principalmente a causa della continua variazione della resistenza prodotta dal passaggio della corrente alternante queste misure calorimetriche riescono oltremodo difficili e non si può pretendere nei numeri che una concordanza approssimativa.

Ecco alcune cifre scelte fra le numerosissime serie ottenute: nella prima colonna è riportato il numero distintivo e la specie della cellula cimentata, nella seconda colonna la media delle intensità efficaci della corrente alternata che ha attraversata la cellula durante la misura, media calcolata in base alle misure di detta intensità compiute di minuto in minuto, nella terza il calore sviluppato quale risulta direttamente dalla misura calorimetrica, nella quarta il calore Joule svolto calcolato, nell'ultima finalmente la durata in minuti primi di ciascuna esperienza:

Cellule		Intensità media Ampère	Calore svolto in piccole calorie		Durata
			misurato	calcolato	
I Specie	IV	0,0287	32,5	34,0	12'
»	V	0,0418	25,1	24,9	15'
II Specie	4	0,0018	32,3	29,5	11'
»	»	0,0060	189,4	187,0	15'
»	6	0,0070	23,2	25,1	8'
»	»	0,0060	260,3	268,4	20'
»	»	0,0005	36,7	35,8	15'
»	7	0,2100	116,8	117,5	10'
»	»	0,0060	45,1	42,6	10'
»	»	0,0045	85,8	85,8	10'
»	»	0,0039	142,1	141,3	15'
»	8	0,0287	25,4	25,3	11'
»	»	0,0050	40,0	42,3	14'
»	9	0,0500	49,8	47,2	5'
»	11	0,0080	74	75	15'
»	»	0,0040	278,7	273,6	20'

Le cellule 4, 6, 7, 8 e 11 vennero cimentate a diversi stadi di resistenza e a vari voltaggi appunto per poter scoprire se in uno di questi avvenisse una trasformazione accompagnata da fenomeni termici. Però da quanto precede ci pare si possa con sufficiente sicurezza asserire che, tanto per le cellule di *prima specie* quanto per quelle di seconda specie la variazione di resistenza prodotta dal passaggio della corrente alterante non è accompagnata da alcuno sviluppo o assorbimento di calore sensibili.

Più volte durante le precedenti misure avevamo constatato che le cellule sia di prima che di seconda specie non seguivano affatto la legge di Ohm in quanto che al crescere del voltaggio applicato alla cellula la resistenza di questa diminuisce sensibilmente. Il fatto era già stato notato dall'A-

dams ¹⁾ il quale però ne parla solo incidentalmente e non ne fa oggetto di ricerche speciali; ci è sembrato interessante di istituire delle misure apposite sopra questo comportamento usando allo scopo la disposizione precedentemente descritta che permetteva la misura della resistenza per la corrente continua nei due sensi e per la corrente alternante rispetto a voltaggi noti con sicurezza proprio agli elettrodi della cellula. Per ottenere differenti voltaggi di corrente continua, alle estremità della resistenza $R R'$ si attaccava una batteria di 50 elementi di accumulatore Tudor. Queste esperienze vennero effettuate su tutte le cellule alla temperatura ordinaria dopo di aver elevata la loro resistenza al massimo possibile con l'applicazione per un certo tempo della corrente alternante a 110 Volta; le resistenze iniziali quindi di queste cellule qui riportate sono le massime che esse possono raggiungere con tale trattamento. Ecco alcuni dei risultati ottenuti:

Cella N. 4 di seconda specie			Cella Müller-Uri di prima specie					
			al buio			alla luce		
Voltaggio	Resistenza corrente continua	Resistenza corrente alternante	Voltaggio	Resistenza corrente continua	Resistenza corrente alternante	Voltaggio	Resistenza corrente continua	Resistenza corrente alternante
1	13400	—	1	170000	—	1	17000	—
8	12500	12290	11	120000	—	13	14800	14800
18	11850	11800	22	100000	100000	21	13400	13400
27	11400	11460	30	88000	89000	28	12300	12200
36	10800	10770	38	80000	79000	36	11400	11400
45	10600	11570	46	73000	74000	44	10600	10600
54	10250	11300	56	68000	68000	53	9900	9800
64	10100	10100	64	64000	65000	61	9400	9400
72	10000	10000	84	56000	56000	69	9000	9100
82	9950	9950	96	52000	52000	78	8850	8750
92	9900	9900						
100	9900	9000						

1) Proc. Roy. Soc. 25, 1876, pag. 113.

Per le altre cellule ci siamo contentati di un numero minore di misure visto che dal punto qualitativo l'andamento del fenomeno era lo stesso. Ad ogni modo crediamo opportuno riferire i risultati ottenuti anche colle altre. Fra le altre misure riportiamo anche quelle compiute sulla cella Müller-Uri e sulle 6 ed 8 ad una resistenza meno elevata onde mostrare come tutto il fenomeno dipenda dalla resistenza iniziale della cellula :

I.

Cellula N. 8		Cellula N. 6		Cellula N. 11		Cellula N. 9		Cellula N. 3	
Volt.	res. corr. cont.	res. corr. alt.	Volt.	res. corr. cont.	res. corr. alt.	Volt.	res. corr. cont.	res. corr. alt.	res. corr. cont.
1	100000	75000	45	9500	9500	45	25000	25800	76800
14	75000	75000	54	9000	920	45	21000	21000	69200
45	70000	70000	64	8700	800	68	16000	17000	55000
68	60500	60000	72	8250	750	12500	13000	13000	55150
100	46500	45000	82	7650	700	100	100	100	40000
			92	7450					39900

II.

10 Volta			50 Volta			100 Volta		
	R. cont.	R. alt.		R. cont.	R. alt.		R. cont.	R. alt.
Müller-Uri								
N. 4	—	11850	60000	59900	42500	42500		
N. 6	—	—	11300	11280	9950	10000		
N. 8	75000	74940	9500	9480	7450	7450		
N. 11	—	—	70010	70000	46500	46500		
			1000	1025	950	945		

Come si vede in tutte le cellule da noi studiate, a qualunque grado di resistenza si trovassero, sempre, coll'aumentare del voltaggio della corrente applicata per la misura della resistenza, si è trovata una diminuzione di quest'ultima. Ripor-
tiamo qui in un grafico i risultati ottenuti: Sulle ascisse sono riportati i valori del voltaggio applicato in Volta; sulle ordi-
nate poi sono riportate le resistenze in modo che per le curve 3, 6, 8, 9, e $M U_1$, ogni centimetro corrisponde a 20.000 Ohm, per le curve 4 e $M U_2$, ogni centimetro corrisponde a 2000 Ohm; la curva $M U_1$ si riferisce alle esperienze compiute al buio, la curva $M U_2$ invece ad esperienze fatte alla luce.

Il grafico mostra come questa diminuzione sempre molto regolare, non è la stessa per tutte le cellule; in alcune la diminuzione della resistenza coll'aumentare del voltaggio ha un andamento quasi rettilineo, per altre invece un andamento

affatto diverso. Potrebbe forse dubitarsi che questa diminuzione di resistenza fosse dovuta ad un riscaldamento prodotto dalla corrente stessa, ma questa spiegazione va assolutamente rigettata quando si pensi:

1° che la diminuzione riscontrata corrisponderebbe ad un riscaldamento enorme rispetto a quello che realmente abbiamo misurato applicando sulle cellule in esperimento la pila termoelettrica precedentemente descritta;

2° che la diminuzione in parola si manifesta di colpo appena chiuso il circuito e non si svolge gradatamente;

3° che se si misura la resistenza della cellula in queste condizioni: prima a 10 Volta, poi a 50, poi a 100 e infine di nuovo a 10 Volta si ritrova esattamente per quest'ultimo voltaggio la resistenza riscontrata alla prima operazione.

Queste misure ripetute numerose volte con grande rapidità (il dispositivo da noi adottato ci permetteva di compiere la misura di resistenza col metodo di sostituzione in meno di 10" grazie alla prontezza ed all'aperiodicità completa dell'elettrodinamometro termico del Duddel ed al sistema di commutatori da noi impiegato) diedero sempre risultati notevolmente concordanti; esse ci permettono dunque di affermare che la diminuzione di resistenza presentata dalle cellule al selenio col crescere del voltaggio non è dovuta ad un effetto secondario termico, ma è dovuto effettivamente al modo speciale con cui il selenio conduttore conduce la corrente.

Al diminuire della resistenza dovuta al crescere del voltaggio nelle cellule ad alta resistenza siano esse di *prima specie* o provenienti da cellule *di seconda specie*, corrisponde una diminuzione anche della sensibilità alla luce.

Riportiamo qui a titolo d'esempio alcuni numeri:

Voltaggio	Cellula Müller-Uri	Cellula N. 7	Cellula N. 8	Cellula N. 9
22	0,90	0,70	0,40	0,44
45	0,87	0,65	0,38	0,42
68		0,60	0,32	0,30
100	0,85	0,55	0,30	0,28

L'aumento della resistenza pel passaggio di una corrente alternante non è dovuto esclusivamente all'alternatività della corrente stessa perchè anche la corrente continua produce lo stesso effetto (benchè in grado molto minore) a qualunque grado di resistenza si trovi precedentemente la cellula. Solo è da notare che le misure di resistenza dopo un trattamento colla corrente continua sono rese molto difficili a bassi voltaggi dalla presenza di una forte corrente come di polarizzazione e non si possono effettuare colla corrente alternante causa la piccola sensibilità dell'elettrodinamometro; perciò bisogna ogni volta aspettare un tempo conveniente affinchè la presenza di questa corrente parassita non turbi più la misura.

Ecco per esempio alcuni numeri relativi a qualche cellula di seconda specie:

Cellula	Resistenza iniziale	Voltaggio corrente continua	Resistenza finale
4	45	95	890
»	890	80	1000
5	825	95	1470
»	1470	95	1491
8	266	95	560
»	280	60	295
11	380	95	3000
»	3000	95	3200

La corrente continua è stata applicata ogni volta per i soliti dieci secondi.

Su questa specie di corrente di polarizzazione ci riserbiamo di ritornare in appresso quando siano ultimate alcune esperienze in proposito che abbiamo in corso. Fin d'ora possiamo però riferire che una cellula inserita in un circuito percorso da una corrente alternante sembra produrre un sensibile spostamento di fase che si può abbastanza bene rilevare coll'uso della disposizione detta dei tre voltmetri.

Prima di chiudere questa esposizione dei risultati da noi ottenuti ci sembra non privo di interesse riportare qui alcune esperienze da noi istituite per studiare il comportamento delle nostre cellule sotto l'azione delle scariche di una macchina elettrostatica.

Se si inserisce la cellula in esame nel circuito che congiunge le armature esterne dei due condensatori di una macchina Whimshurst e si fa avvenire la scarica fra le armature interne con una distanza esplosiva di circa 20 millimetri, si ottiene un aumento brusco di resistenza notevolissimo: la cellula N. 9 che aveva inizialmente la resistenza di appena 4, 5 Ohm salì di colpo a 87.000 Ohm, la cellula N. 3 da 17,4 a 215.000 Ohm e finalmente una di 8000 Ohm di resistenza salì dopo tre scariche a 100.000.000 di Ohm! In tutti questi casi l'effetto fotoelettrico si invertì coll'aumento della resistenza (erano tutte e tre cellule *di seconda specie*) e sempre senza sviluppo sensibile di calore.

Non è però necessario che la scarica avvenga direttamente dalla macchina sulla cellula; noi abbiamo sperimentato anche nel modo seguente: la cellula veniva inserita in *c* nel circuito di una pila *P* e di un telefono *T*; un estremo della cella veniva posto in comunicazione col suolo, e l'altro in comunicazione con una lamina metallica *B* isolata. Se in *S* si facevano scoccare delle scintille fra le sferette di uno spinterometro delle quali una era terra e l'altra in comunicazione con una lamina isolata *A* simile a *B*, si sentiva un rumore al telefono ad ogni scarica anche quando *A* e *B* distavano di un metro;

il suono dato dal telefono era principalmente dovuto alla variazione di resistenza della cellula poichè dopo un certo nu-

mero di scariche esso cessava e la cellula portata al ponte mostrava aver raggiunto una resistenza enorme.

Riassumendo quanto venne su esposto potremo concludere così :

1) Una cellula *di prima specie*, sottoposta ad un riscaldamento e poi successivamente ad un raffreddamento, diminuisce di resistenza durante il riscaldamento, ma non riprende col raffreddamento la primitiva resistenza se non dopo un tempo più o meno lungo (dalle 12 alle 24 ore). Una cellula *di seconda specie* presenta questo comportamento isteretico in modo molto meno marcato e dopo due o tre cicli di riscaldamenti e raffreddamenti non lo presenta più,

2) Una serie di questi cicli produce in definitiva sulle cellule *di prima specie* un forte abbassamento di resistenza, questa però non scende mai al di sotto di un certo valore ; in queste condizioni la cellula perde il comportamento isteretico e diminuisce di molto la sua sensibilità alla luce ; dopo un certo tempo però la resistenza ritorna ad un certo valore fisso caratteristico della cellula stessa,

3) La durata del ciclo non ha influenza sul fenomeno purchè la ricottura della cellula sia stata completa,

4) Il coefficiente termico di resistenza del selenio delle due specie è sensibilmente lo stesso ; per quello *di prima specie* è maggiore al buio che alla luce,

5) L'applicazione per 10" di una corrente alternante di conveniente voltaggio è accompagnata anche a temperature fra 90° e 100° da un aumento di resistenza pressochè istantaneo nelle cellule *di prima specie*; nelle cellule *di seconda specie* a questo aumento istantaneo fa seguito un aumento spontaneo che dura da 4 a 5 minuti primi, seguito poi da una forte diminuzione che riconduce la resistenza a valori molto bassi,

6) Una cellula di qualunque specie, cui si sia elevata la resistenza a temperatura ordinaria colla corrente alternante, se si sottopone ad un riscaldamento diminuisce di resistenza, ma ad un susseguente raffreddamento non ritorna più alla resistenza elevata di prima, in tal modo si può distruggere l'effetto della corrente alternante,

7) Durante queste variazioni di resistenza per effetto dei cicli di raffreddamento e riscaldamento e per effetto della corrente alternante non si hanno nel selenio di ambedue le specie nè sviluppo nè assorbimento sensibili di calore,

8) Le cellule al selenio ad alta resistenza non seguono la legge di Ohm: al crescere del voltaggio la resistenza diminuisce sia per la corrente alternante che per la corrente diretta; corrispondentemente l'effetto fotoelettrico diminuisce,

9) Anche una corrente diretta e la scarica di una macchina elettrostatica possono aumentare la resistenza di una cellula al selenio, specialmente quest'ultima. L'effetto della corrente continua è a parità di voltaggio minore di quello della corrente alternata.