

RE
A T T I
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVII.
1920

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1920

Fisica. — *Sulle variazioni residue della resistenza elettrica prodotte da processi termici negli acciai al nichel* (1). Nota I del dott. WASHINGTON DEL REGNO, presentata dal Corrispondente M. CANTONE (2).

Nella presente Nota sono contenuti alcuni risultati preliminari di uno studio sulle variazioni residue della resistenza elettrica degli acciai al nichel portati ad alte temperature cessato il processo termico al quale essi vengono sottoposti. Tale indagine ha come scopo la ricerca di elementi di guida e di orientamento per lo studio delle proprietà elastiche di queste leghe alle alte temperature ed i possibili contributi di natura sperimentale nella questione, oggi tanto discussa, della natura elettrica delle forze di coesione (3).

Il materiale per ora sottoposto ad esperienza è costituito da tre delle leghe *reversibili* (Osmond) corrispondenti alle percentuali 36 % Ni (invar), 44 % e 49 % (platinite). Esso veniva impiegato in fili dello stesso diametro (mm. 0,5) della lunghezza di circa un metro, tesi fra serratili portati da un telaio collocato nell'interno di un involucro a temperatura costante il più che possibile e ben nota. Questi fili venivano riscaldati a mezzo della corrente fornita da una batteria di accumulatori: per la misura delle resistenze veniva usato un ponte di Wheatstone con un galvanometro sensibilissimo ($s = 10^{-8}$) del tipo Depretz-D'Arsonval e con una resistenza variabile nella diagonale della pila in modo da potersi sempre ottenere nella misura la quarta cifra significativa.

Le esperienze in seguito riportate sono relative alle seguenti condizioni sperimentali:

1) riscaldamento dei fili nell'aria a mezzo della corrente elettrica per la durata di un'ora a temperature inferiori a quelle del calor rosso;

2) raffreddamento rapido nell'aria prodotto con l'interruzione della corrente: il filo una volta interrotto il circuito subisce un raddrizzamento brusco ritornando teso tra i serratili. Tutte le misure di resistenza erano accompagnate dalla lettura della temperatura ambiente nell'interno della scatola onde potere riportare i valori alla temperatura iniziale del filo: per coefficiente termico della resistenza elettrica furono assunti i valori dati dal Sacerdote (4) di 30×10^{-4} per la platinite e 20×10^{-4} per l'invar.

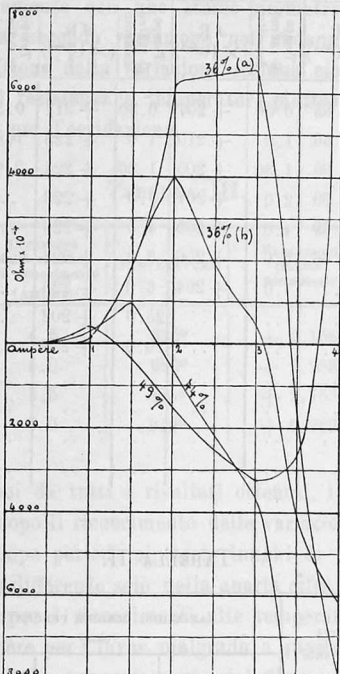
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica sperimentale della R. Università di Napoli.

(2) Pervenuta all'Accademia il 21 agosto 1920.

(3) Cantone, « R. Acc. dei Lincei », vol. XXVI, serie 5^a, 2° sem., fasc. 8, ottobre 1917, pag. 167.

(4) Abraham e Sacerdote, *Recueil de constantes physiques*. Paris, 1913.

Nelle prime esperienze furono sottoposti a ricuocimenti di un'ora, fili dello stesso diametro e provenienti dalla stessa matassa: per ogni filo fu eseguito un solo ricuocimento con intensità di corrente determinata e costante. Giova notare che la costanza della intensità della corrente di riscaldamento è condizione essenziale pel genere di esperienze in esame: essa è necessario sia ottenuta senza variare la resistenza nel circuito, mantenendo



invece costante la differenza di potenziale ai capi del filo ciò che si ottiene agevolmente usando una batteria di accumulatori sempre ben carica. Le variazioni di resistenza risultano allora dovute esclusivamente alla diversa temperatura di ricuocimento ed alla natura del filo: usando fili sempre vergini sono poi esclusi gli effetti susseguenti che non possono mancare nei ricuocimenti successivi sullo stesso filo. Per l'invar (vedi tabella I e II e figura) ⁽¹⁾, la variazione residua nel senso di un aumento della resistenza e che chiamerò positiva, aumenta con l'aumentare della temperatura prima

⁽¹⁾ Le ordinate della figura rappresentano le variazioni residue percentuali, cioè
$$y = \frac{\Delta R}{R_{\text{iniziale}}} \times 100 \quad \text{essendo } \Delta R = R_{\text{finale}} - R_{\text{iniziale}}$$

TABELLA I.

Invar crudo (36 % Ni).

1 Ampère		1.5 Ampère		2 Ampère		3 Ampère		3.5 Ampère		4 Ampère	
Resistenza iniziale R = ohm 3.2943		Resistenza iniziale R = ohm 3.3254		Resistenza iniziale R = ohm 3.3126		Resistenza iniziale R = ohm 3.3066		Resistenza iniziale R = ohm 3.3255		Resistenza iniziale R = ohm 3.3039	
Tempo di raffreddamento	ΔR ($\times 10^{-4}$)	Tempo di raffreddamento	ΔR ($\times 10^{-4}$)	Tempo di raffreddamento	ΔR ($\times 10^{-4}$)	Tempo di raffreddamento	ΔR ($\times 10^{-4}$)	Tempo di raffreddamento	ΔR ($\times 10^{-4}$)	Tempo di raffreddamento	ΔR ($\times 10^{-4}$)
0.30 ^h	+ 3	0.30 ^h	+ 65	0.30 ^h	+ 207	0.30 ^h	+ 217	0.30 ^h	- 59	0.30 ^h	- 261
1.0	+ 1	1.0	+ 66	1.0	+ 210	1.0	+ 223	1.0	- 55	1.0	- 274
1.30	+ 8	1.30	+ 69	1.30	+ 205	1.30	+ 224	2.0	- 50	1.30	- 273
2.0	+ 4	2.0	+ 69	2.0	+ 207	3.0	+ 223	2.30	- 275
3.30	+ 8	3.0	+ 69	4.0	+ 205	4.0	+ 223	3.30	- 272
4.30	+ 3	3.30	+ 66	5.0	+ 206	5.0	+ 224	4.30	- 272
5.30	- 14	7.0	+ 204	6.0	+ 225	5.30	- 271
6.30	- 4	25.0	+ 202	6.30	- 273
..	70.0	+ 221	7.30	- 272
..	8.30	- 273
..	22.30	- 270
..	49.0	- 276
..	70.0	- 271

TABELLA II.

INTENSITÀ della corrente di riscaldamento (Ampère)	VARIAZIONI RESIDUE PERCENTUALI (ohm)		
	Invar	Platinite 44 o/o	Platinite 49 o/o
	1.0	+ 0.009	+ 0.026
1.5	+ 0.195	+ 0.100	- 0.033
2.0	+ 0.624	- 0.065	- 0.157
3.0	+ 0.656	- 0.363	- 0.334
3.5	- 0.177	-	+ 0.276
4.0	- 0.790	- 3.106	+ 1.870

lentamente, poi più rapidamente fino a diventare negativa dopo un breve intervallo in cui la variazione si mantiene assai piccola. Per la platinite 44 o/o le variazioni residue sono più piccole ad eccezione dell'ultimo valore che è circa quattro volte quello ottenuto per l'invar.

Per quanto non paragonabili con i risultati precedenti, perchè il ricuo- cimento influisce sui valori della variazione residua, pure, per l'interesse che possono presentare, si danno anche i risultati ottenuti per la platinite 49 % Ni ricotta (¹). I valori residui sono in questo caso anche più piccoli di quelli ottenuti per l'invar e nei limiti delle temperature raggiunte si ha dopo un massimo per la variazione negativa un ritorno a variazioni residue positive. Per questa lega si è spinto lo studio fino alle alte temperature, apprezzate grossolanamente con uno stereo-pirometro, e come dimostra la tabella III si ha una seconda variazione nell'andamento della curva e nel senso di una diminuzione della variazione residua ciò che elimina il dub- bio che l'aumento di resistenza a temperature piuttosto alte sia dovuto alle variazioni di sezione per l'ossidazione.

TABELLA III.

INTENSITÀ della corrente di ricuoimento (Ampère)	TEMPERATURE	VARIAZIONI residue percentuali
4.5	625°	+ 3.155
5.0	680°	+ 3.298
5.5	785°	+ 2.757
7.0	910°	+ 0.963

Come si rileva poi da tutti i risultati ottenuti, i valori della resistenza subiscono nel tempo dopo il ricuoimento delle variazioni continue per quanto piccolissime: anche dopo periodi piuttosto lunghi di riposo si hanno difatti valori che presentano differenze solo nella quarta cifra decimale come si può rilevare, ad esempio, per i ricuoimenti alle temperature corrispondenti alle intensità di 3 e 4 ampère per l'invar malgrado a queste temperature si abbia una brusca variazione nel comportamento del filo.

Le maggiori variazioni si hanno nella prima mezz'ora da che è cessato il riscaldamento: queste variazioni, che non sono dovute ad effetto di tem- peratura, indicano un vero e proprio processo interno che continua lunga- mente per quanto in proporzioni sempre più ridotte, ciò che conferma il ca- rattere poco stabile di queste leghe come risulta da tutte le esperienze del Guillaume.

In quanto al cambiamento di segno della variazione residua, si è indotti a pensare che la detta variazione corrisponda al passaggio per il punto di trasformazione che per queste leghe è compreso nell'intervallo 400°-460° (H. Le Chatelier).

(¹) Per la platinite 49 % Ni non fu possibile eseguire esperienze su fili crudi man- candone nella provvista esistente in questo laboratorio, e non potendone ottenere per tra- filatura di fili più grossi ricotti per mancanza di filiere d'agata.

Si può però sin d'ora stabilire che il ricuocimento, non oltre una determinata temperatura e seguito da un brusco raffreddamento, produce un aumento della resistenza elettrica, cioè un effetto di incrudimento o di tempera maggiore per l'invar, minore per la platinite, mentre un ricuocimento a temperatura maggiore produce una diminuzione nella resistenza elettrica, minore per l'invar, molto maggiore per la platinite, con la formazione di uno stato di maggiore plasticità.

Chimica. — *Sul nitrito tallico* ⁽¹⁾. Nota di G. CANNERI, presentata dal Corrispondente G. PELLIZZARI ⁽²⁾.

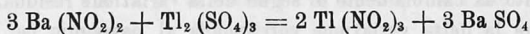
Nella letteratura dei composti del tallio non si fa cenno della esistenza di sali nitrosi corrispondenti al tallio trivalente, nè di complessi nitrosi talloso-tallici.

Parve di un certo interesse stabilire se il nitrito tallico potesse esistere almeno in soluzione e se fosse capace di dar luogo a complessi col corrispondente sale talloso. Inoltre questa poteva essere una via per portare un contributo allo studio dei complessi nitroso-nitrici del tallio sui quali erano in corso ricerche di altra indole in questo laboratorio.

È noto ⁽³⁾ come i sali tallici si preparino facilmente facendo agire l'acido corrispondente sul sesquiossido Tl_2O_3 . Si poteva pensare che analogamente si dovesse ottenere il nitrito tallico facendo agire sul sesquiossido l'acido nitroso. A questo scopo, sopra una sospensione di Tl_2O_3 nell'acqua, veniva fatta gocciolare l'anidride nitrosa liquida. Il recipiente dove si faceva avvenire la reazione era mantenuto alla temperatura del ghiaccio fondente. Quando tutto il sesquiossido si era disciolto, la soluzione limpida, svaporata a moderato calore, lasciava deporre un sale cristallino bianco che, analizzato, risultava essere costituito da nitrato talloso esente di nitriti. L'analisi veniva fatta pesando il sale in esame e dosando il tallio come ioduro ⁽⁴⁾.

Fu ripetuta l'esperienza nelle condizioni precedenti concentrando però la soluzione a freddo e a pressione ridotta allo scopo di evitare qualsiasi alterazione del composto ottenuto col riscaldamento. Anche in queste condizioni si ottenne un sale bianco che all'analisi risultò nitrato talloso puro.

Si pensò allora di prepararlo per doppia decomposizione partendo dal nitrito di Bario e dal solfato tallico a mezzo della reazione:



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica inorganica e di Chimica fisica del R. Istituto di Studi Superiori in Firenze, Giugno 1920.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 13 agosto 1920.

⁽³⁾ Abegg, *Handbuch d. Anorg. Ch.*, III, 1, 435 e seg.

⁽⁴⁾ Baubigny, *C. R.*, 113, 544.