

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* (¹). Nota di G. BRUNI e D. MENEGHINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una prima Nota, pubblicata recentissimamente in questi Rendiconti (²), abbiamo mostrato per mezzo dell'aumento di resistenza elettrica di un filo di nichel ramato, dopo riscaldamento ad alta temperatura, che i due metalli si diffondono l'uno nell'altro, formando le relative soluzioni solide.

La misura della resistenza elettrica era già stata impiegata a questo scopo da Masing (³) in un caso speciale (tallio-piombo). Il modo di operare di questo autore è però del tutto diverso dal nostro in ciò che riguarda la preparazione del filo, che viene formato per compressione a 4000 atmosfere di un miscuglio di polveri dei due metalli e successiva trafilatura. Inoltre, le variazioni di resistenza da lui osservate, sono assai minori di quelle avute da noi, e, a detta dello stesso autore, non era stata evitata l'ossidazione del filo.

Era stata nostra preoccupazione quella di evitare l'intervento di forti pressioni durante il riscaldamento e la diffusione. Col nostro modo di operare, consistente nel deporre uno strato metallico attorno ad un nucleo di altro metallo mediante elettrolisi, si crea un sistema nel quale possono destarsi pressioni in determinati casi. Ciò potrebbe infatti avvenire quando il metallo formante il nucleo fosse più dilatabile di quello costituente l'involucro.

Volendo renderci conto dell'ordine di grandezza di queste pressioni, ci siamo rivolti al prof. T. Levi-Civita, della nostra Università, il quale ha assegnata l'espressione generale degli sforzi (che possono essere secondo i casi pressioni o trazioni) in funzione dei coefficienti di dilatazione e delle costanti elastiche dei due materiali.

Nel caso della coppia nichel-rame, già da noi studiata, e delle altre due coppie su cui riferiamo nella presente Nota, non abbiamo però bisogno di addentrarci in tali calcoli, perchè noi abbiamo avuto cura di porre all'interno il metallo meno dilatabile, cosicchè alla superficie di contatto non potranno, all'inizio del riscaldamento generarsi pressioni. Il calcolo mostra poi più precisamente che, in condizioni di equilibrio, anche ad alta temperatura, si esercitano sforzi, che hanno carattere di trazioni e non di pressioni.

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica docimastica e tecnologica della Scuola d'applicazione per gli ingegneri della R. Università di Padova.

(²) Vol. XX, pag. 671 (1911).

(³) Zeitschr. f. anorg. Chem., 62, 304 (1909).

Infatti, il coefficiente di dilatazione lineare del nichel, che formava il filo interno, è, a temperatura ordinaria, circa 0,000013 e a 1000°: 0,000018, mentre quello del rame è rispettivamente 0,000017 e 0,000020 (1).

Abbiamo anzitutto sperimentato con le coppie oro-rame e oro-argento, per le quali erano da aspettarsi fenomeni analoghi a quelli avuti con le coppie nichel-rame.

1. *Oro-rame.* — Questi due metalli formano cristalli misti in tutti rapporti.

La curva di solidificazione, determinata da Roberts-Austen e Kirke-Rose (2), e da Kurnakow e Zenczuznij (3), presenta un minimo a 880°. Anche la curva di conduttività mostra un minimo assai piatto per leghe da 40 al 60 % di rame (4).

Il coefficiente di dilatazione lineare del rame è maggiore di quello dell'oro, essendo, per quest'ultimo metallo, circa 0,000014.

Prendemmo perciò un filo d'oro di circa 0,5 mm. di diametro e lo abbiamo ricoperto, seguendo il metodo descritto nella precedente Nota, di uno strato elettrolitico di rame fino ad ottenere un diametro esterno di circa 0,8 mm. Il filo venne riscaldato a 800° e la sua resistenza veniva misurata al ponte doppio di Thompson su un tratto di 14 cm., ottenendo i risultati seguenti:

		prima del riscaldamento:	resistenza	0,0074	ohm;
dopo	7 ore di riscaldamento:	resistenza	0,0135	ohm.	
"	14 "	"	"	0,0191	"
"	33 "	"	"	0,0268	"
"	53 "	"	"	0,0300	"
"	76 "	"	"	0,0324	"
"	98 "	"	"	0,0336	"
"	108 "	"	"	0,0336	"

Fatte le misure, abbiamo analizzato un campione del filo: gr. 0,1608 della lega, hanno dato gr. 0,0844 di oro, ossia il 52,5 %. Il valore minimo della conduttività del filo si calcola in $8,3 \cdot 10^4$ rec. ohm, del tutto concordanti coi valori trovati da Matthissen. Questo dimostra che la soluzione solida si è anche qui completamente formata per diffusione.

2. *Oro-argento.* — Anche questi due metalli danno cristalli misti in tutti i rapporti (5). La curva di solidificazione sale infatti senza alcuna discontinuità dal punto di fusione dell'oro (962°) a quello del rame (1064°).

(1) Landolt-Börnstein, Physikal. Chem. Tabellen, 3^a ed., pag. 199.

(2) Proc. Roy. Soc., 67, 105 (1901).

(3) Zeitschr. f. anorg. Chem., 54, 163 (1907).

(4) Pogg. Ann., 110, 217 (1860); vedi anche Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chem., 51, 407 (1906).

(5) Roberts Austen e Kirke Rose, Proc. Roy. Soc. of London, 71, 162 (1903).

La curva della conduttività presenta un minimo assai piatto per leghe di 20 a 40 % d'argento. Il coefficiente di dilatazione lineare dell'argento è, a temperatura ordinaria, circa 0,000019 e a 1000°: 0,000020, cioè maggiore di quello dell'oro, per cui, anche in questo caso, abbiamo preso un filo d'oro di 0,46 mm. di diametro e lo abbiamo coperto elettroliticamente di uno strato di argento, fino ad ottenere un diametro di 0,96 mm. La analisi del filo così ottenuto diede i risultati seguenti: da gr. 0,5380 di filo si ottennero 0,4486 gr. di Ag Cl, ciò che indica una composizione del 62,8 % in peso d'argento.

Il filo venne riscaldato a 900°, e le misure di resistenza diedero i valori seguenti:

	prima del riscaldamento:	resistenza	0,0042 ohm ;
dopo	5 ore di riscaldamento:	resistenza	0,0060 ohm
"	25 "	"	0,0117 "
"	45 "	"	0,0173 "
"	65 "	"	0,0222 "
"	89 "	"	0,0242 "
"	110 "	"	0,0250 "
"	118 "	"	0,0250 "

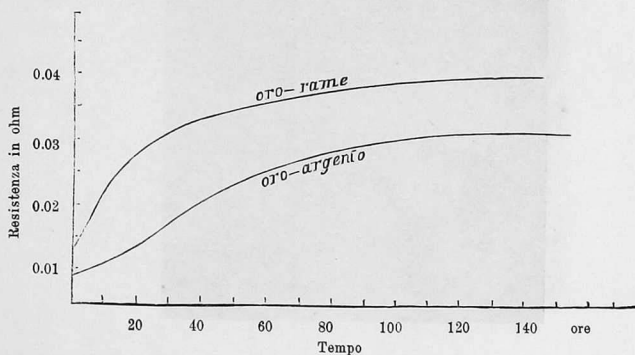


FIG. 1.

Tali misure vennero eseguite su un tratto di 20 cm. e la conduttività minima aggiunta si calcola perciò: $10,0 \cdot 10^4$ rec. ohm; si ha cioè un valore analogo a quello ottenuto dai precedenti autori (Matthissen, Roberts, op. cit.).

Anche qui la diffusione ha avuto dunque luogo fino a formazione completa della lega.

Nella fig. 1 sono riportate le curve che rappresentano l'andamento della resistenza nelle coppie studiate: rame-oro e argento-oro.

3. *Influenza delle superficie di contatto.* — Era da presumersi che l'aumento della superficie di contatto fra i due metalli tra loro diffondentisi, dovesse avere una influenza sulla velocità di diffusione. Per studiare tale influenza noi cercammo di preparare un filo formato da molti strati alternati dei due metalli.

Abbiamo preso perciò un filo di rame di 0,075 mm. di diametro e lo abbiamo immerso alternativamente come catodo in un bagno elettrolitico di rame ed in uno di nichel.

In ogni bagno il filo veniva lasciato per 15 minuti e la elettrolisi si compiva con una corrente debolissima di circa 0,05 Ampère. Tolto il filo da un bagno, prima di passarlo nell'altro, esso veniva lavato a fondo.

Operammo in tal modo fino ad avere 60 strati concentrici, e precisamente 30 strati di rame e 30 strati di nichel. Il filo così ottenuto era molto fragile ed aveva un diametro esterno di 0,625 mm. Un calcolo esatto dello spessore dei singoli strati non è possibile, perchè la struttura del filo era



FIG. 2. — (prima del riscaldamento).

molto irregolare: mentre gli strati esterni e quelli interni si sono depositi in modo regolare l'uno sull'altro, quelli mediani si sono invece accavallati fra loro. Un pezzetto del filo venne infatti esaminato al microscopio, dopo inclusione in gomma lacca col metodo consigliato da Le Gris (¹); la fig. 2 è la fotografia di una sezione (ingrandimento 140 diametri), nella quale si distinguono benissimo le divisioni fra gli strati di nichel e quelli di rame. Lo spessore degli strati più esterni si avvicina a circa 2,5 μ .

L'analisi chimica del filo diede per 0,1334 gr. di filo, gr. 0,074 di rame, cioè 55,02 % in peso di rame.

(¹) Rev. de Metallurgie, 8, 335 (1911).

La resistenza elettrica venne misurata, col metodo descritto, su un tratto di 14 centimetri di lunghezza, quindi il filo venne sottoposto al riscaldamento a 1000° . Si ottennero così i valori seguenti:

	prima del riscaldamento:	resistenza	0,022 ohm;
dopo	2 ore di riscaldamento:	resistenza	0,256 ohm.
"	6 "	"	0,268 "
"	10 "	"	0,269 "

Il risultato è quindi pienamente conforme alla nostra aspettativa: la conduttività della costantana era praticamente raggiunta nelle prime due ore

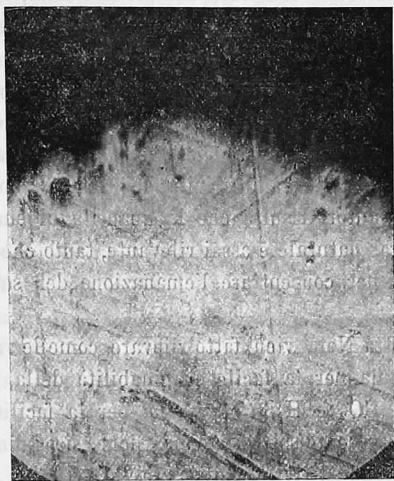


FIG. 3. — (dopo il riscaldamento).

di riscaldamento; gli ulteriori piccoli aumenti della resistenza devono ascriversi al nucleo interno di rame. All'osservazione microscopica il filo, dopo il riscaldamento, presenta una struttura completamente omogenea, come appare chiaramente dalla fotografia fig. 3.

Abbiamo voluto compiere poi alcune esperienze anche a temperature più basse, e da ricerche tuttora in corso risulta che la diffusione avviene con una certa velocità a 500° .

Noi abbiamo in corso esperienze su fili costituiti da un numero assai maggiore di strati di estrema sottigliezza.

In queste esperienze siamo stati coadiuvati costantemente e con grande diligenza dal laureando in chimica Ugo Tagliavini, che vivamente ringraziamo.

Un vivo ringraziamento dobbiamo anche ora al prof. F. Lori, direttore della nostra scuola e del gabinetto di elettrotecnica, che pose a nostra disposizione gli strumenti per la misura della conduttività.