

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 II del dott. WASHINGTON DEL REGNO, presentata dal Corrispondente M. CANTONE (2).

Nella Nota prima ho indicato i risultati ottenuti per i ricuocimenti a temperature diverse di fili crudi sottoposti ad unico ricuocimento; in questa Nota sono invece indicati i risultati di numerose esperienze eseguite allo scopo di assodare l'azione di successivi ricuocimenti sullo stesso filo.

Le esperienze sono state eseguite su fili di invar crudo riscaldandoli sempre alla stessa temperatura per la durata di un'ora e con intervalli di riposo fra due ricuocimenti di 23 ore. I ricuocimenti sono stati eseguiti con le intensità di corrente di 3 e 4 ampère, cioè a temperature alle quali corrispondono variazioni residue positive e negative. Per brevità si dà una sola tabella, la I, corrispondente al ricuocimento con l'intensità di

TABELLA I.  
*Invar crudo (36 % Ni).*

I ricuocimento Resistenza iniziale R = 3.3755		II ricuocimento Resistenza iniziale R = 3.3471		III ricuocimento Resistenza iniziale R = 3.3413		IV ricuocimento Resistenza iniziale R = 3.3380		V ricuocimento Resistenza iniziale R = 3.3371		VI ricuocimento Resistenza iniziale R = 3.3359	
Tempo di raffreddamento	$\Delta R$	Tempo di raffreddamento	$\Delta R$	Tempo di raffreddamento	$\Delta R$	Tempo di raffreddamento	$\Delta R$	Tempo di raffreddamento	$\Delta R$	Tempo di raffreddamento	$\Delta R$
0.30 <sup>h</sup>	-293	0.30 <sup>h</sup>	-59	0.30 <sup>h</sup>	-36	0.30 <sup>h</sup>	-14	0.30 <sup>h</sup>	-21	0.30 <sup>h</sup>	-16
1.0	-289	1.0	-62	1.0	-35	1.0	-8	1.0	-17	1.0	-14
1.30	-284	1.30	-60	1.30	-30	1.30	-10	1.33	-14	1.30	—
2.0	-286	2.0	-58	2.0	-34	2.0	-8	2.0	-12	2.0	-11
3.0	-287	3.30	-62	3.0	-41	3.0	-4	3.30	-15	3.0	-11
4.0	-285	4.0	-62	4.0	-44	4.0	-6	4.0	-15	4.0	-11
5.0	-286	5.0	-61	5.0	-45	5.0	-9	5.0	-17	5.0	-14
6.0	-293	6.0	-60	6.0	-48	6.0	-5	6.0	-17	6.0	-10
23.0	-284	23.0	-58	23.0	-33	23.0	-9	23.0	-12	45.0	-22

corrente di 4 ampère; per l'altro caso i risultati sono, a parte il segno, analoghi a quelli indicati. Da essi si rileva che la variazione residua assai

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

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

forte per il primo ricuocimento, si riduce ad  $\frac{1}{5}$  di questo valore dopo il secondo ricuocimento fino a diventare assai piccola dopo il sesto ricuocimento (del 0,05 % in confronto al 0,85 %): il segno della variazione residua è sempre negativo, come sempre positivo è per i ricuocimenti con l'intensità di corrente di 3 ampère. Comportamento analogo si ha nel caso di soste più lunghe.

La tabella II si riferisce invece al caso di un ricuocimento ciclico alle stesse due temperature sempre per la durata di un'ora e con intervallo

TABELLA II.

I ricuocimento 3 Ampère Resistenza iniziale R = 3.3775		II ricuocimento 4 Ampère Resistenza iniziale R = 3.3971		III ricuocimento 3 Ampère Resistenza iniziale R = 3.3591		IV ricuocimento 4 Ampère Resistenza iniziale R = 3.3577	
Tempo di raffreddamento	$\Delta R$ ohm $\times 10^{-4}$	Tempo di raffreddamento	$\Delta R$ ohm $\times 10^{-4}$	Tempo di raffreddamento	$\Delta R$ ohm $\times 10^{-4}$	Tempo di raffreddamento	$\Delta R$ ohm $\times 10^{-4}$
10'	+ 130	10	- 430	10'	- 2	10'	- 61
20	+ 178	20	- 414	20	+ 7	20	- 47
30	+ 183	30	- 408	30	+ 8	30	- 42
45	+ 176	45	- 406	45	+ 9	45	- 41
60	+ 188	60	- 403	65	+ 10	60	- 41
98	+ 192	90	- 398	125	+ 8	90	- 36
120	+ 192	120	- 395	185	+ 9	120	- 38
157	+ 194	150	- 394	..	..	180	- 39
180	+ 193	180	- 394	..	..	..	..

assai lungo tra due ricuocimenti. Il secondo ricuocimento produce l'inversione del segno della variazione residua e ciò malgrado non si abbia più da fare con filo vergine: gli ulteriori ricuocimenti danno variazioni residue molto più piccole, ma sempre positive per l'intensità di corrente di 3 amp. e negative per quella di 4 amp.

Le azioni, cioè di tempera e di raddolcimento, caratteristiche delle due temperature di ricuocimento, seguitano ad aver luogo ma con valori assai ridotti.

Se si operano poi su di uno stesso filo ricuocimenti successivi con intensità sempre crescente limitando al minimo il tempo di riposo fra due ricuocimenti (mezz'ora) e riducendo di molto il tempo di passaggio della corrente (dieci minuti), si hanno i risultati indicati nella fig. I b (vedi nota I) che mostrano delle variazioni residue più piccole in confronto a quelle ottenute per i ricuocimenti lunghi su fili vergini; ma il fenomeno per ciò che riguarda l'inversione del segno della variazione residua rimane anche in questo caso del tutto analogo a quello precedentemente indicato.

Riassumendo:

1) Esiste per tutte le leghe studiate una variazione residua della resistenza elettrica col ritorno alla temperatura ambiente: tale variazione è nel senso di un aumento o di una diminuzione della resistenza primitiva a seconda della temperatura raggiunta nel ricuocimento. Tanto per l'invar quanto per la platinite si ha, col crescere della temperatura di ricuocimento, un'inversione del segno della variazione che sembra sia in relazione col passaggio pel punto di trasformazione di queste leghe.

2) I ricuocimenti successivi, sempre alla stessa temperatura, producono nell'invar variazioni residue sempre dello stesso segno ma assai più piccole di quelle prodotte dal primo ricuocimento.

3) il valore della resistenza elettrica dopo il ricuocimento subisce per tutte le leghe delle variazioni nel tempo piccolissime ed assai lente.

Ringrazio vivamente il prof. Cantone per gli aiuti fornitimi nel corso di queste ricerche.

Chimica. — *Sistemi doppio-ternarii con lacuna di miscibilità allo stato liquido ed allo stato solido* <sup>(1)</sup>. Nota II di C. MAZZETTI, presentata dal Socio E. PATERNÒ <sup>(2)</sup>.

Se in un sistema doppio-ternario sono tre i sistemi binarii che presentano lacuna di miscibilità liquida e solida ed eutettico <sup>(3)</sup>, compariranno nel sistema due lacune composte che presenteranno due triangoli singolari: uno di tre liquidi ed uno di tre solidi.

In questo caso le superficie di inizio e di fine di solidificazione assumeranno l'aspetto indicato nelle fig. 1 e 2.

Il ramo di lacuna liquida  $ab\ \alpha\beta$  (fig. 1) scende coll'abbassarsi della temperatura da  $ab$  verso  $\alpha\beta$ . Esso è descritto dagli estremi dei lati di liquido dei triangoli due liquidi un solido i cui vertici di solido si trovano sulla linea univariante di solido  $vw$  (fig. 2). Il ramo  $df\ \alpha\gamma$  scende anche esso da  $df$  verso  $\alpha\gamma$  ed i solidi corrispondenti ai suoi punti coniugati descriveranno il ramo della univariante di solido  $zw$ . Il ramo della lacuna  $ce\ \beta\gamma$  non scende invece continuamente da  $ce$  fino a  $\beta\gamma$ , ma presenta un minimo in corrispondenza della retta di coniugazione che unisce i due punti  $tt_1$  in cui la univariante di liquido interessa la lacuna stessa. I vertici di solido dei triangoli due liquidi-un solido che appartengono a questa lacuna si troveranno sulla linea univariante di solido  $us_1\ sw$ . Siccome quest'ultima

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 9 agosto 1920.

<sup>(3)</sup> Vedi questi Rendiconti pag. 150.

linea interessa la lacuna solida nella falda  $gh\delta\epsilon$  avremo che in corrispondenza del minimo presentato dalla lacuna liquida, il triangolo due liquidi-un solido si trasformerà in un quadrilatero due solidi-due liquidi che darà le composizioni dei miscugli corrispondenti all'equilibrio invariante.

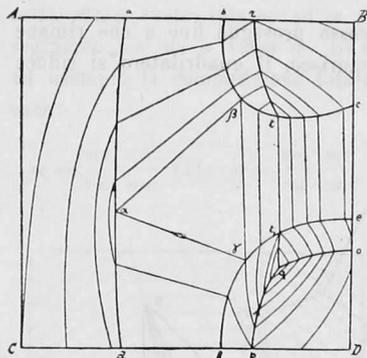


FIG. 1.

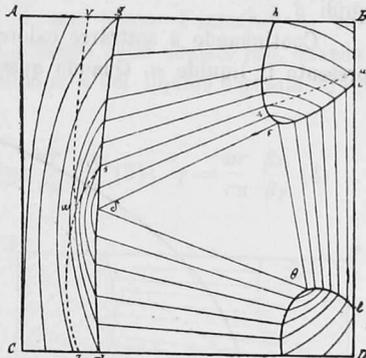
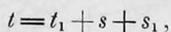


FIG. 2.

Se al sistema costituito di quattro fasi: liquido  $t$ , liquido  $t_1$ , solido  $s$  e solido  $s_1$ , si sottrae calore, la temperatura non si abbassa, ma si verifica la reazione:



cioè una delle due fasi liquide ( $t$ ) scompare trasformandosi nell'altra ( $t_1$ ) e generando due solidi  $s$  ed  $s_1$ .

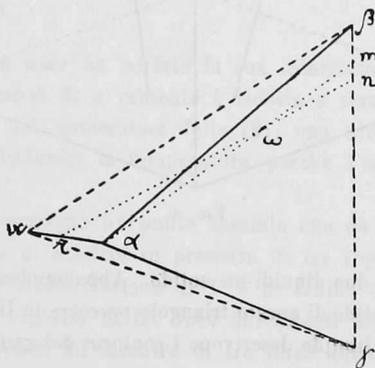


FIG. 3.

I triangoli di tre fasi due liquidi-un solido appartenenti ai due rami di lacuna  $ab\alpha\beta$  e  $df\alpha\gamma$  vengono ad un certo momento a coincidere per un lato solido-liquido formando un quadrilatero di tre liquidi ed un solido di cui nella fig. 1 compaiono i due lati  $\alpha\beta$  ed  $\alpha\gamma$  e nella fig. 2 il vertice  $w$  di solido. A questo quadrilatero (fig. 3) corrispondono stati di equilibrio invariante.

Se al sistema così costituito si sottrae calore, la temperatura non si abbassa, ma il liquido (che corrisponde all'estremo di liquido della corrispondenza liquido-solido per cui i due triangoli sono andati a coincidere per costituire il quadrilatero) genera il solido  $w$  mentre si sdoppia nei due liquidi  $\beta$  e  $\gamma$ .

Continuando a sottrarre calore il processo prosegue fino a che rimane presente il liquido  $\alpha$ . Quando questo si esaurisce, il quadrilatero si riduce

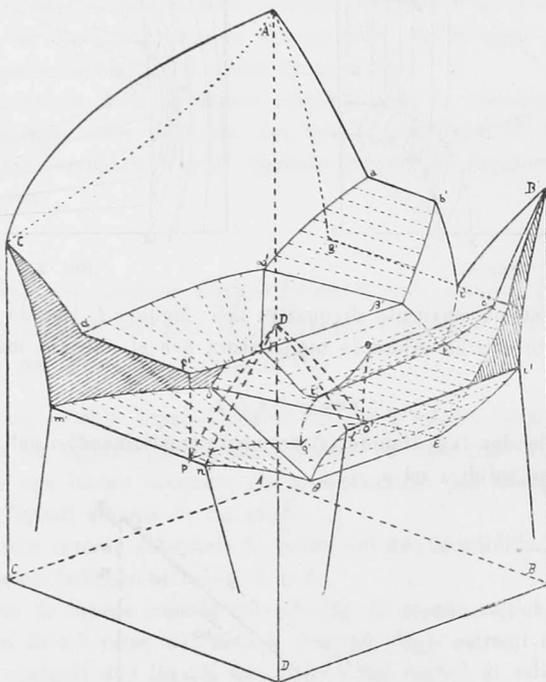


FIG. 4.

ad un solo triangolo due liquidi-un solido. Abbassandosi ancora la temperatura, il vertice di solido di questo triangolo percorre la linea univariante  $w s$  mentre gli estremi di liquido descrivono i contorni del ramo di lacuna  $\beta \gamma \iota \iota_1$  fino al minimo.

I rapporti fra le quantità delle fasi in equilibrio negli stadi successivi di questo passaggio si possono ricavare dalla fig. 3, la quale permette appunto di stabilire in ogni istante le quantità relative delle quattro fasi in presenza.

$\omega$  rappresenti la composizione globale della parte liquida e  $w$  la composizione del solido in equilibrio. Se 1 è la quantità totale del liquido di

partenza, le quantità di liquido  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  di cui esso risulta, saranno:

$$\alpha = \frac{\omega m}{\alpha m} ; \quad \beta = \frac{\omega \alpha \gamma m}{\alpha m \beta \gamma} ; \quad \gamma = \frac{\omega \alpha \beta m}{\alpha m \beta \gamma}$$

Togliendo calore  $\omega$  va solidificando, e siccome si forma il solido  $w$ , la retta  $m\omega\alpha$  ruota intorno ad  $\omega$  portando il suo punto d'intersezione col segmento  $\alpha w$  da  $\alpha$  verso  $w$ . Le quantità presenti delle quattro fasi, quando ad esempio la composizione totale del solido  $w$  e del liquido è giunta in  $r$ , sono:

$$w = \frac{\omega n}{rn} \frac{r\alpha}{w\alpha} \quad (1); \quad \alpha = \frac{\omega n}{rn} \frac{wr}{w\alpha} \quad (2); \quad \beta = \frac{\omega r}{rn} \frac{\gamma n}{\beta \gamma} \quad (3); \quad \gamma = \frac{\omega r}{rn} \frac{\beta n}{\beta \gamma} \quad (4).$$

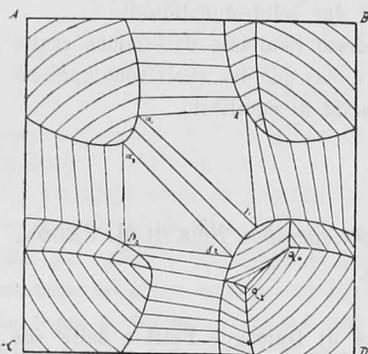


FIG. 5.

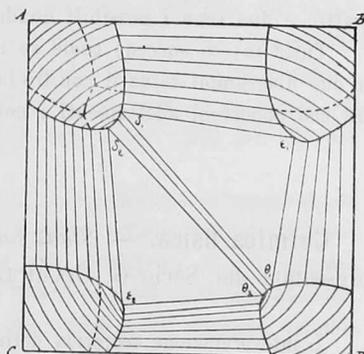


FIG. 6.

Quando la retta  $n\omega r$  ha portato la sua intersezione col segmento  $\alpha w$  in  $w$ , allora la quantità di  $\alpha$  presente è ridotta a zero perchè è diventato zero il fattore  $w r$  del numeratore della (2); una ulteriore sottrazione di calore farà allora diminuire la temperatura perchè l'equilibrio è diventato univariante.

Il punto  $w$  rappresenta un punto speciale che dà la composizione dell'unico solido capace di esistere in presenza di tre liquidi, e, come i punti eutettici e quelli di trasformazione di 1° e 2° ordine delle superfici di fusione risultano dall'incontro di tre linee univarianti di liquido, così la posizione di  $w$  corrisponde all'incontro di tre linee univarianti di solido.

Le superficie di liquido si raccordano alle falde di lacuna: quella proveniente da AC presentando un minimo di temperatura nel punto  $\alpha$ , e quella proveniente da B presentando un minimo nel punto  $t$  ed una ripiegatura in corrispondenza alla univariante  $rt$ . Nel campo D e f esistono tre falde di liquido che si incontrano due a due lungo le linee univarianti  $oq$ ,  $t_1q$ ,  $pq$  e che concorrono scendendo nel punto eutettico  $q$ .

Il punto  $q$  rappresenta l'ultimo liquido che potrà esistere e che sarà in equilibrio con i tre solidi  $\gamma$ ,  $\varepsilon$ ,  $\theta$ . Esso sarà interno al triangolo che ha per vertici questi tre solidi al quale si raccordano i tre rami di lacuna solida che insieme alle superficie  $A C g m$ ,  $B h i \varepsilon$ ,  $D l n \theta$  costituiscono la superficie di cristallizzazione (fig. 4).

Dal diagramma nello spazio si vedono i decorsi schematici delle diverse superficie di solido, di liquido e di lacuna.

\* \* \*

Se le lacune di miscibilità sono in numero di quattro, le figure 1 e 2 si modificano come è indicato nelle figure 5 e 6. I triangoli di tre fasi dello stesso nome in equilibrio con una di nome diverso sono in questo caso quattro e due sono i possibili quadrilateri due solidi-due liquidi.

Tutto invero succede come se il quadrato risultasse dall'unione esatta di due diagrammi ternarii con tre lacune, a ciascuno dei quali sono applicabili con opportuni adattamenti i noti principi di equilibrio.

Chimica-fisica. — *Studi sui calori specifici*. Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (1).

L'interpretazione teoretica della legge di Dulong e Petit e delle sue numerose eccezioni è stata ed è tuttora oggetto d'intensa attenzione per parte dei ricercatori. La classica teoria cinetica di Maxwell e Boltzmann non poteva più bastare senza il sussidio di ulteriori ipotesi e senza modificazioni, specialmente da quando vennero constatate le grandi variazioni (diminuzioni) del calore specifico alle basse temperature.

Con l'applicazione dell'ipotesi dei *quanti* Einstein diede allora una formula che esprimeva il concetto che gli atomi potessero assumere successivamente col crescere della temperatura, quantità di energia che sarebbero multipli interi di una quantità fissa. Le esperienze di Nernst e collaboratori hanno poi dimostrato che la formula di Einstein non corrisponde in molti casi ai dati sperimentali; in seguito a questo fatto Nernst e Lindemann modificarono l'equazione di Einstein pure conservandone la forma. Ma le successive verifiche sperimentali non sono state favorevoli neppure a quest'ultima formula (2), che del resto non era che empirica.

(1) Pervenuta all'Accademia il 21 settembre 1920.

(2) Vedi ad es. Narbutt, *Z. f. Elektrochemie*, 1919, nn. 5-6. Gli stessi Nernst e Lindemann hanno adottato la formula di Debye: vedi ad es. *Sitzungsberichte Preuss. Akad.* 1912, 1160.