

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Formazione di soluzioni solide metalliche per diffusione allo stato solido* <sup>(1)</sup>. Nota di G. BRUNI e D. MENEGHINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il fenomeno della diffusione fra solidi è stato dimostrato da molti autori su materiali di natura diversa, ma specialmente fra metalli. La constatazione della diffusione venne però fatta o per analisi chimica dei vari strati, oppure mediante osservazioni micrografiche.

Occupandoci ora di uno studio sistematico di questi fenomeni, abbiamo creduto interessante di ricercare se si possa stabilire detta diffusione, nel caso della formazione di soluzioni solide, mediante osservazioni di variazioni di proprietà fisiche. È infatti noto che in molti casi certe proprietà fisiche delle soluzioni solide sono assai diverse da quelle che si calcolerebbero come medie delle proprietà dei componenti.

Così si comportano infatti le soluzioni solide per rispetto alla conduttività elettrica. La aggiunta di un metallo ad un altro quando vi si sciogla allo stato solido, ne abbassa la conduttività elettrica, e, in genere, assai notevolmente. Quando le soluzioni solide possono formarsi in tutti i rapporti, la curva delle conduttività in funzione delle concentrazioni è una curva continua che presenta un minimo per lo più assai piatto. Così si comportano p. es. le coppie rame-nichel, rame-oro, argento-oro. Noi abbiamo sperimentato anzitutto sulla prima di dette coppie, e riferiamo qui i risultati ottenuti.

Rame-nichel danno cristalli misti in tutti i rapporti, come venne dimostrato da Guertler e Tammann <sup>(2)</sup> e da Kurnakow e Zemežužnyj <sup>(3)</sup>. La curva di solidificazione sale infatti senza alcuna discontinuità dal punto di fusione del rame (1084°) a quella del nichel (1484°). Le conduttività a zero gradi di queste leghe vennero determinate da Feussner <sup>(4)</sup>.

La curva relativa, partendo dalla conduttività del rame 65,3, scende subito assai rapidamente e presenta un minimo assai piatto con un tratto quasi orizzontale per composizioni da 40 a 60 % in peso di rame; e risale quindi alla conduttività del nichel 8,9.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica docimastica e tecnologica della Scuola di applicazione per gli ingegneri della R. Università di Padova.

<sup>(2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 25, (1907).

<sup>(3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 149, (1907).

<sup>(4)</sup> Verhandl. d. physik. Ges. Berlin, 10, 109 (1891). Cfr. Guertler, Zeit. f. anorg. Chem. 51, 403, (1906), e Kurnakow e Zemežužnyj, loc. cit., 159.

La conduttività minima osservata è circa 1,9. Le leghe corrispondenti alla zona di minimo, e specialmente quella al 60% di rame, vengono utilizzate nella pratica ed indicate col nome di costantana.

Noi abbiamo voluto vedere se dette leghe possano formarsi per diffusione allo stato solido, e se la loro formazione possa verificarsi col corrispondente aumento di resistenza elettrica. Abbiamo preso un filo di nichel del diametro di 0,5 mm. e lo abbiamo ricoperto di rame mediante elettrolisi. Abbiamo cercato di ottenere uno strato quanto più compatto fosse possibile; abbiamo quindi operato con un bagno di cianuro cupro-potassico, con un anodo costituito da una treccia di fili di rame e con una corrente debolissima di 0,1 Amp. Abbiamo continuato l'elettrolisi fino ad avere un deposito tale da corrispondere presso a poco alla proporzione in cui il rame sta al nichel nella costantana.

Del filo venne poscia misurata la resistenza elettrica su un tratto di 20 centimetri. Esso venne quindi riscaldato, tenendolo orizzontale, in una lunga e sottile provetta di porcellana, che veniva introdotta in un forno elettrico a resistenza di Heraeus. Per evitare l'ossidazione, si faceva passare continuamente una corrente di idrogeno secco. Il forno veniva tenuto ad una temperatura di 1000° con lievi oscillazioni; si restava così a temperatura di circa 80 gradi inferiore al più basso possibile punto di fusione, che è quello del rame. Siccome poi il metallo più fusibile stava all'esterno, si sarebbe facilmente avvertito anche il minimo inizio di fusione, mentre non se ne ebbe mai traccia. La temperatura veniva continuamente controllata e misurata mediante una coppia termoelettrica platino, platino-rodio ed un galvanometro di Siemens e Halske graduato in temperature e campionato nel solito modo.

Il riscaldamento veniva interrotto di tempo in tempo, e si misurava la resistenza dello stesso tratto di 20 cm.

La misura veniva eseguita mediante un ponte doppio di Thompson, della casa Hartmann e Braun, adatto per misure di resistenze piccole e piccolissime; detto strumento appartiene al laboratorio di elettrotecnica, al cui direttore prof. F. Lori facciamo i nostri migliori ringraziamenti. La temperatura era quella dell'ambiente, che durante le nostre esperienze non si scostò mai molto da + 15°.

Finite le misure, abbiamo tagliato dei campioni in diverse posizioni del tratto di 20 cm., su cui le misure stesse furono eseguite, e li abbiamo analizzati per avere la composizione esatta del filo: gr. 0,2909 di lega hanno dato gr. 0,1716 di rame, ossia 58,9%, ciò che corrisponde presso a poco alla composizione della costantana comune.

Siccome, come è ben noto, il rame deposto elettroliticamente, non ostante ogni cura per avere un deposito compatto, ha sempre una resistenza maggiore di quello ricotto, in causa della minore compattezza, abbiamo voluto

renderci conto della intensità che questo effetto poteva avere nel nostro caso. Preso quindi un filo di rame ricotto di 0,5 mm. di diametro, lo abbiamo coperto elettroliticamente di uno strato di rame operando come sopra.

Il filo così ottenuto fu sottoposto a riscaldamento ed alla misura nello identico modo del filo rame-nichel. Abbiamo così ottenuto i seguenti risultati:

prima del riscaldamento:	resistenza:	0,0075	Ohm.
dopo 2 ore di riscaldamento	"	0,0068	"
" 6 "	"	0,0068	"
" 15 "	"	0,0068	"

Come era dunque da aspettarsi, dopo una lieve diminuzione di conduttività nelle prime ore, si ottiene un valore che rimane poi costante. Siccome il filo aveva un diametro esterno di 0,75 mm., dal valore costante si calcola come conduttività a  $+15^{\circ}$ :  $64,03 \cdot 10^4$  rec-ohm; ciò che sta in ottimo accordo coi dati di Feussner (loc. cit.), che a  $0^{\circ}$  trova  $65,03 \cdot 10^4$ .

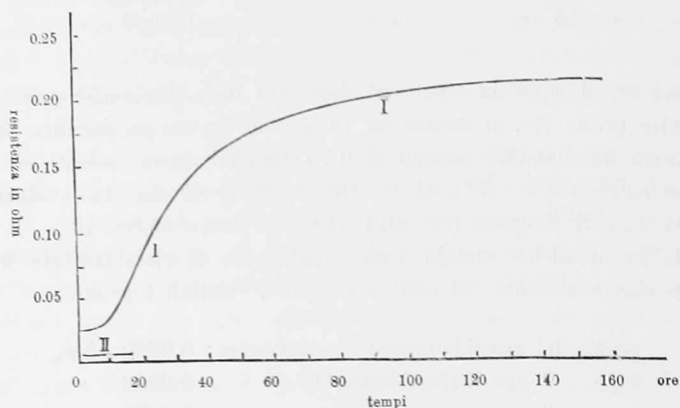
Col filo di nichel ramato venne prolungato il riscaldamento fino ad avere un valore costante, ed abbiamo avuto i risultati seguenti:

prima del riscaldamento:	resistenza:	0,0260	ohm.
dopo 2 ore di riscaldamento	"	0,0256	"
" 6 "	"	0,0279	"
" 10 "	"	0,0290	"
" 18 "	"	0,0723	"
" 34 "	"	0,1372	"
" 48 "	"	0,1641	"
" 70 "	"	0,1883	"
" 90 "	"	0,1980	"
" 115 "	"	0,2065	"
" 135 "	"	0,2097	"
" 157 "	"	0,2105	"

Come si vede, dopo una lievissima diminuzione nelle prime ore dovuta all'effetto del riscaldamento sullo strato superficiale elettrico, si ha un aumento dapprima lento, poi rapidissimo, quindi nuovamente rallentante fino ad aversi un valore costante enormemente superiore al primitivo. A questo punto il filo ha preso anche esteriormente l'aspetto della costantana. Che questa si sia formata in modo praticamente completo è dimostrato dal valore della resistenza a cui si giunge.

Infatti, siccome il filo ha un diametro esterno di 0,75 mm., si trova come conduttività a  $15^{\circ}$ :  $2,07 \cdot 10^4$  rec. ohm, mentre Feussner, per una costantana al 58,61% di rame, ossia quasi identica alla nostra, ottiene 2,0 a  $0^{\circ}$ .

Rappresentiamo l'andamento dei fenomeni sul diagramma qui unito in cui sulle ascisse sono portati i tempi e sulle ordinate le resistenze effettivamente osservate. La curva I rappresenta l'andamento del filo nichel-rame, il piccolo tratto II quello del filo rame-ramato. Come si vede l'andamento è regolare, almeno quanto si può aspettarsi da esperienze come queste che hanno necessariamente un carattere preliminare.



Infatti la misura del tempo non è rigorosa, non potendosi per esempio tener conto del tempo impiegato dal forno nel riscaldarsi e raffreddarsi ad ogni interruzione. Anche la temperatura durante il riscaldamento non si potè tenere tanto costante quanto sarebbe probabilmente necessario per poter trarre conclusioni quantitative sull'andamento del fenomeno.

*Abbiamo così dimostrato, colla misura della resistenza elettrica, che i due metalli nichel e rame che danno soluzioni solide in tutti i rapporti, possono formarle diffondendo l'uno nell'altro allo stato solido.*

Abbiamo in corso altre esperienze:

- 1°, a differenti temperature per studiare l'influenza della temperatura;
- 2°, con filo a molti strati alternati dei due metalli per ricercare la influenza della maggiore o minore superficie di contatto;
- 3°, con le coppie rame-oro, argento-oro, che presentano fenomeni analoghi a quelli della coppia ora studiata.

Oltre alla conduttività elettrica, altre proprietà fisiche possono essere utilizzate per verificare la formazione di soluzioni solide per diffusione. Anche su questo punto comunicheremo presto risultati interessanti.