

20
RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. VI, serie 6^a, 2° sem., fasc. 10-11 — Roma, novembre-dicembre, 1927.

ANALISI COI RAGGI X E STRUTTURA CRI- STALLINA DELLE LEGHE CADMIO-ARGENTO

NOTA

DI

G. NATTA e M. FRERI



ROMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

1927

Chimica-fisica. — *Analisi coi raggi X e struttura cristallina delle leghe cadmio-argento. Nota I* di G. NATTA e M. FRERI, presentata ⁽¹⁾ dal Socio G. BRUNI ⁽²⁾.

Tra i sistemi binari a componenti metallici, quello cadmio-argento è da ritenersi come uno dei più interessanti per i numerosi composti che presenta e per la larga estensione e varietà di soluzioni solide. La spiccata analogia di questo sistema con quello rame-zinco, che deve attribuirsi alla posizione omologa che hanno le due coppie di elementi nel sistema periodico, e le polemiche che hanno suscitato i numerosi lavori, non sempre concordi, sopra la costituzione degli ottoni, ancor ora discussa, ci hanno indotto a riprendere con nuovi mezzi di indagine l'esame delle leghe cadmio-argento.

Sebbene tali leghe siano state già esaminate da vari sperimentatori, rimangono ancora delle incertezze sulla loro costituzione, specialmente riguardo alla esistenza ed alla formula da attribuirsi a certi composti. Le discordanze tra le diverse interpretazioni, date a questo sistema, dimostrano che i vecchi metodi impiegati per lo studio delle leghe appaiono, in molti casi, inadeguati per stabilire la natura chimica delle fasi metalliche.

Noi abbiamo ora applicato, per lo studio delle leghe cadmio-argento, i metodi dell'analisi röntgenografica, i quali, dall'esame degli spettri di diffrazione, ci permisero non solo di accertare l'esistenza delle soluzioni solide e dei diversi composti presenti, ma anche di determinare per ciascuno di essi la forma cristallina, la struttura intima, la natura chimica, la distribuzione degli atomi componenti nella cella elementare, e le dimensioni di questa.

L'apparecchiatura da noi usata per l'analisi coi raggi X della struttura cristallina e in particolare delle leghe è stata descritta in precedenti pubblicazioni ⁽³⁾.

(1) Nella seduta del 6 novembre 1927.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico di Milano.

(3) G. NATTA, *Struttura delle leghe cadmio-magnesio*, R. Istituto Lombardo Scienze e lettere. Premio «Fondazione Cagnola», 1925.

Si osserva che il lato della cella elementare varia linearmente con la composizione aumentando dal valore di 4.07 \AA che ha per l'argento puro sino a 4.14 \AA per la lega al 31 % atomico di cadmio (composizione prossima al limite della curva del solido). Il valore di a non aumenta più proporzionalmente per un ulteriore aumento del cadmio sino al 44 % atomico, valore limite della curva delle temperature di inizio della solidificazione, dimostrando quindi, come anche si dedurrebbe dal diagramma termico, che la lega di tale composizione segrega durante la solidificazione dei cristalli di composizione limite vicina al 35 %. Sino a questo limite è seguita rigorosamente la legge di Vegard di proporzionalità tra composizione e dimensione della cella. Essendo per la lega al 31 % atomico di cadmio, $71.4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ il

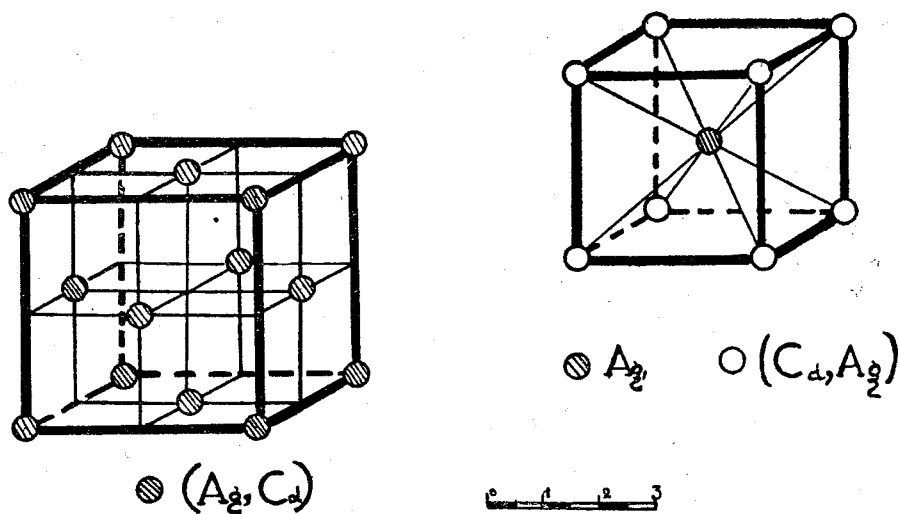


Fig. 1.

Fig. 2.

volume della cella elementare, ed essendo il peso medio degli atomi costituenti 431.9×1.66 (dove 1.66 è il peso dell'atomo di numero atomico 1) si calcola per la densità 10.48.

2. Fase β . *Composto AgCd e soluzioni solide di Cd nello stesso.* — Mentre la lega al 45 % di cadmio fornisce un fotogramma come quello dell'argento, la lega al 48 % dà dei fotogrammi di aspetto completamente diverso. Fotogrammi analoghi, con le linee soltanto leggermente avvicinate alla macchia primaria, forniscono pure i fotogrammi al 50 % (49.0 at.) e al 52 % (51.0 at.) di cadmio. Le poche linee presenti si ordinano facilmente per un reticolo cubico corpo centrato, tipo cloruro di cesio (fig. 2) e le intensità calcolate accordano bene con le intensità sperimentali.

Il lato della cella risulta per la lega al 48 % di cadmio (47.0 at.) 3.32 \AA , per quella al 52 % (51.0 at.) 3.34 \AA , (valori corretti) i volumi risultano rispettivamente 36.62 e 37.25 \AA^3 , e le densità 9.97 e 9.82. Le

celle elementari contengono una molecola AgCd ed il reticolo permette la sostituzione di atomi di cadmio con quelli di argento. Data la vicinanza nel peso atomico dei due metalli è impossibile, in base all'esame delle intensità, stabilire se la fase β ha la costituzione definita dalle seguenti coordinate degli atomi:

$$\begin{aligned} & \text{Cd} = 0,0,0 \quad ; \quad (\text{Ag}, \text{Cd}) = 1/2, 1/2, 1/2 \quad (\text{I}) \\ \text{oppure} \quad & (\text{Ag}, \text{Cd}) = 0,0,0 \quad ; \quad (\text{Ag}, \text{Cd}) = 1/2, 1/2, 1/2 \quad (\text{II}) \end{aligned}$$

ossia se tutte le posizioni degli atomi nel reticolo sono o non sono strutturalmente equivalenti.

Il valore calcolato per la densità del composto AgCd (9.93) è solo leggermente superiore a quella determinata da noi sperimentalmente (9.770).

TABELLA II. - Fase β (comp. AgCd - modif. cubica).

$\theta/2$	d	h k l	a	I oss.	NS ²
20.80	2.1703	101	3.078	f	261
28.75	1.6022	002	3.245	m	55
36.95	1.4562	β 121		d	
35.50	1.3270	121	3.253	ff	444
41.75	1.1570	220	3.276	f	130
45.95	1.0722	β 222		dd	
47.95	1.0378	103	3.281	ff	261
54.35	0.9483	222	3.286	m	73
61.00	0.8811	132	3.298	ff	444

3. Fase β' . — Già in base all'analisi termica Petrenko e Fedorow avevano osservato che il composto AgCd subisce a 460° una trasformazione, che è stata interpretata come una decomposizione della lega β instabile nelle fasi vicine α e γ .

Noi abbiamo esaminato dopo una lunga ricottura a temperatura leggermente inferiore a quella di trasformazione e dopo successiva tempera (per evitare la ulteriore trasformazione a 200°) tali leghe col metodo delle polveri. I fotogrammi della lega temprata sono completamente diversi da quelli della lega ricotta e le linee di quest'ultima non coincidono con quelle di nessuna altra fase del sistema. L'interpretazione di P. e F. appare perciò errata.

Viene invece dimostrato esistere una trasformazione polimorfica, perchè tutte le linee dei fotogrammi si ordinano bene per un reticolo esagonale o romboedrico con un rapporto assiale 1.62. Il lato della cella risulta $a = 3.01$ (valore corretto). La cella elementare contiene una molecola AgCd e si calcola per la densità 9.57.

TABELLA III. — Composto AgCd (modif. esagonale).

$\theta/2$	d	h k l	a	I oss.	NS ²
20.25	2.2267	101	2.920	mf	41
22.00	2.0571	102	3.015	d	18
31.40	1.4790	110	2.958	mf	36
34.75	1.3520	103	2.951	f	41
37.60	1.2631	112	2.968	f	36
38.50	1.2379	201	2.958	f	41
39.85	1.2026	004	2.971	dd	10
42.80	1.1341	202	2.990	d	18
50.00	1.0060	203	2.980	f	41
52.00	0.9779	120	2.990	d	18
53.60	0.9577	121	2.991	ff	82
55.40	0.9358	114	2.980	f	72
58.50	0.9038	122	2.980	ff	36 +
		105			41
59.95	0.8890	204	3.008	d	18
62.10	0.8740	300	3.018	d	18
67.10	0.8365	123	2.990	f	41

Il calcolo delle intensità fu eseguito per varie supposizioni.

Ottimo accordo tra le intensità calcolate e quelle osservate si ha per la seguente struttura (fig. 3):

$$\text{Ag} = 0.0.0$$

$$\text{Cd} = 1/3, 2/3, 1/2.$$

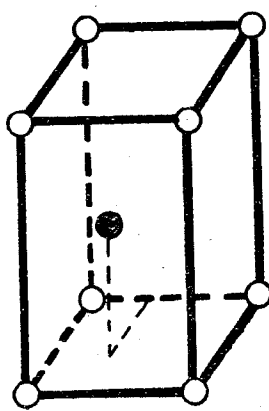


Fig. 3.

I valori calcolati per NS^2 dove S è il fattore di struttura ed N è il numero dei piani cooperanti ad ogni singola riflessione, accordano in modo perfetto con le intensità osservate (v. Tab. III).

Anche la modificazione esagonale del composto AgCd sembra sia capace di tenere disciolta allo stato solido una ulteriore quantità di cadmio ma tale supposizione non è confermata da una sensibile deformazione nelle dimensioni della cella elementare.

I fotogrammi delle leghe ricotte a 400° di composizione compresa tra il 48 e il 55 % di cadmio (47.0 % e 53.9 % atomici) sono tutti dello stesso tipo senza sovrapposizione sensibile di linee dovute ad altre strutture, a differenza della lega al 55 % temprata che appare costituita da una miscela delle fasi β e γ .

In una prossima Nota riferiremo i risultati ottenuti dall'esame röntgenografico delle altre fasi del sistema.

Chimica-fisica. — *Analisi coi raggi X e struttura cristallina delle leghe cadmio-argento. Nota II* ⁽¹⁾ di G. NATTA e M. FRERI, presentata ⁽²⁾ dal Socio G. BRUNI.

Nella prima Nota su questo argomento avevamo comunicato i risultati dell'analisi coi raggi X delle fasi α e β e della fase β' che si ottiene dalla β per ricottura sotto i 480°. Descriviamo ora i risultati ottenuti nell'esame della rimanente parte del sistema.

Fase β' . — Già dall'analisi termica Petrenko e Fedorow ⁽³⁾ avevano osservato che la fase β subisce per raffreddamento lento sotto i 200° una seconda trasformazione, di cui però non avevano potuto accertare la natura. Noi abbiamo esaminato con il metodo di Debye un gran numero di leghe ricotte lungamente a 180°.

Per la lega al 48 % di cadmio (47.0 % atomico) si è osservato dopo ricottura un notevole cambiamento nell'aspetto dei fotogrammi. Le nume-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico di Milano.

(2) Nella seduta del 20 novembre 1927.

(3) « Zeitschr. anorg. Chem. », 70 161 (1911).

rose linee presenti, non ordinabili per un sol tipo di struttura, si possono dividere in due classi (v. tab. IV). Alcune coincidono con le linee più intense presenti nei fotogrammi delle soluzioni solide limiti, tipo argento, le altre coincidono con quelle più intense della fase γ . Viene così dimostrato che nella ricottura sotto i 200° la fase β' si scinde in una miscela di cristalli delle fasi α e γ . Tale fenomeno non è stato osservato in nessuna lega contenente più del 50% di cadmio. Si dedurrebbe da ciò che la trasformazione a 200° avviene soltanto per le soluzioni solide di argento nel composto AgCd, ma non per quelle di cadmio nello stesso, nè per le leghe a percentuale di cadmio ancora maggiore.

TABELLA IV.

47.0% atomico di Cd					Linee corrisp della fase γ	
$\theta/2$	I	Struttura tipo Ag		I per l' Ag	$\theta/2$	I
		h k l	a			
19.10	m	111	4.081	ff	—	—
19.75	m	—	—	—	22.00	f
22.20	md	002	4.079	mf	—	—
28.15	d	—	—	—	28.50	m
32.03	f	220	4.108	f	—	—
34.05	dd	—	—	—	34.00	dd
35.05	f	—	—	—	35.45	ff
38.15	ff	113	4.141	ff	—	—
40.15	m	222	4.146	md	—	—
41.45	mf	—	—	—	41.80	mf
47.50	mf	—	—	—	47.70	mf
53.90	ff	331	4.154	ff	—	—
55.95	ff	240	4.159	ff	56.50	d
60.25	f	—	—	—	60.60	f

Fase γ . — Fotogrammi simili tra loro e diversi da quelli delle altre fasi sinora studiate presentano le leghe dal 55% (54.0% at.) al 65% (64.1% at.) di cadmio. Solo alcune linee dei fotogrammi, le più intense, si presentano in posizione molto vicina a quella delle linee della fase β e si possono ordinare per una struttura cubica, corpo centrato. Molte linee si potrebbero pure ordinare per una struttura cubica di lato $a = 4.60 \text{ \AA}$, con una cella elementare contenente una molecola Ag_2Cd_3 . Da un esame più

attento si rivelano però delle anomalie di intensità, inspiegabili con le precedenti supposizioni, e numerose linee deboli, che non si possono ordinare per una struttura cubica se non assumendo una cella elementare di dimensioni molto grandi. La posizione delle linee fa, ciò non di meno, ritenere come indubbia una simmetria dei cristalli cubica o strettamente pseudo-cubica.

Non avendo potuto applicare il metodo di Laue o quello del cristallo rotante, molto più sensibili di quello delle polveri, perchè non abbiamo potuto isolare dei cristalli singoli, indeformati, avremmo incontrato difficoltà non lievi per giungere ad una struttura probabile per la fase γ , se non ci avesse indirizzato l'analogia profonda che abbiamo riscontrato tra tutte le fasi corrispondenti dei due sistemi Cd-Ag e Cu-Zn. Westgren e Phragmén⁽¹⁾, in base all'esame dei fotogrammi di Laue descrissero, per la fase γ degli ottoni, una struttura molto complessa con una cella elementare cubica, contenente 52 atomi. Per poter rendere confrontabili i fotogrammi delle polveri della lega cadmio-argento con quelli ottenuti da Westgren e Phragmén per gli ottoni, abbiamo moltiplicato i seni degli angoli di riflessione, indicati da detti autori, per il rapporto:

$$\frac{\varphi \text{ Ag} + \varphi \text{ Cd}}{\varphi \text{ Cu} + \varphi \text{ Zn}} \times \frac{\lambda \text{ Fe}}{\lambda \text{ Cu}} = \frac{(1.44 + 1.49) 1.93}{(1.27 + 1.33) 1.54} = 0.707$$

per tener conto delle diverse costanti reticolari, dovute al diverso diametro degli atomi componenti, e delle diverse lunghezze d'onda usate per i fotogrammi.

Nella tabella V sono appunto paragonati i $\sin \Theta/2$, dati da Westgren e Phragmén per la fase γ degli ottoni e moltiplicati per il fattore 0.707, con i $\sin \Theta/2$, osservati da noi sperimentalmente per la fase γ delle leghe Cd-Ag.

L'accordo perfetto dimostra la profonda analogia strutturale tra le fasi γ dei due sistemi. Anche le numerose linee, presenti nei nostri fotogrammi, e non negli ottoni perchè dovute a facce ad indici molto alti, furono tutte facilmente ordinate per la stessa ipotesi di struttura data da Westgren e Phragmén.

Si calcola così per la fase γ delle leghe Cd-Ag una cella elementare cubica di lato $a = 9.99 \text{ \AA}$, contenente 52 atomi. La densità calcolata per la lega al 65% (64.1 at.) di cadmio risulta 9.59.

Se si volesse dare una formula al composto chimico ipotetico, che costituisce la fase γ , si dovrebbe ritenere che la cella elementare contenga quattro molecole Ag_5Cd_8 .

Dallo spostamento delle linee con la composizione risulta che la fase γ è costituita da una serie continua di soluzioni solide. Invece di indicare l'esi-

(1) « Philosophical Mag. » (1925). Vol. I, 311.

TABELLA V.

Fase γ Cd-Ag			h k l	Fase γ Cu-Zn	
sen $\theta/2$	a	I oss.		sen $\theta/2 \cdot 0.707$	I oss.
0.333	9.80	f	(411), (330)	0.331	f
—	—	—	(420)	0.338	dd
0.358	—	d	(332)	0.363	m
—	—	—	(422)	0.389	d
—	—	—	(510)	0.393	d
—	—	—	(422), (600) K β	0.421	d
0.467	9.87	m	(422), (600)	0.463	f
—	—	—	(532), (611)	0.475	d
—	—	—	(444) K β	0.486	dd
0.515	—	dd	(633), (721) K β	0.515	d
0.525	9.92	dd	(631)	0.522	d
0.534	9.92	d	(444)	0.534	m
0.550	9.88	dd	(550)	0.546	d
0.570	9.92	ff	(633), (721)	0.571	f
—	—	—	(642)	0.578	dd
—	—	—	(822), (660) K β	0.594	dd
0.614	9.89	mf	(651), (732)	0.608	d
0.629	9.94	f	(544)?, (741), (811)?	0.627	f
—	—	—	(644)?, (820)	0.637	d
—	—	—	(653)	0.645	dd
0.658	9.94	m	(822), (660)	0.655	f
—	—	—	(750), (831)	0.664	d
0.675	9.94	m	(662)	0.673	d
—	—	—	(752)	0.682	d
0.734	9.96	md	(745), (851), (903)	—	—
0.745	9.98	md	(923)	—	—
0.766	9.98	f	(770), (853), (941)	—	—
0.780	9.97	d	(861), (942), (10.0.1)	—	—
0.788	9.96	d	(862), (10.0.2)	—	—
0.803	9.98	d	(666), (10.2.2)	—	—
0.811	9.97	d	(756), (952), (10.1.3)	—	—
0.824	9.98	f	(774), (871)	—	—
0.867	9.98	f	(963), (10.1.5), (10.3.4)	—	—
0.886	9.99	d	(882), (10.4.4)	—	—
0.894	9.98	d	(776), (972), (10.5.2)	—	—

stenza di un composto chimico Ag_5Cd_8 , per il quale non si può supporre nessuna ragione chimica di esistenza, noi preferiamo immaginare che le soluzioni solide della fase γ siano rappresentate da una formula non chimica ma geometrica, che permetta di ottenere fasi omogenee di composizione variabile mediante l'associazione di un certo numero di atomi di argento con un numero da 1.2 a 1.9 volte maggiore di atomi di cadmio. Vogliamo dire che non sono delle leggi di affinità chimica, ma invece delle leggi meccaniche che portano, in molti sistemi metallici, a strutture geometriche, caratterizzate, come i composti chimici, da densità massime.

Nel nostro caso, partendo dal composto AgCd si osserva che questo non è capace di tenere disciolte allo stato solido che piccole percentuali di cadmio, perchè questo per il suo maggiore diametro atomico produrrebbe delle deformazioni interne troppo forti. Ma se non è possibile sostituire oltre un certo limite univocamente atomi di argento con atomi di cadmio, è invece geometricamente possibile, senza deformare troppo le dimensioni reticolari complessive, sostituire ad un numero n di atomi di argento un numero $n - 1$ di atomi di cadmio. La forma, probabilmente ellissoidica, degli atomi di cadmio permette che questa sostituzione avvenga preferibilmente tra atomi situati in uno stesso piano reticolare.

Se consideriamo un cubo nel composto AgCd avente un lato tre volte maggiore della cella elementare, veniamo a considerare $2 \times 3^3 = 54$ atomi. La sostituzione di altri atomi di argento con cadmio non è possibile oltre un certo limite. Le dimensioni atomiche del cadmio ci permettono però in alcuni dei piani reticolari paralleli alla (001), distanti tra di loro di $a/2$, di sostituire ai nove atomi di soluzione solida, otto atomi di cadmio. Compilando questa sostituzione in due piani, il cubo di lato $3a$ verrebbe a contenere 52 atomi invece di 54. Variando il lato del cubo da $3a = 9.96$ della fase β a 9.99 \AA , si ottiene la cella elementare della fase γ .

Fase δ e ϵ . — Le leghe dal 67% di cadmio sin oltre il 90%, presentano tutte fotogrammi di aspetto molto simile. Le linee si ordinano facilmente per una struttura molto semplice, esagonale compatta, con un rapporto assiale $c/a = 1.58$. Per la lega, ad es., al 75% di cadmio (74.26% at.) si calcola per la cella elementare un lato di 3.06 \AA . La cella contiene due atomi e si calcola per la densità 9.43. Gli angoli di riflessione, gli indici Bravais-Miller ed il valore calcolato per a secondo la nota formula:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta/2} \sqrt{1.333 (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2/a^2}}$$

sono riuniti nella tabella VI.

TABELLA VI. - Fase ε.

66.1 θ/2	69.2 θ/2	74.2 θ/2	79.3 θ/2	89.6 θ/2	h k l	74.2 % Cd		
						a	I oss.	nS ²
19.5	19.4	19.0	19.0	18.8	002	2.973	mf	18
20.2	20.1	19.9	19.9	19.6	101	2.981	f	41
26.4	26.3	26.1	26.0	25.7	102	3.001	m	18
31.0	30.9	30.6	30.5	30.0	110	3.020	f	36
35.0	34.9	34.6	34.5	34.1	103	3.014	f	41
37.5	37.4	37.0	36.9	36.4	112	3.028	ff	72
38.0	38.0	37.5	37.4	36.9	201	3.029	f	41
39.6	39.4	—	—	—	—	—	(dd)	—
40.5	40.3	40.0	40.0	39.7	004	3.039	d	18
41.5	41.4	—	—	—	—	—	(dd)	—
42.6	42.5	42.0	—	41.15	202	3.032	m	18
45.4	45.4	45.0	44.8	44.5	104	3.034	md	18
46.3	46.3	—	—	—	—	—	(dd)	—
49.8	49.6	49.0	49.0	48.7	203	3.046	mf	41
52.9	52.7	52.0	51.7	51.3	121	3.046	f	82
55.3	55.2	54.6	54.5	54.4	114	3.047	ff	72
—	57.2	56.5	—	56.4	122	3.051	d	18
59.0	58.9	58.4	58.4	58.2	105	3.047	f	41

Nei fotogrammi dal 67 % al 70 % (66.1 e 69.2 at.) si osservano oltre alle linee del fotogramma al 75 % di cadmio (at. 74.26 %) anche alcune altre linee debolissime non ordinabili. Leggere differenze si denotano pure nelle intensità relative. Attribuiamo queste anomalie ad una distribuzione regolare degli atomi delle soluzioni solide della fase δ, a maggior percentuale di Ag, che porta alla formazione di una cella elementare di dimensioni multiple di quelle osservate per la soluzione solida ideale.

Il lato della cella elementare varia regolarmente con la composizione da un minimo di 3.04 Å per la lega al 67 % (66.1 at.) sino ad un massimo di 3.09 Å per la lega al 90 % (89.63 at.) di cadmio.

Fase η. — La lega al 95 % di cadmio presenta un fotogramma quasi identico a quello del cadmio puro. Non si hanno deformazioni notevoli

nelle dimensioni della cella elementare, di lato 2.95 \AA , e del rapporto assiale, che si mantiene vicino a 1.89. Anche le intensità relative delle linee concordano con quelle del cadmio puro (vedi tab. VII).

TABELLA VII.

100 % Cd		95 % Cd				
$\theta/2$	I oss.	$\theta/2$	I oss.	d	h k l	a
33.9	mf	33.4	d	2.678	002	2.83
36.8	md	36.3	d	2.474	100	2.85
40.7	f	39.5	mf	2.281	101	2.89
43.8	dd	42.6	dd	2.122	—	—
50.0	m	49.6	md	1.337	102	2.88
56.8	dd	56.5	dd	1.628	—	—
63.8	f	63.0	mf	1.475	103	2.89
65.0	d	—	—	—	—	—
69.4	d	69.0	mf	1.360	004	2.88
74.3	f	73.1	f	1.294	112	2.93
76.2	dd	—	—	—	200	—
78.3	m	77	f	1.238	201	2.93
80.0	dd	79.0	dd	1.211	104	2.92
85.0	dd	83.6	d	1.153	202	2.93
95.7	mf	94.6	m	1.042	203	2.92
99.3	m	—	—	—	—	—
105.0	mf	100.0	m	1.006	114	2.93
108.0	dd	107.3	m	0.957	120	2.92
109.3	d	109.7	d	0.941	121	2.92
116.8	d	116.3	dd	0.906	122	2.93

Viene così dimostrato che la fase η ha la stessa struttura cristallina del cadmio e consiste di soluzioni solide di argento nel reticolo del cadmio.

Nessuna delle fasi del sistema, escluse la β e β' , lasciano osservare, dall'esame coi raggi X delle leghe ricotte, alcuna trasformazione.

In una prossima Nota discuteremo i risultati dell'analisi röntgenografica in relazione ai dati forniti dagli altri metodi di indagine e particolarmente dall'analisi termica.