

G. N A T T A

Analisi coi raggi X e struttura cristallina delle leghe
metalliche. Costituzione delle leghe cadmio-magnesio

:: LAVORO PREMIATO DALLA FONDAZIONE SCIENTIFICA
CAGNOLA DEL REGIO ISTITUTO LOMBARDO DI SCIENZE
E LETTERE. - PREMIO ORDINARIO 1925 :: :: :: ::

R O M A
TIPOGRAFIA EDITRICE ITALIA
Corso Umberto I, N. 20
1928

NAITA G. — Analisi coi raggi X e struttura cristallina delle leghe metalliche. Costituzione delle leghe cadmio-magnesio.

Anche nel campo delle leghe metalliche è di altissimo valore il contributo portato alla conoscenza della intima struttura cristallina dai metodi di analisi mediante i raggi X, sebbene questi siano stati solo da pochi anni introdotti nello studio delle leghe e per pochi sistemi siano stati applicati in modo accurato e completo.

Come è noto, tutti i cristalli, nel loro comportamento rispetto ai raggi X, presentano attraverso ai fenomeni di diffrazione un certo grado di simmetria, che in via di massima concorda od è poco superiore alla minima simmetria osservata a mezzo dei fenomeni ottici e fisici in genere. Oltre alla determinazione della simmetria e della forma cristallina, proprietà che per la maggior parte dei composti chimici intermetallici non è possibile determinare coi soliti mezzi cristallografici, l'analisi rontgenografica può fornire dati importantissimi, tanto nella determinazione delle grandezze atomiche, quanto nell'esame della disposizione degli atomi componenti nei reticoli dei composti. Come in diversi campi l'analisi coi raggi X ha potuto confermare l'esistenza di composti chimici o negarla e rivelare la ragione intima di certi fenomeni dipendenti dalla intima struttura cristallina, quale l'isomorfismo, così analoghi problemi possono venir affrontati nel campo delle leghe metalliche.

E' invero una proprietà generale della materia l'associazione delle molecole allo stato solido in cristalli e se questi non sono spesso riconoscibili con i mezzi ordinari, ciò è dovuto al fatto che le condizioni di formazione si sono opposte ad un lento e regolare sviluppo dei singoli germi cristallini. Non tutte le sostanze danno con facilità cristalli sufficientemente accresciuti da poter essere esaminati con gli ordinari mezzi della cristallografia e ciò in modo particolarmente raro avviene per le leghe che sono dotate di opacità tale da rendere estremamente difficile o impossibile il loro esame ottico, e che formano in generale durante la cristallizzazione degli aggregati nei quali i singoli cristalli sono strettamente compenetrati e difficilmente scindibili. Questa difficoltà supera l'analisi rontgenografica, colla quale si possono esaminare le più fini polveri cristalline o, il che equivale, aggregati di cristalli minutissimi e disordinatamente orientati.

Come coi raggi X è stato possibile determinare la struttura cristallina di molte sostanze finora ritenute amorfe per la finezza

dei loro granuli, così nel campo delle leghe, nell'esame di fotogrammi di eutectici finissimi e di certe miscele micrograficamente omogenee, risultarono perfettamente scindibili e calcolabili le linee dovute ai distinti fenomeni di diffrazione relativi ai diversi tipi di cristalli coesistenti.

Siccome ogni lega è caratterizzata dalla presenza di una o più fasi solide e siccome ciascuna fase è individuata da particolari tipi di cristalli, la conoscenza esatta della struttura cristallina di ogni singola fase rende possibile uno studio completo dell'intero sistema. L'analisi micrografica permette solo in modo superficiale ed incompleto tale identificazione, che invece l'analisi röntgenografica più frequentemente rende possibile e sicura, offrendo un efficace mezzo di controllo dei risultati ottenuti per altre vie.

Il semplice esame qualitativo della posizione e delle intensità relative delle linee o dei punti presenti in un fotogramma è sufficiente per lo più ad indicare una data fase ed a svelarne la presenza quando è mescolata ad un'altra fase diversa e conosciuta. Lo studio della sola posizione delle linee di un fotogramma conduce alla conoscenza dei simboli delle faccie che producono le singole riflessioni e quindi alla determinazione delle costanti cristallografiche dei cristalli esaminati; le intensità calcolate, per determinati tipi di struttura, in accordo con quelle sperimentali conducono inoltre alla determinazione della posizione degli atomi nella cella elementare, in accordo con la composizione chimica quantitativa.

Sinora per pochi composti intermetallici e per poche soluzioni solide è stata determinata la struttura atomica con esattezza; però per analogia con le soluzioni solide tra i comuni sali e con i composti chimici in genere, e in concordanza coi risultati ottenuti dall'esame coi raggi X delle leghe sinora esaminate (sebbene tali risultati non siano sempre in perfetto accordo con quelli precedentemente ottenuti con l'analisi termica), si possono ammettere, come base per l'esame dei fotogrammi ottenuti coi raggi X col metodo delle polveri le seguenti proposizioni:

1) *La lega è formata dalla miscela meccanica o eutectica di due fasi solide diverse.* — Si ritrovano nei fotogrammi separate ed in posizioni indipendenti dalla concentrazione le linee relative alle singole fasi.

Nel paragone delle riflessioni corrispondenti, dovute a due o più fasi coesistenti di simile struttura, si può ammettere che l'intensità delle riflessioni siano proporzionali, a parità delle altre condizioni, al peso molecolare ed alla concentrazione molecolare della relativa fase.

2) *La lega è formata da un composto intermetallico puro.* — Nel fotogramma ottenuto con il metodo delle polveri, si avrà un sistema di linee dipendenti unicamente dalla struttura cristallina del composto e del peso atomico degli atomi che lo compongono.

Non saranno presenti i sistemi di linee caratteristici per i singoli metalli componenti. In un sol caso speciale, e cioè quando il composto cristallizza nello stesso sistema e con una cella elementare di dimensioni analoghe o multiple di quelle di un metallo componente, si ha nel fotogramma, ottenuto con il metodo delle polveri, un sistema di linee simile a quello del metallo puro. Come vedremo meglio in seguito, in tale caso speciale il metodo di Debye, a meno che non si tenga conto con grande accuratezza delle intensità relative delle varie riflessioni, difficilmente può stabilire con certezza se si è in presenza di un composto e di una soluzione solida; solo il metodo di Laue può risolvere pienamente la questione e definire inoltre la vera dimensione della cella elementare.

Il composto intermetallico ha in generale una struttura cristallina sua propria, diversa da quella dei componenti ed una cella elementare che per lo più è di dimensioni maggiori. Qualche volta il composto appartiene alla stessa classe di simmetria di uno dei componenti ma spesso ha una simmetria inferiore. Si sono talvolta osservati nelle leghe di metalli, aventi ciascuno struttura semplicissima, dei composti con celle elementari grandissime, contenenti persino 50 ed anche più atomi. In questi casi è difficilissimo o per lo meno molto laborioso riuscire a determinare la posizione dei singoli atomi nella cella elementare.

3) *La lega è formata esclusivamente dalla soluzione solida di un metallo nell'altro.* — Si ha la sostituzione di atomi di un metallo ad alcuni dell'altro senza che il reticolo di questo venga sostanzialmente modificato.

Per lo più variano leggermente le dimensioni della cella elementare aumentando o diminuendo a seconda che l'atomo sostituito ha un diametro atomico maggiore o minore del metallo sostituito.

Nel fotogramma si hanno le linee del metallo che ha funzione di solvente spostate verso gli angoli di riflessione crescenti o decrescenti a seconda che la cella elementare del cristallo misto ha dimensioni minori o maggiori di quella del metallo solvente.

Quando due metalli, aventi diametro atomico non molto diverso tra di loro ed una cella elementare dello stesso tipo e di dimensioni simili, formano allo stato solido una serie ininterrotta di cristalli misti dall'uno all'altro senza nessun composto intermedio, si è in molti casi riscontrata una deformazione regolare del reticolo, che varia linearmente colla composizione e in modo continuo.

Questa relazione lineare tra composizione e dimensione della cella è indicata col nome di Legge di Vegard. Essa si verifica con buonissima approssimazione per le leghe sopra definite, ma pare che non si possa generalizzare ed applicare a tutti i casi di soluzioni solide.

Quando si ha invece una serie ininterrotta di cristalli misti senza composti intermetallici tra due metalli a e b , aventi diversa struttura, l'analisi coi raggi X ha mostrato che si ha sotto una certa percentuale x del metallo b il reticolo del metallo a , oltre una certa percentuale y dello stesso, il reticolo del metallo b . Per leghe aventi composizione intermedia fra x ed y si ha spesso la presenza contemporanea dei due reticoli. I due campi 0- x ed y -100 possono avere estensioni notevolmente diverse tra di loro e diverse nei vari casi, e nello stesso caso variare a seconda della temperatura. I due punti x ed y sono in generale distinti in leghe normalmente raffreddate, ma è probabile che per lunga ricottura presso il punto di fusione, l'intervallo x - y possa notevolmente diminuire ed in certi casi anche annullarsi.

Nel caso di solidificazione rapida e specialmente quando le curve dell'inizio e della fine della cristallizzazione sono notevolmente discoste, si avrà nel fotogramma la sovrapposizione delle riflessioni dovute ai singoli cristallini, e, se col variare della composizione variano notevolmente anche le dimensioni del reticolo, si avranno delle linee non nette ma più o meno sbandate che sono la somma di più linee leggermente spostate.

4) *Soluzione solida tra metallo e composto intermetallico.* — Anche in questo caso coll'esame röntgenografico si ritrovano normalmente le linee del composto, spostate dalla posizione che hanno per il composto puro, e più o meno sbandate a seconda delle condizioni di raffreddamento.

Non sempre però nelle leghe metalliche si ha la presenza di composti metallici puri o di soluzioni solide di composizione costante. Molto spesso si hanno miscele di un metallo o di un composto con soluzioni solide, o miscele di soluzioni solide di diverso tipo. In questi casi l'analisi coi raggi X risulta meno semplice ma sempre efficace, e nell'esame dei fotogrammi bisogna scindere le linee dovute a diverse fasi cristalline.

5) *Trasformazioni di fasi metalliche.* — Quando una fase per abbassamento di temperatura diventa instabile e si trasforma in altra fase stabile, tale modificazione è percepita dall'analisi rontgenografica con una variazione nella posizione e nel numero delle linee dei fotogrammi delle polveri.

Siccome il calore di trasformazione è in certi casi molto piccolo, non sempre coll'analisi termica è possibile percepirlo. Ciò specialmente si verifica quando la trasformazione avviene a temperatura bassa e quindi con piccola velocità, per cui lo sviluppo di calore che la accompagna è distribuito in un tempo molto lungo e diventa praticamente impercettibile.

Tali trasformazioni possono essere osservate anche con la micrografia e, quando sono causate da una scissione di cristalli misti

sono accompagnate da un'apparente omogenizzazione nell'aspetto delle sezioni. Questo si verifica anche allorchè si ha una scissione di un composto o di cristalli di miscela nei loro componenti. Siccome allo stato solido ed a bassa temperatura i nuovi cristalli formati non possono accrescersi risulteranno finissimi ed intimamente mescolati. Nessun indizio allora fornisce l'analisi micrografica per stabilire se il composto o i cristalli misti hanno subito una modificazione di fase, oppure se si sono scissi nei componenti puri o in cristalli di miscela di composizioni diverse. Questa questione può venire invece risolta efficacemente con l'analisi mediante i raggi X, osservando se dopo la trasformazione si hanno nel fotogramma delle nuove linee oppure quelle dei componenti puri o dei loro cristalli di miscela.

6) *Formula chimica del composto intermetallico.* — A questa importante ricerca non sempre i sistemi di analisi precedentemente impiegati sono sufficienti. E' facile determinarla quando il composto non forma cristalli misti o se tra questi si presenta con un massimo o con una netta discontinuità nella curva di solidificazione.

Quando invece il composto si presenta attraverso una serie continua di cristalli misti senza alterazione notevole della curva di solidificazione o con un incerto punto di transizione, detta determinazione col metodo termico è talvolta difficile. Lo dimostrano le diverse interpretazioni che sperimentatori diversi diedero in molti casi agli stessi sistemi.

D'altra parte il comune concetto di valenza scompare per i composti intermetallici e non può servire perciò come criterio fondamentale.

Coi metodi dei raggi X una volta che siano stabilite le dimensioni della cella elementare è possibile determinare il peso molecolare e quindi la formula del composto. Quello è eguale od è un sottomultiplo del prodotto del volume della cella per la densità diviso il peso dell'atomo di idrogeno.

E' necessario innanzitutto precisare esattamente cosa intendiamo per composto e per soluzione solida.

E' stato definito quale composto chimico ideale quello in cui tutti gli atomi che posseggono nel reticolo posizioni equivalenti, sono chimicamente identici. Invece fu definita quale soluzione solida quella in cui tutti gli atomi sono strutturalmente equivalenti ⁽¹⁾. La prima definizione appare esatta, non così la seconda, dalla quale risulterebbero in una soluzione solida ternaria due tipi di atomi sostituibili dal terzo. Però si può definire come soluzione solida ideale quella struttura nella quale tutte le posizioni del reticolo che sono occupate da un certo tipo di atomi possono essere occupate da atomi di natura diversa.

(¹) A. Westgren e G. Phragmén, *Philosophical Mag.*, 1, 313 (1925).

Solo in generale i metalli che hanno disposizioni e grandezze atomiche poco diverse appaiono nelle relative soluzioni solide seguire rigorosamente questa definizione, ed essi d'altra parte sono quelli che più facilmente si associano per dare larghe serie di cristalli misti, come analogamente avviene tra i composti non metallici, per quelli che hanno reticoli analoghi.

Sinora non è stato ancora sufficientemente chiarito se nelle soluzioni solide ordinarie la sostituzione degli atomi avvenga in generale in un modo regolare o no, cioè se nella cella elementare formata da un certo numero di atomi, questi possano venir sostituiti contemporaneamente ed irregolarmente da atomi diversi, oppure se la sostituzione avvenga esclusivamente per quegli atomi che occupano particolari posizioni nel reticolo.

Il Tammann ⁽²⁾ non solo sostiene la seconda ipotesi, ma ha cercato inoltre di dimostrare che le proprietà delle soluzioni solide variano non in modo continuo colla composizione, bensì subiscono degli sbalzi bruschi corrispondenti ai singoli multipli di una frazione della composizione: frazione che ha a suo denominatore il numero delle posizioni del reticolo sostituibili dagli atomi del soluto.

La dimostrazione sperimentale di questa teoria trovò molte difficoltà ed una larga schiera di oppositori: Il Tammann la dedusse in base a misure di corrodibilità su soluzioni solide. Però l'essere tale variazione graduale delle proprietà non sempre apprezzabili potrebbe dipendere dal fatto che nelle leghe raffreddate normalmente si è in presenza contemporanea di più cristalli di composizione diversa e presenti in quantità variabile a seconda della composizione della lega e della sua curva di raffreddamento.

Solo per un caso teorico di raffreddamento estremamente lento si potrebbero avere nella soluzione solida due tipi di cristalli misti tra i quali è compresa (riguardo alla composizione quantitativa) la lega studiata. Per una ricottura vicino al punto di fusione si dovrebbe in certi casi ottenere un'analogia omogenizzazione.

Le ipotesi del Tamman sono state molto discusse anche su basi röntgenografiche ⁽³⁾ e lavori recenti sembrano renderle improbabili come leggi generali.

È opinione del Westgren ⁽⁴⁾ che ha studiato varie leghe metalliche coi raggi X, che la sostituzione degli atomi avvenga in modo irregolare. In tal caso non si dovrebbero osservare delle differenze tra le intensità e il numero delle linee del fotogramma del metallo o composto puro e quelle dei fotogrammi delle solu-

⁽²⁾ *G. Tammann*, Lehrbuch der Metallographie, 3 Aufl., p. 832, Leipzig (1923); Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung, Leipzig (1919). ⁽³⁾ *M. von Laue*, Ann. Physik, 78, 167 (1925); *G. Tammann*, Ann. Physik, 79, 81 (1926); *A. E. van Arkel*, Physica, 4, 33 (1924); *F. Kirchner*, Ann. Physik, 42 [4], 59 (1922); *Bain*, Chem. Metall. Eng., 28, 68 (1923). ⁽⁴⁾ *A. Westgren* e *G. Phragmén*, loc. cit.

zioni solide. Infatti se avviene una sostituzione disordinata di atomi di un metallo a quelli di un altro, il fattore di struttura varia nello stesso rapporto per tutte le facce. Se invece la distribuzione degli atomi sostituenti avviene in modo regolare e solo per certe posizioni del reticolo, il fattore di struttura potrà variare, varierà la intensità delle riflessioni e potranno presentarsi nuove linee nei fotogrammi o scomparire altre preesistenti.

Se l'ipotesi di Tammann si avverasse, ognuna delle soluzioni solide a distribuzione atomica regolare verrebbe a soddisfare alla definizione, data da Westgren, di composto chimico. Le soluzioni solide ordinarie non sarebbero che fasi instabili, che per sufficiente ricottura si scinderebbero, secondo tale definizione, in composti chimici, di proprietà variabili a gradi colla composizione.

Il Rosenhain ⁽⁵⁾ cerca di distinguere le soluzioni dai composti supponendo che sia diversa l'energia interna: ammette che nei composti intermetallici le distanze tra i centri degli atomi sono diverse e notevolmente minori delle distanze normali, mentre questo non avverrebbe per le soluzioni solide. Questa teoria si basa sulla supposizione che le forze che uniscono gli atomi in un composto intermetallico siano di altro genere e più forti di quelle che uniscono atomi diversi in una soluzione solida.

Nega completamente questa supposizione il Westgren, il quale osserva che le distanze tra i centri degli atomi nei composti intermetallici non differiscono da quelle degli altri cristalli, e che le forze interatomiche che conducono alla formazione di soluzioni solide o di composti intermetallici sono le stesse e sono tutte di natura chimica.

Difatti una densità superiore a quella media dei componenti non si osserva solo nei composti ma anche nelle soluzioni solide: cosa che però per quest'ultime potrebbe in certi casi attribuirsi ad un migliore impacchettamento degli atomi di diametro diverso, piuttosto che ad una più stretta unione tra essi.

L'esame dei calori di formazione pare che si accordi con l'ipotesi superiormente accennate. Ogni composto ha un suo proprio calore di formazione. Quando si passa da un componente ad un altro o ad un composto, attraverso una serie ininterrotta di soluzioni solide, in generale si ha nel loro calore di formazione una variazione lineare che è all'incirca proporzionale al numero di atomi sostituiti nel reticolo. Questo si accorderebbe con l'ipotesi che per i composti intermetallici le forze che conducono alla formazione di cristalli misti o di composti sono della stessa natura.

Appare da ciò evidente la fecondità dei metodi dei raggi X, gli unici che possono risolvere l'importante problema della intima

⁽⁵⁾ *W. Rosenhain, Nature, 112, 832 (1923).*

struttura cristallina ed atomica delle leghe. Ma anche volendosi accontentare di una più modesta conoscenza dei sistemi si può usare questi metodi, talvolta con vantaggio sugli altri, precedentemente usati, che presi singolarmente presentano spesso notevoli lacune.

L'analisi termica, che è indubbiamente il metodo che ha fornito la maggiore messe di risultati importantissimi, si trova dubbiosa nell'esaminare le trasformazioni e lo smistamento dei composti o soluzioni solide, quando essi non avvengono con sufficiente velocità; non riesce a stabilire per le soluzioni solide, aventi una curva di fusione ad andamento continuo e crescente se si ha la soluzione solida in uno piuttosto che nell'altro dei componenti, inoltre riesce solo difficilmente ad assegnare con sicurezza la composizione di un composto, quando esso si forma attraverso una serie continua di soluzioni solide, presentanti nella curva di solidificazione massimi poco accentuati o incerti punti di transizione.

La micrografia pure è suscettibile di errori: potendo cristalli anisotropi essere corrosi diversamente a seconda delle faccie e quindi leghe omogenee presentare un aspetto eterogeneo; i composti o metalli puri lasciandosi riconoscere difficilmente dalle soluzioni solide di composizione vicina.

Durante la trasformazione di un composto o di una soluzione solida per ricottura non si può riconoscere col metodo micrografico se si è in presenza di un caso di allotropia, oppure se si ha una scissione in altri cristalli misti o nei componenti. Infatti allo stato solido le nuove fasi provenienti dalla trasformazione a bassa temperatura possono essere così finamente e intimamente mescolate da sembrare omogenee, l'accrescimento dei nuovi germi cristallini essendo a bassa temperatura lentissimo.

La misura delle densità non dà che scarsi risultati, perchè tanto i composti, quanto le soluzioni solide nei sistemi a componenti metallici hanno in genere pesi specifici leggermente inferiori e poco diversi da quelli che si calcolerebbero secondo una legge di proporzionalità tra composizione e densità dei componenti.

Questa differenza tra densità del composto e quella dei componenti è molto piccola per le leghe, a differenza di quanto si riscontra per gli ordinari composti ionici.

La conducibilità e la durezza, che hanno tanta importanza nella determinazione dei composti, non sono metodi sufficientemente sicuri, perchè, se la presenza di un massimo nella loro curva può confermare in generale la presenza di un composto o almeno di soluzioni solide con distribuzioni regolari di atomi, l'assenza di massimi non può assolutamente considerarsi come criterio valido per negarne l'esistenza. Numerosi sono i casi osservati di composti che non alterano l'andamento regolare della curva di conducibilità e di durezza. Non sempre i cristalli misti sono accompagnati da

una diminuzione della curva di conducibilità: le leghe stagno-piombo ne dànno un esempio.

Dalla curva delle durezza inoltre è difficile scindere gli effetti di aiuto reciproco che esplicano cristalli di fasi diverse coesistenti nel resistere alle forze che tendono a scalfirli.

Lo studio delle leghe basato sul loro calore di formazione, che potrebbe fornire dati interessantissimi, è stato sinora poco applicato: non sempre può presentare possibilità di successo perchè la formazione di molti composti e soluzioni solide intermetallici è accompagnata da variazioni termiche molto piccole e quindi non facilmente misurabili.

Appare perciò indubbia l'importanza che verrà ad assumere l'analisi röntgenografica, anche nei casi più complessi, nello studio della intima costituzione delle leghe metalliche e delle leggi che determinano la formazione dei composti e dei cristalli misti.

1. - Bibliografia dell'esame röntgenografico delle leghe metalliche.

Per dimostrare la fecondità dei nuovi metodi di indagine basati sull'impiego dei raggi X, riassumo brevemente i risultati raggiunti dai numerosi sperimentatori che di essi si valsero nello studio della intima costituzione delle leghe metalliche. Tralascio per brevità di occuparmi delle leghe contenenti carbonio od altri metalli, limitandomi ai sistemi strettamente metallici.

Si osserva che molti lavori, specialmente tra i meno recenti, furono condotti, forse troppo affrettatamente, ed in modo incompleto. Non si era tenuto conto nei primi tempi dell'importanza che possono avere certi deboli effetti di diffrazione che determinano nei fotogrammi delle deboli linee non facilmente ordinabili, dovute alla tendenza che presentano numerose soluzioni solide di contenere nel reticolo gli atomi del soluto distribuiti regolarmente. Ben poco sono stati sinora usati i metodi di Laue e del cristallo rotante che sono più rigorosi del metodo delle polveri.

Descrivo dapprima i sistemi più semplici senza composti intermetallici e successivamente i più complessi, insistendo specialmente su quelli che presentano serie interessanti di soluzioni solide ⁽⁶⁾.

⁽⁶⁾ Dopo la presentazione di questo lavoro al R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere apparvero numerosi lavori sulle leghe; non potendo modificare il testo mi limito ad indicarli in brevi note.

1. SISTEMI CHE NON PRESENTANO COMPOSTI INTERMETALLICI.

Tra le leghe che appaiono costituite da una serie ininterrotta di soluzioni solide furono tra le prime esaminate quelle argento-oro, argento-palladio, oro-rame, oro-palladio. Tutti questi metalli presentano diametri atomici poco diversi e struttura analoga (cubica tipo faccine centrate).

Il Bain ⁽⁷⁾ nelle leghe *argento-oro* ha cercato di determinare quale relazione esista fra il lato della cella e la composizione, ma non osservò altro che la mancanza di proporzionalità. Per le stesse leghe Mc Keehan ⁽⁸⁾ trovò celle unitarie maggiori in corrispondenza alle composizioni Ag_3Au_2 , Ag_2Au_3 , Ag_3Au_7 , ma non ha sufficientemente studiato l'azione della tempera e della ricottura, lasciando perciò il lavoro incompleto ⁽⁹⁾.

Lo stesso autore, nelle leghe *argento-palladio*, riscontrò per il lato della cella elementare valori eguali o leggermente inferiori a quelli risultanti da una proporzionalità lineare colla composizione. Secondo il Kirchner ⁽¹⁰⁾, lo stesso si ritrova per le leghe *oro-rame*. Solo per quelle, aventi composizioni corrispondenti alle formule: AuCu_3 e Au_3Cu , pare si abbia una regolare distribuzione di una specie di atomi rispetto all'altra. L'esistenza dei composti Cu_3Au e CuAu è stata sostenuta più tardi ⁽¹¹⁾ da Johansson e Linde, i quali ritengono che una distribuzione regolare degli atomi avvenga normalmente nelle soluzioni solide lentamente raffreddate e, se ciò non sembra sempre avverarsi, lo si debba attribuire alla ricottura non sufficientemente lunga. Nelle leghe *oro-rame* temprate la curva conduttività-composizione presenta un minimo per una composizione del 50 %, mentre nelle leghe lungamente ricotte si hanno due massimi in corrispondenza dei composti AuCu e Cu_3Au . Pure il Lange ⁽¹²⁾, nello studio di queste leghe, ottenne per il lato della cella, dei valori leggermente inferiori a quelli di Kirchner, ma pienamente concordanti colla legge di Vegard ⁽¹³⁾.

⁽⁷⁾ Bain E. C., Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 26, 543 (1921); Chem. Met. Eng., 28, 21, 576 (1923). ⁽⁸⁾ L. W. Mc Keehan, Phys., 19, 537; 20 424 (1922). ⁽⁹⁾ Valori diversi da quelli indicati da Mc Keehan sono stati pubblicati recentemente da S. Holgersson, Ann. Physik, 79, 35 (1926). La curva che rappresenta la costante reticolare in funzione della composizione è convessa, come si verifica normalmente, verso l'asse delle concentrazioni, dimostrando che anche qui la formazione delle soluzioni è accompagnata da una contrazione. Si occuparono inoltre delle leghe argento oro: Van Arkel, Verslag. Kon. Ak. Wetensch. Amsterdam, 32, 197 (1923); Weiss, Proc. Royal Soc. London, 108, 643 (1925). ⁽¹⁰⁾ F. Kirchner, Ann. der Physik, 69, 59 (1922). ⁽¹¹⁾ C. H. Johansson e J. O. Linde, Ann. der Physik, 78, 439 (1925). ⁽¹²⁾ H. Lange, Ann. Physik, 76, 476 (1925). ⁽¹³⁾ L. Vegard, Zeit. Physik, 5, 17 (1921).

Pure per le leghe *oro-palladio*, Holgersson e Sedstrom ⁽¹⁴⁾, hanno osservato che la curva composizione-lato della cella si scosta di poco dalla legge di Vegard, mantenendosi leggermente convessa verso l'asse della composizione.

Le leghe *rame-nichelio* furono studiate da vari autori ⁽¹⁵⁾. Esse presentano una serie ininterrotta di cristalli misti e subiscono a bassa temperatura delle variazioni nelle loro proprietà magnetiche. Sacklowsky ⁽¹⁶⁾ non riuscì a svelare nessuna modificazione del reticolo legata a questa variazione. Il Lange ⁽¹²⁾ non fece che ricerche al di fuori del campo che comprende queste variazioni delle proprietà magnetiche e trovò nei cristalli stabili ad alta temperatura un pieno accordo colla legge di Vegard ⁽¹⁷⁾.

Anche per le leghe *Ag-Cu* esaminate dal Sacklowsky ⁽¹⁶⁾ si trovò una serie ininterrotta di soluzioni solide aventi tutte il reticolo a faccine centrate di componenti.

Secondo il Lange le leggere divergenze osservate dalla legge di Vegard da alcuni sperimentatori per certe leghe metalliche debbono attribuirsi alla inomogeneità di queste. Durante la formazione di soluzioni solide per solidificazione si hanno cristalli che si trovano in condizioni privilegiate di formazione e che possono avere una composizione alquanto diversa dalla composizione della lega. Nei fotogrammi si ha il massimo annerimento nelle posizioni corrispondenti alle costanti reticolari di questi cristalli privilegiati. In generale però gli spostamenti osservati sono lievi e, secondo il Lange, i valori delle costanti reticolari, dedotti dall'analisi röntgenografica, sono sempre spostati verso quel componente avente il più alto punto di fusione. Il Lange dubita che, anche con una lunga ricottura a temperatura vicina a quella di fusione, si possa ottenere una piena omogenizzazione per diffusione.

Anche il *tungsteno* ed il *molibdeno* che hanno eguale tipo di reticolo cubico, tipo corpo centrato, e distanze reticolari vicinissime, formano una serie continua ed ininterrotta di soluzioni solide che furono esaminate coi raggi X da Owen a Preston ⁽¹⁸⁾. Non si hanno linee che indichino la formazione di un composto ⁽¹⁹⁾.

Tra le leghe di metalli che, pur avendo struttura cristallina diversa, formano soluzioni solide in tutti i rapporti, furono coi raggi X particolarmente studiate alcune ferro-leghe. Quelle *ferro-*

⁽¹⁴⁾ Ann. Physik, 75, 143 (1924). ⁽¹⁵⁾ E. C. Bain, Chem. Met. Eng., 28, 65 (1925); Owen e Preston, Proc. Phys. Soc. London, 36, 14 (1923). ⁽¹⁶⁾ A. Sacklowski, Ann. Physik, 77, 241 (1925). ⁽¹⁷⁾ Le leghe rame-nichelio furono anche esaminate recentemente da S. Holgersson, Ann. Physik, 79, 35 (1926). ⁽¹⁸⁾ E. A. Owen e G. D. Preston, Proc. Phys. Soc. London, 35, 101 (1923); 36, 49 (1923). ⁽¹⁹⁾ Davey e Hoffmann, Physik. Rew., 15, 333 (1920); Classen, Rec. Trav. Ch. Pay Bas, 44, 790 (1925).

nicelio ⁽²⁰⁾ presentano una serie di cristalli misti aventi il reticolo del nichelio (sino al 70 % circa di ferro), una serie di cristalli aventi il reticolo del ferro (sino al 25 % circa di nichelio) ed un campo intermedio in cui le due strutture coesistono. Tali leghe furono sottoposte a trattamenti termici e meccanici verso i quali non risultarono comportarsi in un modo perfettamente chiaro. Le leghe trafilate a freddo e quelle temprate sembrano avere maggiori costanti reticolari; mentre quelle lentamente raffreddate, hanno delle celle elementari di dimensioni minori. Si è poi osservato che il campo di stabilità dei due tipi di soluzioni solide si sposta colla temperatura. Per queste leghe non furono allora pubblicati dati numerici sufficientemente dettagliati e non fu costatata nessuna relazione tra la loro intensa permeabilità magnetica e la loro struttura ⁽²¹⁾.

Per le leghe *ferro manganese* ⁽²²⁾ si è riscontrata l'esistenza del reticolo corpo centrato del ferro sino al 20 % di manganese, di quello faccine centrate, dal 60 % in su mentre nelle leghe di composizione intermedia l'esistenza contemporanea delle due fasi. Anche qui non furono pubblicati dati dettagliati e non è stato approfondito lo studio delle trasformazioni che appaiono subire a bassa temperatura le leghe ricche di ferro.

Le stesse osservazioni si possono fare pei lavori compiuti sulle leghe *ferro-cobalto* ⁽²³⁾ che fornirono analoghi risultati. Per esse fu riscontrata, col metodo delle polveri, l'esistenza della struttura, tipo corpo centrato, sino ad una sostituzione nel reticolo del ferro dell'ottanta per cento degli atomi di questo metallo con atomi di cobalto. Per composizioni dall'ottanta al 90 % la contemporanea esistenza delle due strutture: corpo centrato e faccine centrate. Sopra il 98 % compare anche la modificazione esagonale compatta del cobalto che appare coesistere, anche per il metallo puro, con quella cubica faccine centrate.

⁽²⁰⁾ L. W. Mc Keehan, Phys. Rev., 21, 402 (1923); M. R. Andrews, Phys. Rev., 18, 245 (1923). ⁽²¹⁾ Lo studio delle leghe ferro-nichelio è stato recentemente ripreso da A. Osawa (J. Iron a. Steel Inst., giugno 1926); che ha determinato le dimensioni reticolari, la durezza e la densità, sia dopo tempera in aria liquida sia dopo ricottura. I limiti di esistenza delle soluzioni solide dei due tipi variano solo molto leggermente per questi trattamenti. La sovrapposizione dei due reticoli si ha dal 15 al 35 % nelle leghe temprate e dal 12 al 33 % nelle ricotte. Le soluzioni solide nel ferro sono stabili anche alla temperatura ordinaria. Debole è la deformazione del reticolo nelle soluzioni solide del ferro accompagnata da un aumento notevole della durezza. Il reticolo faccine centrate del nichelio varia invece da 3,538 a 3,600 (lega al 73 % di ferro). Delle leghe ferro-nichelio ha trattato pure R. Forster, Physik. Zeit., 27, 829 (1926). ⁽²²⁾ E. C. Bain, Chem. Met. Eng., 28, 21, 576 (1923). ⁽²³⁾ Andrews, loc. cit.

Tra le *amalgame* appaiono costituite da soluzioni solide, senza composti intermetallici, quelle di piombo e di cadmio ⁽²⁴⁾.

Quella al 20 % di piombo ha la struttura del piombo con la cella elementare di questo contratta dell'1,6 %. Le *amalgame* di cadmio avrebbero secondo Von Simson la struttura del cadmio sino al 18 % di Hg, struttura diversa dal 37 al 50 % ⁽²⁵⁾.

W. C. Phebus e F. C. Blake ⁽²⁶⁾ osservarono per le leghe *cromo nichelio* soluzioni solide di cromo nel nichelio, sino al 60 % di cromo, con reticolo che varia da 3,521 a 3,576 Å.

Gli stessi autori nelle leghe *alluminio zinco* riscontrarono soluzioni solide tipo alluminio sino al 20 % di zinco con contrazione del reticolo da 4,0435 a 4,0345 Å, soluzioni solide tipo zinco dal 95 al 100 % di questo: nessun composto, ma sovrapposizione delle linee delle due strutture, per composizioni intermedie. Le leghe *alluminio-magnesio* presentano nell'intervallo 0-7,3 % di Al. soluzioni solide nel reticolo del magnesio. Le lega al 7,3 % di Al. ha una struttura esagonale compatta con $a = 3,151$ e $c = 5,23$ Å (il magnesio ha un $a = 3,17$ e $c = 5,17$). Dall'88 al 100 % di alluminio si hanno soluzioni solide aventi il reticolo facce centrate dell'alluminio con un lato della cella che varia da 4,05 Å (per l'alluminio puro) a 4,106 ⁽²⁷⁾.

Analogamente per le leghe *piombo-stagno* riscontrarono un piccolo tratto di soluzioni solide tipo piombo (per la lega al 3,6 % di stagno si ha una contrazione del reticolo da 4,942 a 4,921 Å) mentre in tutto l'intervallo dal 10 al 95 % di stagno osservarono la presenza delle linee delle due strutture dei metalli componenti. Le leghe dal 95 al 100 % di stagno presentano il reticolo di questo, apparentemente indeformato. A differenza delle soluzioni solide in alluminio e nichelio non osservarono proporzionalità tra composizione e deformazione del reticolo ⁽²⁸⁾.

⁽²⁴⁾ Von Simson, Zeitsch. Physik. Chem., 109, 183 (1924). ⁽²⁵⁾ L'autore in un lavoro in corso, in collaborazione con M. Faldini, ha osservato invece, per le *amalgame* di cadmio, la struttura di questo mantenersi sino al 50 % di Cd. Oltre questa composizione si ha sino al 20 % di cadmio una struttura diversa. Oltre questa composizione non ha spinto le osservazioni essendo le leghe liquide alla temperatura ordinaria ⁽²⁶⁾ Physik. Rev., 25, 107 (1925). ⁽²⁷⁾ Owen e Preston, Proc. of Physik Soc. London, 36, 14 (1923). ⁽²⁸⁾ Tra i lavori rontgenografici più recenti ve ne sono alcuni che trattano altri sistemi (oltre a quelli precedentemente descritti) formati da soluzioni solide ininterrotte senza composti intermetallici:

Mc Millan e L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 49, 666 (1927), hanno esaminato col metodo delle polveri le modificazioni delle leghe *tallio piombo* stabili alla temperatura ordinaria ed hanno riscontrato solo due serie di soluzioni solide, una avente reticolo tipo piombo, l'altra tipo tallio (modificazione stabile a bassa temperatura) e nessun indizio di esistenza di composti.

C. H. Johansson e J. O. Linde, Ann. Physik, 82, 449 (1927), studiarono la struttura cristallina e la conduttività delle leghe *oro-rame*, *rame palladio* e *rame-*

2. SISTEMI CHE PRESENTANO COMPOSTI INTERMETALLICI.

Per i composti, riconosciuti mediante l'analisi röntgenografica dalla presenza di nuovi sistemi di linee, non è stato sempre facile o possibile determinare la struttura intima. Molti composti intermetallici presentano strutture molto complesse con celle elementari di notevoli dimensioni di cui difficile è determinare la distribuzione atomica.

L'esistenza di un composto, corrispondente alla formula CuAl_2 , è stata rilevata già da Rosenhain ⁽²⁹⁾ per le leghe *rame-alluminio*, per le quali Owen e Preston ⁽³⁰⁾ avevano precedentemente riscontrato soluzioni solide del tipo dei metalli componenti. Il Rosenhain prevede coi raggi X una struttura molto complessa per il composto e, non potendo ammettere che possa entrare, date le sue dimensioni reticolari, nel campo delle soluzioni solide ininterrotte esistenti tra alluminio e rame, mantenendo il suo reticolo inalterato in una associazione molecolare, cerca di conciliare i dati termici con quelli röntgenografici, supponendo che il composto esista solo come una fase separata, che si dissocia quando entra in soluzione. Recentemente l'esame delle leghe alluminio e rame, fu ripreso e completato da E. Jette, G. Phragmèn e A. Westgren ⁽³¹⁾.

Tali AA. confermarono l'esistenza, già prevista dall'analisi termica di quattro fasi differenti, stabili alla temperatura ordinaria, e di un composto CuAl_2 . Questo avrebbe una struttura tetragonale con rapporto assiale 0,805 e cella elementare contenente 4 molecole. Nella fase 16 25 % di alluminio riscontrarono reticolo cubico con celle elementari di grandezza variante con la composizione. Esse risultano forse da sostituzioni complesse (ad es., tre atomi di rame e due di alluminio) e contengono un elevato numero di atomi (52 per la lega al 25 % di alluminio).

Tra le ferro-leghe dei metalli appartenenti al 6° gruppo del sistema periodico il Bain ⁽³²⁾ ne esaminò alcune ma in modo in-

platino, sia in quelle temprate, che in quelle sottoposte ad un processo di riscaldamento e raffreddamenti alternati, che favoriscono l'orientazione regolare degli atomi nel reticolo. Costatarono che le leghe formate da soluzioni solide irregolarmente orientate hanno bassa conduttività, mentre in quelle, che presentano degli effetti di diffrazione dovuti a sovrapposizione di altre strutture, la conduttività raggiunge dei valori massimi. Confermano la teoria di Hojendahl che suppone che alte conduttività si hanno soltanto in quei reticoli che presentano dei piani e delle linee continue di atomi identici, condizione che è facilitata dalla ricottura. ⁽²⁹⁾ Loc. cit. ⁽³⁰⁾ Proc. Phys. Soc. London, 36, 14 (1923). ⁽³¹⁾ E. R. Jette, G. Phragmèn e A. F. Westgren, J. of Inst. Metals, 31, 193 (1924); A. Westgren e G. Phragmen, Nature, 113, 122 (1924). ⁽³²⁾ E. C. Bain, Chem. Met. Eng., 28, 21, 576 (1923).

completo. Le *ferro-cromo*, *ferro-molibdeno*, *ferro-tungsteno* appaiono formare degli intervalli di soluzioni solide aventi i reticoli dei metalli componenti, ma senza che siano state osservate modificazioni nelle dimensioni della cella. Per le *ferro-molibdeno* e *ferro-tungsteno* ⁽³³⁾ il cui comportamento termico non è spiegabile che con la supposizione dell'esistenza di un composto, stabile solo entro stretti limiti di composizione e temperatura, fu coi raggi X dimostrata l'esistenza dei composti FeMo e FeW, dedotta dalla comparsa di nuove linee nei fotogrammi.

Le leghe *rame-palladio* ⁽³⁴⁾, che formano due larghe serie di soluzioni solide aventi reticoli faccine-centrate, come i metalli componenti, di dimensioni poco discordanti dalla legge di Vegard, analogamente alle leghe argento-palladio, differiscono da queste e presentano, per composizioni vicinissime al composto CuPd, un reticolo corpo centrato, tipo cloruro di cesio. Vedremo in seguito come frequentemente si presenti questo reticolo nelle leghe metalliche.

Tra le leghe che presentano solo composti e non soluzioni solide furono esaminate da Sacklowsky ⁽³⁵⁾, le leghe *magnesio-stagno* e *magnesio piombo*. Le prime presentano le linee del magnesio, sovrapposte a quelle del composto SnMg₂, per composizioni dal 0 al 67 % di magnesio, mentre dal 67 al 100 % di questo, le linee del composto si ritrovano sovrapposte a quelle del magnesio. Non si ha nessuna variazione nelle dimensioni reticolari che possa essere indizio di soluzioni solide. In modo perfettamente analogo si comportano le leghe magnesio-piombo.

In questi ultimi anni, specialmente per opera del Westgren e dei suoi collaboratori, furono anche esaminate leghe tra metalli che formano, oltre a soluzioni solide, più composti intermetallici, e fu introdotto nel loro esame anche il metodo di Laue per i cristalli singoli.

Per gli *ottoni*, le leghe *argento-zinco* e *oro-zinco* che presentano tutti un diagramma termico assai complesso, l'analisi röntgenografica ha portato alla conoscenza della loro costituzione un contributo di altissimo valore. Per le leghe rame-zinco, studiate, ma in modo più o meno completo da numerosi sperimentatori ⁽³⁶⁾, si hanno tra questi alcune divergenze per quel che riguarda la struttura degli ottoni γ . Il Westgren trovò che si susseguono, per percentuali crescenti di zinco, le seguenti strutture: cubica faccine centrate per soluzioni solide di zinco nel reticolo del rame, che si

⁽³³⁾ Lautsche e G. Tammann, Zeit. anorg. Chem., 55, 388 (1907). ⁽³⁴⁾ Holgersson e Sedström, Ann. Phys., 75, 143 (1924). ⁽³⁵⁾ Sacklowski, Ann. Phys., 77, 241 (1925). ⁽³⁶⁾ E. C. Bain, loc. cit.; Owen e Preston, Proc. Phys. Soc. London, 36, 49, 94 (1923); A. Westgren e G. Phragmén, Nature, 113, 122 (1924); Phyllos. Magaz., 50, 311 (1925); Nakamura, Inst. Phys. Chem. Res. Tokio, 2, 287 (1925).

estendono sino ad una percentuale di zinco superiore al 40 %; cubica tipo corpo centrato per il composto CuZn e per le soluzioni solide nel reticolo di questo; una struttura molto complessa, simile alla cubica, corpo centrato, ma con 52 atomi nella cella elementare per le soluzioni solide nel reticolo di un ipotetico composto Cu_4Zn_9 ⁽³⁷⁾; esagonale compatta con rapporto assiale 1,55-1,60; infine per le soluzioni solide di rame nello zinco altro reticolo esagonale con rapporto assiale 1,80-1,90. Non è stata però osservata coi raggi X la trasformazione rilevata dalla analisi termica per il composto CuZn ⁽³⁸⁾. Le stesse fasi sono state osservate da Westgren e Pragmèn per le leghe AgZn e AuZn. Per le oro-zinco furono riconosciuti inoltre due composti cubici γ' e γ'' aventi delle celle elementari molto grandi rispettivamente di 32 e 90 atomi, di struttura non ancora ben definita.

Mediante l'analisi röntgenografica fu anche chiarito il comportamento caratteristico del *duralluminio* (lega di alluminio, rame e manganese) rispetto agli sforzi meccanici. Il duralluminio riscaldato alla temperatura di 500° e temprato presenta la proprietà caratteristica di migliorare le sue qualità meccaniche col tempo, se sottoposto frattanto ad una sollecitazione meccanica. La resistenza meccanica può allora più che raddoppiare. Coi raggi X, si è osservato e seguito durante tale fenomeno la formazione di un nuovo reticolo avente costanti reticolari che spiegano la leggera deformazione che accompagna la trasformazione ⁽³⁹⁾. Per certe composizioni tali leghe ternarie sono ferromagnetiche pur essendo formate da metalli non magnetici quali l'alluminio, il manganese ed il rame (leghe di Heussler). In esse furono osservati due tipi di struttura: faccie centrate (per la lega 16 % Al, 24 % Mn, 40 % Cu) e corpo centrato. La lega 14 % Al, 29 % Mn, 57 % Cu è costituita da una miscela di cristalli delle due fasi. Sottoponendola ad un campo magnetico non fu osservata in essa alcuna variazione del reticolo ⁽⁴⁰⁾.

⁽³⁷⁾ Bradley e Thewlis, Proc. Roy. Soc., A., 112, 678 (1926), ritengono come il Westgreen che la fase γ degli ottoni abbia una struttura molto simile a quella cubica corpo centrato, ma ritengono che la formula da attribuirsi al composto sia Cu_3Zn_8 invece di Cu_4Zn_9 . ⁽³⁸⁾ La trasformazione della lega rame-zinco contenente 50-55 % di rame verso i 460° rappresenterebbe secondo Tammann e O. Heussler, Zeitschr. anorg. Chem., 158, 349 (1926) un nuovo tipo di trasformazione dovuto ad una dissociazione molecolare. ⁽³⁹⁾ M. R. Andrews, loc. cit.; Young, Phyl. Magaz., 46, 291 (1923). ⁽⁴⁰⁾ Recentemente altri sperimentatori hanno ripreso lo studio del duralluminio; R. J. Andersson ha seguito la leggera contrazione che subisce l'alluminio per l'introduzione nel reticolo di piccole percentuali di rame (sino al 6 %); L. Harang, Phys. Zeit., 27, 204 (1926) ritrova per i bronzi ferromagnetici tre reticoli: uno cubico corpo centrato per il composto AlMn, un'altro

* * *

Malgrado il gran numero di leghe prese in esame ⁽⁴¹⁾, il caso ideale di soluzioni solide in tutti i rapporti tra due metalli con un unico composto intermedio pienamente confermato dall'analisi ter-

pure cubico corpo centrato per il composto Cu_2Mn , il terzo, faccìe centrate, formato da soluzioni solide di lato decrescente coll'aumentare della percentuale di alluminio. Sebbene non vi sia una relazione semplice tra le proprietà magnetiche ed il presentarsi di vari reticoli, ritiene che quelle siano dovute ad un composto ipotetico $(\text{AlM}_3)_x$ dove M è una miscela isomorfa di rame e manganese.

F. Heussler, Zeitschr. anorg. Chem., 161, 159 (1927), ritiene invece che nelle leghe omonime, scaldate al rosso, gli atomi di alluminio siano disciolti dal manganese e rame e così rimangano per tempera, mentre per ricottura a 80° avverrebbe la combinazione tra l'alluminio e gli altri metalli per formare composti ferro-magnetici e di diversa struttura cristallina.

⁽⁴¹⁾ Dopo la presentazione di questo lavoro all'Istituto Lombardo di Scienze e Lettere comparvero altri lavori recentissimi che trattano di altri sistemi aventi composti intermetallici.

A. Westgren e *G. Phragmèn* oltre ai sistemi rame-zinco, rame-alluminio, argento zinco, argento-alluminio, di cui si è precedentemente accennato, trattarono i sistemi *rame stagno* e *argento-stagno*, che presentano ambedue strutture abbastanza complesse. Per i bronzi ad esempio osservano per basse percentuali di rame due strutture entrambi apparentemente cubiche, stabili ad alte temperature (la lega al 20% di stagno ha una struttura molto simile a quella faccìe centrate e possiede una cella elementare di $17,91 \text{ \AA}$ di lato) mentre nelle leghe contenenti il 25% di stagno si osserva una semplice struttura esagonale con $a = 2,755$ e $c/a = 1,568$. Struttura simile possiedono le leghe argento-stagno. Si osserva che in tutte le leghe di rame o argento con zinco, alluminio, stagno si hanno delle zone di strutture simili, ma di diversa estensione e tanto più vicine come composizione al rame o all'argento, tanto più alta è la valenza del metallo che entra nella lega.

Ma le maggiori analogie strutturali si osservano se si paragonano coppie di metalli che occupano nel sistema periodico degli elementi posizioni omologhe. *Westgren* e *Phragmèn*, Koll. Zeit., 36, 86, (1925), aveva osservato già la analogia tra le fasi η delle leghe Cu-Zn e Ag-Cd, e recentemente (*G. Natta* e *M. Freri*, Giornale di Chim. Ind. Applicata, 9, 423 1927; Rend. Accad. Lincei, 1927 in corso di stampa) tale analogia è stata dimostrata per tutte le fasi stabili ad alta temperatura presenti nei due sistemi. I campi di esistenza delle fasi corrispondenti occupano intervalli di composizione quasi identici. Pure *E. A. Owen* e *G. D. Preston*, Phyl. Mag., 2, 1266 (1926), hanno trovato grandi analogie tra i sistemi *argento-magnesio* e *oro zinco* e riscontrarono per entrambi i composti AgMg e AuZn delle semplici strutture cubiche corpo centrato con celle elementari contenenti una molecola e rispettivamente di lato $3,27$ e $3,19 \text{ \AA}$.

Si osserva che la struttura cubica tipo corpo centrato è molto frequente per i composti intermetallici i cui componenti stanno nei rapporti 1 : 1. Nei composti ionici si nota che tale struttura si presenta solo quando i due componenti hanno

mica, non è stato ancora esaminato coi raggi X. Nemmeno sono state studiate soluzioni solide tra due metalli aventi ambedue strutture diverse dalla cubica ⁽⁴²⁾.

Queste caratteristiche sono dall'analisi termica attribuite alle leghe cadmio magnesio, che presentano inoltre una curva di trasformazione a bassa temperatura per il composto e le sue soluzioni solide. Per chiarirne la costituzione e per portare un nuovo contributo sperimentale al problema tanto discusso della struttura dei cristalli misti ne ho intrapreso l'esame coi metodi rontgenografici.

2. - Le ricerche precedenti sulle leghe magnesio-cadmio.

Quasi tutti i metodi fisici e chimici, che trovarono impiego nello studio delle leghe, furono applicati dai vari sperimentatori per lo studio di quelle Cd-Mg. L'interesse che queste hanno suscitato, è da attribuirsi al fatto che rappresentano un caso tipico, perchè sono costituite da una serie caratteristica di soluzioni solide continue ed ininterrotte tra due elementi con un composto intermedio. L'unico altro caso analogo è quello delle soluzioni solide tra bromo ed iodio che è stato studiato da P. C. E. Meerum Terwogt ⁽⁴³⁾.

Cronologicamente le leghe cadmio magnesio furono studiate prima da Boudouard ⁽⁴⁴⁾, che trovò nella curva che rappresenta l'inizio della solidificazione tre massimi, corrispondenti ai composti

diametri atomici solo poco diversi. Lo stesso si può anche ammettere per i composti non ionici, quali sono tipicamente i composti intermetallici. Si osserva ad esempio che il composto PbMg ha struttura diversa da quella corpo centrata e bensì una cella cubica, contenente 4 molecole, di lato $a = 6,78 \text{ \AA}$, come ha dimostrato *J. B. Friaut*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 1906 (1926) e *Physik. Rev.*, **29**, 34 (1927). Il piombo ed il magnesio hanno infatti diametri atomici molto diversi.

Lo stesso autore ha descritto, per il composto MgZn_2 , una struttura esagonale con una cella elementare, contenente pure 4 molecole, di lato $a = 5,15$ e rapporto assiale $c/a = 1,65$. ⁽⁴²⁾ Solo dopo la presentazione di questo lavoro è comparso un lavoro di *Barth*, *Zeitschr. Physik. Chem.*, **127**, 113 (1927) che tratta il sistema tallio-antimonio, i cui due costituenti hanno entrambi struttura diversa dalla cubica. Il Barth ha osservato l'esistenza di soluzioni solide di tallio nel composto TlSb, aventi struttura cubica di lato $a = 3,85 \text{ \AA}$. Tale composto non sembra poter esistere allo stato puro ma solo sotto forma di soluzioni solide ricche di tallio.

È da notarsi come tra i composti intermetallici, anche di formula complessa, raramente si presentino strutture a bassa simmetria. Sebbene il tallio e l'antimonio abbiano struttura rispettivamente esagonale e romboedrica il composto tra questi elementi ha struttura cubica. ⁽⁴³⁾ *P. C. Meerum Terwogt*, *Zeit. f. anorg. Chem.*, **47**, 203 (1925). ⁽⁴⁴⁾ *Boudouard*, *Bul. Soc. Chim.*, [3], **27**, 854 (1902).

CdMg , CdMg_4 , CdMg_{30} . Ma i due ultimi composti furono dimostrati inesistenti dal Grube ⁽⁴⁵⁾ che studiò tali leghe pure coll'analisi termica e rappresentò il sistema con un diagramma privo di massimi. Osservò però la presenza di un composto perchè la lega al 50% non solidifica in un intervallo di temperature ma ha una tempe-

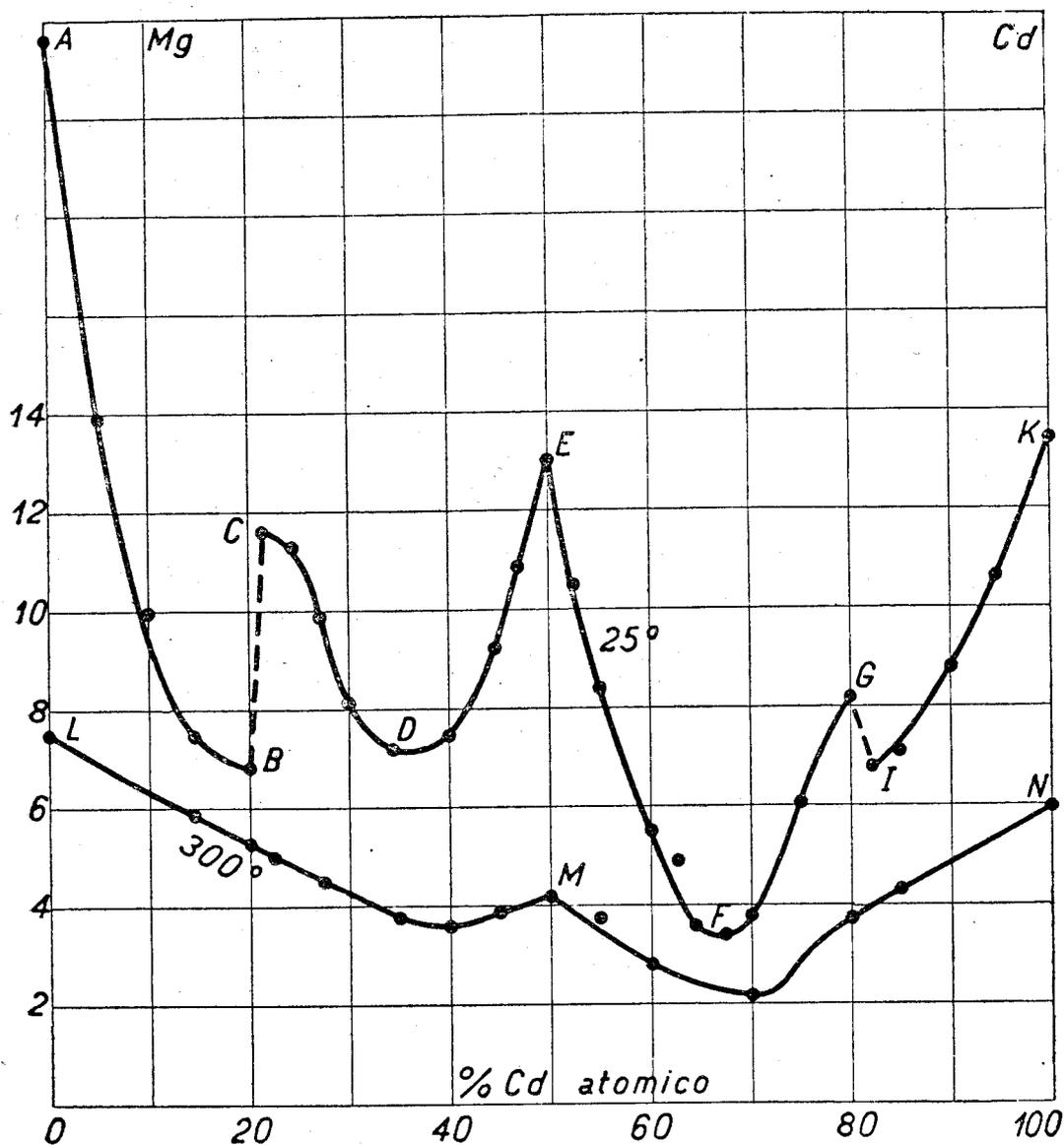


FIG. 1.

ratura di solidificazione costante. Rilevò la trasformazione che subiscono le leghe ricche del composto per gli arresti che presentano nel raffreddamento quelle contenenti dal 29 al 66% di cadmio

⁽⁴⁵⁾ Grube, Zeitschr, anorg. Chem., 49, 73 (1906).

(percentuali atomiche). Le temperature dell'inizio e della fine della trasformazione si spostano al variare della composizione su di una curva che presenta un massimo per la concentrazione 50 % at. La serie ininterrotta di cristalli misti (cristalli β) ottenuti per solidificazione non sarebbe quindi stabile a bassa temperatura, che per composizioni vicine al cadmio e per quelle vicine al magnesio puri. Per composizioni intermedie i cristalli β si trasformano in cristalli α . In base all'analisi micrografica, il Grube fu condotto ad estendere il campo di esistenza delle leghe α a bassa temperatura sino all'80,45 % atomico di cadmio. Nelle leghe contenenti meno dell'81 % di cadmio osservò l'esistenza di due tipi di cristalli che suppose essere formati gli uni dal composto cadmio-magnesio puro, gli altri da soluzioni solide di cadmio e di magnesio e nel composto. Trovò quantità apparentemente uguali dei due tipi di cristalli per leghe di composizione vicine al 40 ed al 60 %.

L'Urasow riprese l'osservazione micrografica delle leghe; non osservò nessuna separazione di cristalli misti di MgCd per leghe contenenti il 22,5 % at. di cadmio e trovò perfettamente omogenee le leghe β con più dell'80 % di cadmio. Per leghe intermedie, anche per quelle al 50 % osservò delle masse bianche, nelle quali compenetrano altri cristalli scuri irregolari.

Nell'esame della conduttività e della durezza ⁽⁴⁶⁾ la presenza di un massimo per le fasi stabili ad alta temperatura confermerebbe tra queste l'esistenza di un composto. La curva per le leghe esaminate a bassa temperatura (fig. 1) presenta due discontinuità: la parte centrale, compresa tra il 22,5 % e l'80 % di cadmio, culmina in un cuspide per la composizione del 50 %, a cui dovrebbe corrispondere un composto di elevata conducibilità. Nelle zone laterali dal 0 al 20 % e dall'82,3 al 100 % si hanno invece le curve di conducibilità decrescenti dai metalli puri verso le soluzioni solide più ricche.

Le due curve per i cristalli α e per quelli β non si raccordano ma sono separate da intervalli discontinui. Analoghi risultati ottenne l'Urasow per le durezza.

Bruni e Sandonnini ⁽⁴⁷⁾ prima di intraprendere il fecondo studio delle leghe ternarie cadmio magnesio zinco esaminarono le leghe binarie cadmio-magnesio; ricostruirono il diagramma di solidificazione (fig. 2), che risultò molto più regolare di quello dato dal Grube, con intervalli di cristallizzazione più piccoli, approfondirono inoltre l'esame alle leghe contenenti più dell'80 % di cadmio, non esaurientemente studiato dal Grube. Trovò il Bruni come punto di

⁽⁴⁶⁾ Urasow, J. Russ. Ges., 43, 767 (1911); Zeit. f. anorg. Chem., 73, 43 (1911).

⁽⁴⁷⁾ Bruni e Sandonnini, Zeitschr. f. anorg. Chem., 78, 277 (1912).

trasformazione per il composto 248° ed osservò col metodo termico che sono instabili a bassa temperatura anche certe leghe conte-

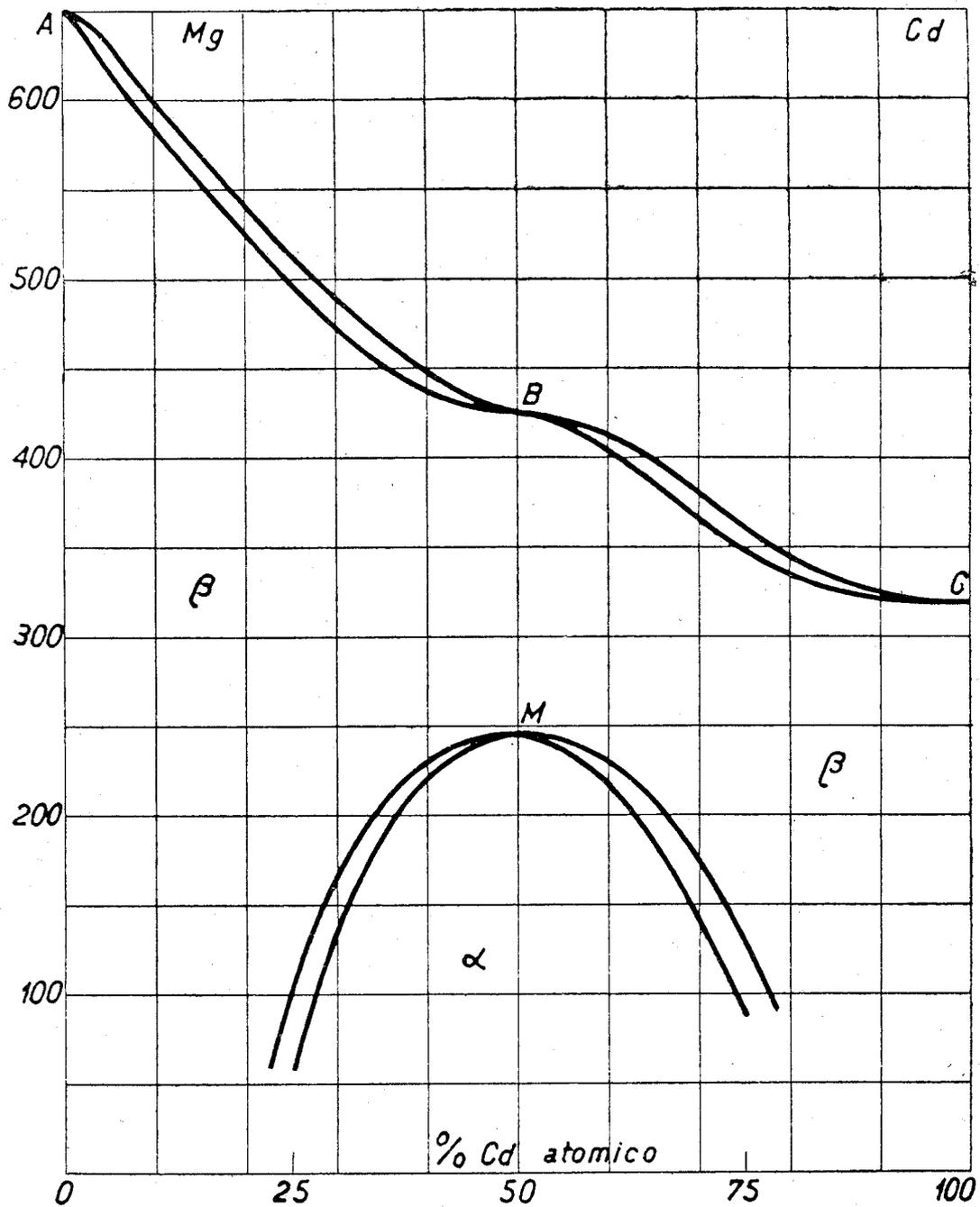


FIG. 2.

menti più dell'80% di cadmio. Bruni e Sandonnini ottennero solo dopo 12 ore di ricottura la omogenizzazione di queste leghe che ritennero costituite da masse eutectoidi che per riscaldamento si trasformano in cristalli omogenei.

Bruni e Sandonnini hanno micrograficamente notato la presenza di questo eutectoide nelle leghe con più dell'80,5 % di cadmio, non troppo lentamente raffreddate, ma non più in quelle lungamente ricotte.

G. H. Roos ⁽⁴⁸⁾ nello studiare le relazioni tra calore di fusione e calore di formazione di composti metallici trovò per il composto CdMg una eccezione alla regola che si verifica per tutti gli altri composti metallici, per i quali la differenza tra l'entropia osservata e quella calcolata è maggiore di zero.

Per il CdMg tale differenza è minore di zero. Questo il Roos spiega supponendo che avvenga nella fusione un'associazione delle molecole invece di una dissociazione.

Il valore anormale della variazione di entropia del composto CdMg è in contrasto con il suo alto calore di formazione. Il Roos crede che sia possibile spiegare questa anormalità supponendo che la concentrazione del composto presso il suo punto di fusione sia piccola e che ci si trovi piuttosto in presenza di una soluzione solida con dei cristalli misti ternarii tra le molecole Cd, Mg, MgCd. Il Roos appunto basandosi sulla supposizione che durante la formazione dei cristalli misti il calore di miscela è minimo, afferma che la variazione molecolare di entropia per un cristallo misto deve essere la somma delle variazioni molecolari di entropia dei suoi componenti. Dovrebbe perciò per il composto CdMg aversi un forte calore di trasformazione, calore che è stato invece trovato presso il punto di trasformazione a 248° piccolissimo e per il Roos inspiegabile.

W. Biltz e J. Hohorst ⁽⁴⁹⁾ contestano i valori forniti dal Roos dicendo che il suo metodo di dissoluzione in acqua di bromo per la misura del calore di formazione è suscettibile di errori. Con maggior cura essi cercarono di avere la completa trasformazione della fase β in α . Mentre per ricottura di mezz'ora micrograficamente la lega presentava due tipi di cristalli, essa divenne perfettamente omogenea dopo 12 ore di ricottura a 230°. Le prove calorimetriche non denotano una sicura differenza tra la forma α e quella β rapidamente raffreddata, ed il calore di trasformazione in quel caso risulterebbe piccolo per errore di misura. W. Biltz e Hohorst trovarono un calore di formazione notevolmente inferiore a quello osservato dal Roos (9,2 calorie invece di 17,7). Determinarono inoltre il peso specifico del composto temprato che risultò a 25,4° : 5,387, di quello ricotto: 5,379, mentre dalla media delle densità atomiche si calcolerebbe 5,18.

⁽⁴⁸⁾ Roos, *Zeit. f. anorg. Chem.*, 94, 339 (1916). ⁽⁴⁹⁾ W. Biltz e J. Hohorst, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 121, 20 (1922).

Altri lavori sulle leghe cadmio-magnesio furono condotti da Kremann-Gmachl e Papper ⁽⁵⁰⁾ intorno alla loro alterabilità e agli effetti meccanici delle trasformazioni

Il Guillet ⁽⁵¹⁾ esaminò la loro conducibilità e non trovò variazione per immersione in aria liquida. Esaminò inoltre il Guillet alcune proprietà meccaniche: durezza, elasticità, malleabilità tanto per le leghe α che β . Malleabili sono le β non le α . Egli osservò ancora una densità notevolmente superiore a quella calcolata con la regola della miscela per le leghe contenenti percentuali diverse dei componenti (ad es., 5,06 calcolata invece di 5,27 osservata per le leghe al 17,6 % in peso di magnesio).

Come risulta da questi ultimi lavori non appare ben chiaro il comportamento del composto CdMg.

È specialmente per la identificazione di esso che ho intrapreso l'esame röntgenografico del sistema ⁽⁵²⁾.

3. - Ricerche sperimentali con i raggi X sulle leghe cadmio-magnesio.

PREPARAZIONE DELLE LEGHE E LORO PROPRIETÀ.

Come materiale di partenza ho usato del magnesio metallico e del cadmio metallico puri, Kahlbaum.

Preparai le leghe mescolando direttamente le quantità di cadmio e magnesio richieste e fondendole in crogiuolo di porcellana sotto uno strato protettivo di cloruro di litio e di potassio fusi. Per avere una omogenizzazione della miscela la rimescolai con agitatore di ferro, che non viene disciolto dalla massa fusa (a differenza del nichelio).

I campioni di lega delle dimensioni necessarie per l'analisi con il metodo delle polveri furono aspirati dalla massa fusa entro dei tubetti di vetro del diametro interno di 1-1,5 mm. Questi tubetti

⁽⁵⁰⁾ Kremann e Gmachl Papper, Z. Metall., 12, 361 (1920). ⁽⁵¹⁾ Guillet, Rev. Metall., 19, 363 (1922). ⁽⁵²⁾ Winogorow e Petrenko, Zeit. anorg. Chem., 150, 254 (1926) recentemente hanno misurato la differenza di potenziale tra elettrodi, formati da leghe Cd-Mg, ed una soluzione di solfato di magnesio. Le leghe temprate mostrano una discontinuità nella curva potenziale-composizione in corrispondenza del composto Cd-Mg. L'inclinazione di tale curva denota l'esistenza di soluzioni solide negli intervalli 0-28,7 % e 66-100 % di cadmio. Le leghe ricotte che differiscono dalle temprate per appena 70 mmvolt, presentano curve di andamento simile e mostrano soluzioni solide solo tra 0 e 12,6 e tra 80 e 100 % di cadmio.

appena riempiti furono temprati per rapida immersione in acqua fredda. Per rottura del tubetto di vetro si ottengono dei sottili cilindretti metallici. Durante la solidificazione rapida i cristalli non hanno tempo di svilupparsi ed il bastoncino risulta formato per lo più da un aggregato disordinato di piccoli cristalli che equivalgono praticamente rispetto ai raggi X ad una polvere cristallina.

Solo per il cadmio metallico puro i cilindretti così ottenuti non sono formati da un aggregato irregolare, ma durante la cristallizzazione i cristallini si orientano tutti in un determinato modo rispetto alla superficie esterna.

Dubitando che le discordanze tra i vari sperimentatori intorno alle proprietà delle leghe α fossero in gran parte dovute ad una ineguale ed incompleta ricottura, ho voluto di ciò accertarmi.

Non solo ho sottoposto all'analisi coi raggi X le leghe temprate e quelle che hanno subito una ricottura di due ore, in bagno di paraffina, a temperatura lentamente decrescente da 250° al 150° , ma le ho riesaminate dopo una ulteriore ricottura di 20-30 ore a 200° di altre 20-30 ore a 150° e successivo lentissimo raffreddamento sino alla temperatura ordinaria.

Molte leghe dal 30 all'85 % di cadmio durante questo ultimo trattamento modificano notevolmente il loro aspetto, diventano non solo fragilissime, ma si presentano rigonfiate con superficie fessurata, ed alcune spontaneamente si disgregano in polvere.

Non credo dopo questa osservazione che le curve disegnate dall'Urasow, dato il metodo da lui usato per la misura della conducibilità, possano ancora mantenere il loro primitivo significato. Molto probabilmente l'Urasow non ha ricotto sufficientemente le sue leghe, ed ha rappresentato nella curva a 25° non la conducibilità della fase α ma bensì quella di una miscela di cristalli α e di cristalli β . Come è descritto in seguito, coi raggi X non fu osservata una trasformazione completa che dopo una ricottura continuata per parecchie decine di ore, molto più lunga quindi di quella effettuata dall'Urasow. Questi d'altronde se anche avesse raggiunta, ciò non di meno, la totale trasformazione non avrebbe potuto determinare la conducibilità perchè la sezione di tali conduttori dopo una ricottura completa rimane fortemente fessurata e talvolta la lega si disgrega spontaneamente in polvere. Inoltre per una sostanza in tale stato di aggregazione non è misurabile la durezza col metodo sclerometrico e di Brill, e quindi le stesse obiezioni fatte alle curve della conducibilità si possono estendere a quelle della durezza.

Le leghe di composizione dal 30 al 60 % di cadmio normalmente raffreddate sono instabili alla temperatura ordinaria ed hanno una velocità di trasformazione lenta ma pur sempre apprezzabile. Esse pur mantenendosi per molti giorni apparentemente

immutate, dopo alcuni mesi cominciano a screpolarsi. con un notevole aumento apparente di volume ed a scindersi in cristalli spesso di dimensioni notevoli (leghe al 30-40 % di cadmio) o addirittura in polvere (leghe al 50-60 % di cadmio). È da notarsi che le leghe al 30-50 % di Cd solidificate normalmente, hanno una struttura tutt'altro che omogenea, prima segregano cristalli bianchi più ricchi di magnesio che per la loro leggerezza galleggiano sopra la massa fusa, mentre la parte inferiore si arricchisce di cadmio e solidifica dopo in cristalli scuri. Tali cristalli, formati per ultimi, sono meno stabili alla temperatura ordinaria dei precedenti. Dopo parecchi mesi di permanenza alla temperatura ambiente, i cristalli bianchi non trasformati risultano separati da quelli scuri andati in polvere. Si è potuto facilmente esaminare con il metodo di Laue tali cristalli chiari e seguirne la trasformazione che subiscono per ricottura. Nelle leghe invece contenenti il 50-60 % di cadmio i due tipi di cristalli sono più intimamente compenetrati e difficilmente separabili.

Abbiamo inoltre fotografato le leghe spontaneamente trasformate con il metodo delle polveri.

4. DISPOSITIVI USATI PER I FOTOGRAMMI COL METODO DELLE POLVERI E CON QUELLO DI LAUE.

Tutti i fotogrammi delle polveri delle leghe temprate e quelli delle leghe leggermente ricotte, furono ottenuti con le radiazioni emesse da tubi Coolidge ad elettroni ad anticatodo di rame sotto una differenza di potenziale di 40.000 Volta.

Siccome l'anticatodo di questi tubi dopo un lungo funzionamento si ricopre di particelle di tungsteno proiettate dalla spirala rovente del catodo le radiazioni emesse da un tubo non nuovissimo non sono monocromatiche. Oltre alle linee L caratteristiche del tungsteno che possono dar luogo nei fotogrammi a delle riflessioni soprannumeri, è eccitata una parte dello spettro continuo che produce un annerimento generale della film.

Questi inconvenienti non sono notevoli che per tubi che hanno lungamente lavorato, e trascurando eventualmente qualche linea debole non ordinabile, i fotogrammi ottenuti con questi tubi possono venir egualmente interpretati.

Per evitare le possibili cause di errore dovute alla presenza di linee non ordinabili che possono influire nella distinzione di un composto da una soluzione solida, ho esaminato tutta la serie delle leghe lungamente ricotte mediante le radiazioni emesse da tubi metallici del tipo Hadding, funzionanti ad ioni gassosi. Questi tubi sono stati montati da noi stessi ed essendo stati completamente

costruiti con rame puro elettrolitico, eccettuato il catodo di alluminio, è escluso il pericolo di avere radiazioni estranee.

La descrizione del dispositivo usato e del metodo è stata esposta in lavori precedenti ⁽⁵³⁾.

Il diametro del preparato era compreso a seconda dei casi tra 1 mm. e 1,6 mm. Siccome durante la solidificazione talvolta si formano dei cristallini di dimensioni non sufficientemente piccole per essere paragonati ad una polvere, si ritrovano nei fotogrammi delle linee punteggiate invece che continue, che rendono meno agevole la lettura, ed inesatta la stima delle intensità. Ho fatto perciò ruotare la maggior parte dei fotogrammi, specialmente quelli temprati e quelli poco ricotti. Così durante la rotazione tutte le faccie possibili di ogni singolo cristallo sono portate in un certo istante nella posizione voluta per la riflessione, e nessuna di esse si trova quindi in posizione privilegiata rispetto alle altre, cosa che accade per i fotogrammi di leghe non ruotate.

Certe leghe che per ricottura sono diventate micrograficamente omogenee non richiedono la rotazione.

È anche possibile distruggere i cristalli troppo grandi o disorientarli, mediante una prolungata battitura del preparato, come, ad esempio, ho ottenuto per il cadmio puro. Non ho potuto ripetere tale operazione di battitura per le leghe temprate, perchè vi è pericolo che l'urto favorisca la trasformazione delle fasi instabili, e neanche per le ricotte che, per la loro fragilità, si rompono sotto la percussione.

Quelle leghe invece che dopo parecchi mesi di conservazione si erano ridotte spontaneamente in polvere, dopo una ulteriore polverizzazione in mortaio, furono esaminate coi raggi X, dopo esser state introdotte in cilindretti di un millimetro di diametro fatti con sottilissima carta di sigarette. La cellulosa della carta produce essa pure, sotto i raggi X, uno spettro caratteristico, le cui linee assai vicine alla macchia primaria sono state eliminate dal calcolo e non trascritte nelle tabelle.

Per i fotogrammi di Laue fu usata la radiazione « bianca » emessa da un tubo ad elettroni ad anticatodo di tungsteno, prodotta da una corrente 8-10 milliampères ed una differenza di potenziale, tenuta da 55 a 70 Kilovolta a seconda dello spessore e dell'opacità del preparato. Non si poterono esaminare con il metodo di Laue le leghe temprate, perchè in esse non sono presenti cristalli di dimensioni sufficienti separabili dagli aggregati. Lo stesso accade per le leghe lungamente ricotte nelle quali sono avvenute trasformazioni allo stato solido.

⁽⁵³⁾ *G. Bruni*, R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere, 58, 837 (1925); *G. R. Levi*, Atti Congresso Naz. Chim. Ind. (1924).

5. IMPERFEZIONI DEI FOTOGRAMMI E LORO CORREZIONE.

Data la forte opacità delle leghe rispetto ai raggi X in relazione al loro alto peso specifico, risulta, per radiazioni relativamente molli, quali sono quelle del rame, che gli effetti osservabili del fenomeno di diffrazione sono dovuti esclusivamente alla superficie esterna del preparato.

Le radiazioni diffratte in una direzione non partono quindi da centri diffusivi aventi come posizione media l'asse del cilindretto esaminato, ma sono da esso tanto più spostati quanto maggiore è il diametro dal preparato, che nel mio caso poteva variare da un minimo di 0,9 a un massimo 1,5 mm. Le linee dei fotogrammi risultano quindi tutte allontanate dalla loro posizione corretta, e maggiormente quelle che corrispondono ad angoli di riflessione minori.

La correzione a tali spostamenti delle linee, che è invero facilmente eseguibile, se è noto il diametro del preparato, non è stata per brevità trascritta nelle unite tabelle.

Tali inesattezze possono venire aumentate quando facendo ruotare il preparato, questo non è perfettamente centrato, allora il suo asse descrive nella rotazione un cilindro od un cono. Le linee oltre che essere sbandate, possono essere maggiormente allontanate dalla posizione corretta. Ho quindi posta non poca cura nel cercare di porre l'asse del preparato coincidente con l'asse di rotazione. Nelle determinazioni del lato della cella si ritrova coi dispositivi qui usati dal paragone relativo di fotogrammi diversi della stessa sostanza, considerando le ultime linee, che sono quelle che risentono meno queste cause di errore, una concordanza nell'ordine di grandezza del 0,01 Å.

Si vedrà nelle tabelle che i valori calcolati per il lato della cella a vanno sempre aumentando, ma in diverso grado a secondo dei fotogrammi, dalle prime alle ultime linee. Ho assunto come valore definitivo quello, limite massimo, a cui tendono regolarmente i valori osservati al crescere dell'angolo di riflessione.

Più esatti sono invece i valori che risultano dal calcolo dei migliori fotogrammi di Laue, perchè per essi è conosciuta con precisione la distanza fissa tra film e cristallo, del quale si è sempre tenuto conto dello spessore. Tale distanza è stata calcolata precedentemente con grande esattezza con un fotogramma di un sottile cristallo di salgemma.

Possibili inesattezze nel leggere la posizione delle macchie di Laue possono presentarsi per i cristalli deformati e per quelli stratificati, così frequenti nelle soluzioni solide. In tali casi non si hanno delle macchie nette, ma ogni singola macchia di Laue è

notevolmente allungata, o costituita da più macchiette non esattamente sovrappoventesi.

È anche incerta la determinazione del centro della macchia primaria non visibile per l'annerimento generale della parte centrale della film: per non cadere in errore nel leggere la distanza di ogni singola macchia dal centro, ho letto nei fotogrammi la distanza tra due macchie opposte corrispondenti e simmetriche rispetto a detto centro. La metà di tale valore, divisa per la distanza corretta del cristallo dalla film, dà la tangente del doppio dell'angolo riflesso. Perchè ciò si verifichi con esattezza è necessario che il fascio di raggi incidenti sia perfettamente normale alla faccia considerata, ed in tali condizioni abbiamo cercato di giungere per successive approssimazioni attraverso più fotogrammi. Una divergenza di un grado e poco più tra il raggio incidente e la normale alla faccia, non altera però sensibilmente i risultati, quando le distanze tra le macchie ed il centro siano dedotte col metodo indicato. In quei casi, in cui il cristallo è formato da strati non perfettamente sovrapposti o di composizione e quindi di struttura leggermente diversa, si hanno macchie di Laue scindibili in più macchie leggermente spostate tra di loro. È necessario allora considerare separatamente le singole coppie di macchioline che compongono due macchie corrispondenti. Così si vengono a considerare separatamente i singoli elementi cristallini che compongono il cristallo esaminato.

Siccome nella lettura dei fotogrammi di Laue ho tenuto conto di tutte queste cause di errori, i valori che da essi si calcolano sono molto più esatti, per alcuni di tali fotogrammi, dei risultati ottenuti attraverso il calcolo dei fotogrammi delle polveri.

6. ESAME DEI FOTOGRAMMI OTTENUTI CON IL METODO DELLE POLVERI.

Innanzitutto ho esaminato i metalli puri. Ho fotografato del filo di magnesio trafilato di un millimetro di diametro ed un cilindretto di cadmio di egual diametro, ottenuto per battitura di un pezzo di cadmio Kahlbaum. Ho anche esaminato dei bastoncini di cadmio temprati e ricotti ottenuti per fusione.

Apparentemente diverso dal fotogramma del cadmio battuto, appare quello del cadmio temprato e ruotato. Ha l'aspetto di un fotogramma tipo « cristallo rotante ». Per lunga ricottura a 200° si ha una variazione apparente di struttura ed un fotogramma identico a quello del cadmio battuto. Questo fenomeno di ricristallizzazione a temperatura notevolmente inferiore al punto di fusione, non è legato ad una trasformazione allotropica del cadmio, come a prima vista può sembrare, e come aveva recentemente affermato

Grenwood ⁽⁵⁴⁾, che supponeva esistessero per il cadmio due forme α e β . Posteriormente negò questa ipotesi Cook ⁽⁵⁵⁾.

Non mi fu possibile ordinare le linee del fotogramma temprato, che secondo la supposizione di un reticolo esagonale compatto avente un rapporto assiale 1,89 identico a quello del cadmio ordinario. La notevole differenza di intensità di alcune linee, la comparsa in più di altre dovute alle riflessioni K_{β} corrispondenti ad alcune K_{α} divenute più intense, l'indebolimento di tante altre, alcune non più visibili, è solo spiegabile con la supposizione che durante la rapida solidificazione i cristalli si sviluppino con una orientazione preferita. Nel fotogramma, invece delle solite linee curve si hanno in corrispondenza alle parti centrali di queste dei tratti quasi rettilinei. Appaiono di questo tipo e notevolmente rinforzate le riflessioni dovute a quelle faccie che hanno uno dei due primi indici uguale a zero. I cristalli avrebbero perciò una orientazione preferita con l'asse senario normale alla superficie cilindrica del cilindretto. Durante la ricottura va scomparendo questa speciale orientazione. Viene così confermata la supposizione della ricristallizzazione e non quella del dimorfismo, ricristallizzazione osservata da Tammann ⁽⁵⁶⁾ e seguita röntgenograficamente da Nisikawa Asahara ⁽⁵⁷⁾.

Tanto per il cadmio battuto che per quello temprato e ricotto ho calcolato un rapporto assiale di 1,89 ed un lato della cella elementare di 2,98 Å, in perfetto accordo con quello dato da Hull ⁽⁵⁹⁾, ma leggermente inferiore a quello (2,995) dato da Thimme ⁽⁵⁸⁾.

Per il magnesio trafilato si è trovato un rapporto assiale 1,624 ed un lato della cella 3,20 Å, valore leggermente inferiore al 3,22 trovato da Hull ⁽⁵⁹⁾.

Furono coi raggi X esaminate le leghe contenenti il 5, 10, 15, 30, 40, 50, 60, 70, 85 % di magnesio (percentuali atomiche).

Sono unite le tabelle relative al calcolo dei principali fotogrammi. Non sono riportate le tabelle delle leghe che hanno subito una ricottura di sole due ore, perchè nella maggior parte dei casi queste non presentano che uno stato di trasformazione incompleto e fotogrammi d'aspetto intermedio tra quelli delle leghe temprate e di quelle ricotte.

⁽⁵⁴⁾ Greenwood, Trans Faraday Soc., 16, 681 (1922). ⁽⁵⁵⁾ Cook, Metal. Ind. London, 22, 195 (1923); Inst. Metall., 29, 119 (1923). ⁽⁵⁶⁾ Tammann e Faust, Zeitsch. Phys. Chem., 75, 112 (1910); Tammann e Dabel, Zeitsch. anorg. Chem., 126, 115 (1922); Tammann, Zeitsch. anorg. Chem., 121, 227 (1922). ⁽⁵⁷⁾ Nisikawa Asahara, Phys. Rev., 15, 38 (1920); Zeit. Metall., 13, 282 (1921). ⁽⁵⁸⁾ Thimme, Jahrb. Math. Naturwiss. Fakultat. Göttingen, 3 (1923); Phys. Ber., 990 (1924). ⁽⁵⁹⁾ Hull e Davey, Phys. Rev., [2], 17, 266, 549, 571 (1921).

Nelle tabelle sono indicati successivamente:

L'angolo θ doppio dell'angolo di riflessione.

L'intensità stimata delle linee: J .

La distanza d tra i piani riflettenti.

Gli indici delle faccie corrispondenti. (Indici di Bravais).

Il lato della cella elementare dedotto colla solita formula:

$$a = d \sqrt{1.333 (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}$$

Il valore di a così calcolato è più o meno inferiore al valore esatto, perchè nelle tabelle non è stata per brevità introdotta la correzione, che risulterebbe più o meno forte a seconda del diametro del preparato e la centratura di questo durante la rotazione.

Si deve assumere come valore vero quello massimo a cui tendono i valori di a per le ultime faccie e cioè per angoli θ tendenti a 180° .

Dall'esame dei fotogrammi nelle leghe temprate, ricche di Cd non sono presenti quelle linee « tipo cristallo rotante » caratteristiche del cadmio temprato. Già nelle leghe contenenti il 10% di magnesio in peso non se ne ritrova alcuna traccia.

Ciò indica che i cristalli di tali leghe non hanno la proprietà di presentarsi come quelli del cadmio puro con una orientazione preferita, e nemmeno di subire una così evidente ricristallizzazione per ricottura.

I fotogrammi delle leghe temprate sono schematicamente riprodotti in fig. 3.

Dalle tabelle relative ai fotogrammi di Deby si deduce:

Le leghe al 95% di cadmio differiscono dal cadmio puro per un leggero spostamento delle linee. Esse si ordinerebbero meglio con una supposizione di un rapporto assiale 1,885 invece dell'1,89 osservato per il cadmio metallico.

Il lato della cella è leggermente superiore a quello del cadmio e pare più vicino a 2,99 (invece del 2,98 del cadmio).

Le linee che non si ordinano con tale supposizione sono pochissime, e nella tabella sono state ordinate per una struttura avente un $c/a = 1,624$ identico a quello del magnesio. Dato il loro esiguo numero e la loro debolezza è azzardato il voler ritenere che esista nella lega una certa quantità di cristalli possedenti una struttura tipo magnesio, piuttosto che voler invece affermare che tali linee siano solo dovute ad altre cause accidentali, quali la non monocromaticità dei tubi ad elettroni.

Lega al 90% di cadmio. -- Tanto per la lega temprata che per la ricotta i fotogrammi hanno un aspetto intermedio tra quelli delle leghe all'85 ed al 95% di cadmio, e valgano per essi le stesse considerazioni.

Lega all'85% di cadmio. — Nella lega temprata si osserva il reticolo del cadmio, leggermente deformato un c/a 1,88 ed un $a = 2,99 \text{ \AA}$.

Dalla tabella si dedurrebbe come limite massimo a cui tendono i valori di a calcolati un valore di 2,77, perchè nella tabella non

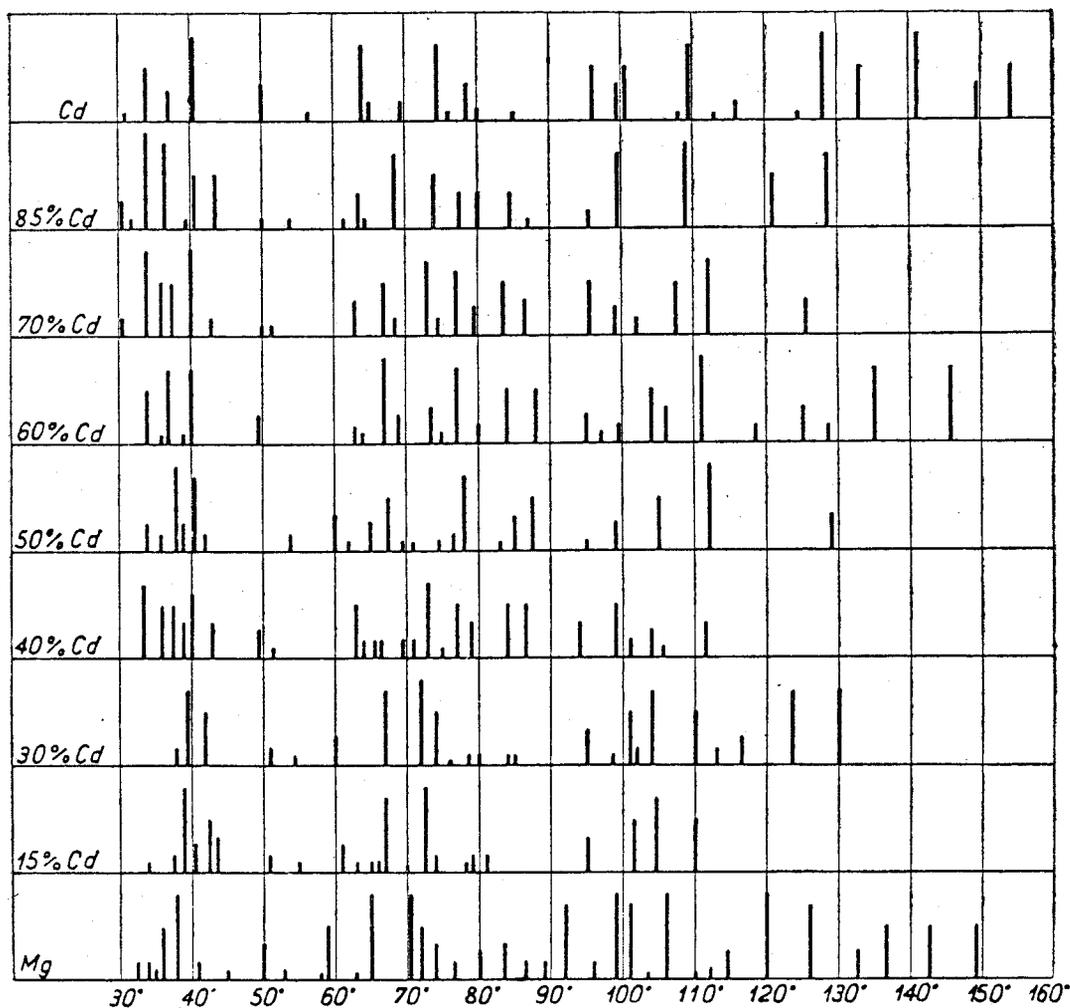


FIG. 3.

è stata introdotta la correzione per il diametro del preparato, in questo caso uguale a 1,5 mm.

Alcune linee tra le più deboli non si lasciano ordinare colla supposizione precedente, e corrispondono come posizione ad alcune tra le più forti linee della lega al 50%. Esse si ordinano bene con la supposizione di una struttura esagonale con un $c/a = 1,624$. Questo indica che nella lega temprata sono presenti due tipi di cristalli, gli uni aventi una struttura del tipo del cadmio, gli altri di quello del magnesio.

Per la lega all'85 % *ricotta* lungamente, fu fatto un fotogramma con un'altra camera più esatta e mediante un tubo ad ioni. Esso fu calcolato per tutte e due le supposizioni: $c/a = 1,88$ e $c/a = 1,89$. Per i valori relativi di a si osserva una differenza per faccie aventi il terzo indice elevato. Un valore del c/a intermedio pare più probabile. Risulterebbe quindi $c/a = 1,885$ ed $a = 2,98$. Quelle poche linee in più, riscontrate nel fotogramma temprato, sono quasi tutte scomparse.

Leghe al 70 % di cadmio — La maggior parte delle linee nella lega temprata si ordinano molto bene per una struttura avente un $c/a = 1,875-1,880$ ed un $a = 3,01-3,02 \text{ \AA}$. Sono in numero maggiore e più intense che nel caso precedente le linee che si ordinano bene secondo una struttura analoga a quella del magnesio con un $c/a = 1,624$ ed un $a = 3,14$ ($3,22$ per il magnesio).

Nella lega *ricotta* scompare la maggior parte delle linee dovute ai cristalli aventi struttura tipo magnesio.

Leghe al 60 % di cadmio. — Nella lega temprata si ritrovano all'incirca le stesse linee della lega al 70 %. Nella tabella annessa ho calcolato, per le linee dovute ai cristalli tipo cadmio, il lato della cella secondo un $c/a = 1,88$. Per le faccie aventi il terzo indice elevato (ad es. 004, 104, 105, 106) risulta con tale supposizione un valore di a più piccolo che non per le altre faccie.

Quindi il c/a effettivo è leggermente inferiore al supposto e verosimilmente intorno ad 1,875.

Appaiono relativamente in quantità maggiore che nel caso precedente le linee dovute a cristalli aventi un reticolo analogo a quello del magnesio. Nella lega *ricotta* esse scompaiono quasi completamente.

Leghe al 50 % di cadmio. — Nelle leghe temprate si osservano nel caso precedente due sistemi di linee più intense: quelle dovute a cristalli aventi reticolo definito da un $c/a = 1,624$ ed $a = 3,14$ ed in quantità poco minore quelle dovute ad un reticolo con $c/a = 1,775$ ed $a = 3,01 \text{ \AA}$.

Non sono riuscito, malgrado i numerosi tentativi fatti ad ordinare le linee secondo supposizioni di struttura diverse. Il numero relativamente piccolo di linee dovrebbe negare *a priori* la esistenza di cristalli aventi simmetria minore della rombica. Nessuna struttura romboedrica o tetragonale può da sola spiegare questi fotogrammi (solo per una struttura romboedrica con un $c/a = 1,66$ potrebbero ordinarsi molte linee, ma i valori che risultano dalla densità rendono questa struttura inammissibile).

La lega al 50 % *ricotta* è notevolmente diversa da quella temprata, in quanto sono scomparse quasi tutte le linee dovute a cristalli di reticolo tipo magnesio, mentre sono notevolmente aumentate di intensità quelle dovute a cristalli tipo cadmio.

Il c/a di questi cristalli risulta 1,875; non è avvenuta quindi una scissione di cristalli misti nei componenti, che potrebbe spie-

gare l'indebolimento delle linee tipo magnesio (avendo questo un peso atomico piccolo in confronto del cadmio), ma una decomposizione delle soluzioni solide in magnesio, instabili a bassa temperatura, con formazione di soluzioni solide in cadmio.

Nell'esame delle leghe spontaneamente disgregate, si hanno fotogrammi simili a quelli delle leghe ricotte lungamente; colla sola differenza che in quelle i cristalli tipo cadmio sembrano avere un c/a maggiore e quasi eguale a 1,89, mentre quelli tipo magnesio un maggiore lato della cella.

Si dedurrebbe da ciò che la trasformazione spontanea alla temperatura ordinaria avviene con formazione di soluzioni solide meno ricche di soluto di quanto non avvenga per le trasformazioni a temperatura più alta.

Leghe al 40% di cadmio. — Nel fotogramma della lega temprata, simile a quello della lega al 50% si hanno, come in questo, due tipi di linee.

Così pure per le leghe spontaneamente disgregate e per quelle lungamente ricotte valgono le considerazioni fatte per le leghe al 50%, colla sola differenza che sono più intense le linee dovute ai cristalli aventi reticolo del tipo magnesio.

Leghe al 30% di cadmio. — Nella lega temprata tutte le linee si ordinano per un $c/a = 1,624$ ed $a = 3,15$, meno pochissime linee deboli che sono ordinabili per un $c/a = 1,77-1,98$. Queste ultime linee si ritrovano ancora più indebolite nella lega ricotta.

Non si osserva però notevole differenza nei due fotogrammi, pur avvenendo indubbiamente una trasformazione durante la ricottura, come risulta chiaramente dai fotogrammi di Laue, descritti in seguito.

Leghe al 15% di cadmio. — Nella lega temprata sono pochissime le linee non ordinabili secondo una struttura avente un c/a , 1,624 e per la maggior parte debolissime. Esse scompaiono quasi completamente nella lega lungamente ricotta.

Quest'ultima è stata fotografata con una nuova camera più rigida e con un tubo di Hadding; nelle identiche condizioni si è ripetuto l'esame di un filo di magnesio puro di un millimetro di diametro. Paragono i valori di a non corretti per le ultime linee dei due fotogrammi:

h	K	l	a nel Kg	Nella lega 85% Mg	Differenza
2	0	3	3,153	3,085	0,068 10^{-8} cm.
1	2	3	3,170	3,120	0,063
1	2	1	3,177	3,114	0,065
3	0	2	3,185	3,120	0,065

Differenza media 0,065 Å.

Se si suppone $3,22 \text{ \AA}$ come lunghezza del lato della cella del magnesio puro, risulterà per quella della lega all'85 % di magnesio ricotta $a = 3,155 \text{ \AA}$.

Se nella lega all'85 % di magnesio i cristalli misti si scindessero durante la ricottura nei componenti, dovrebbero aumentare di intensità le linee dovute al cadmio; ciò non avviene in modo sensibile.

In questo caso la ricottura agirebbe soltanto sui cristalli di diversa composizione, formati durante il brusco raffreddamento, per dare luogo a dei cristalli di composizione omogenea.

Esame dei fotogrammi di Laue.

Furono esaminati i cristalli ottenuti per sfaldatura di leghe normalmente raffreddate contenenti rispettivamente il 30, 40, 50 % di cadmio.

Le leghe al 30-40 % di cadmio durante la lenta solidificazione hanno segregato alla superficie dei cristalli bianchi più ricchi di magnesio, e quindi più leggeri, mentre, in basso si sono formati cristalli scuri relativamente più ricchi del cadmio.

Trasformati questi spontaneamente in polvere per lungo riposo alla temperatura ordinaria, rimasero separati i cristalli bianchi.

Per la lega al 30 % di cadmio una gran parte della massa è costituita da un unico cristallo, o per lo meno da più strati cristallini sovrapposti mantenendo la stessa orientazione, e precisamente l'asse senario normale alla prima superficie di solidificazione. Per percussione si ottengono delle laminette che presentano una facile sfaldabilità secondo una sola giacitura.

Tali laminette furono facilmente esaminate con il metodo di Laue, ma non tutte risultarono di costituzione uniforme, ma formate dalla sovrapposizione di strati aventi reticoli leggermente deformati e quindi forse composizione leggerissimamente diversa.

I cristalli segregati dalle leghe contenenti meno del 60 % di magnesio hanno aspetto totalmente diverso (per sfaldatura si riesce con difficoltà ad ottenerne di dimensioni esaminabili) e per lo più presentano facce formanti tra loro angoli acutissimi.

Dalla lega al 50 % solo con grande difficoltà si riesce a separare dei cristalli unici con una faccia individuabile, ma per lo più deformati, e di spessore e quindi di opacità tale da non poter essere esaminati.

I fotogrammi dei cristalli segregati dalla lega al 70 % di magnesio presentano una bellissima simmetria esagonale, con l'asse senario normale al piano di sfaldatura.

Anche i cristalli lucenti segregatisi per primi dalla lega al 60 % di magnesio forniscono fotogrammi di aspetto simile. Non presen-

tano però la composizione media della lega perchè contengono oltre il 70-75 % di magnesio.

Ho calcolato un fotogramma eseguito ad una distanza di cm. 4,797 su di un cristallo di 0,25 mm. di spessore, con un tubo alimentato, sotto una differenza di potenziale di 65 Kw., da una corrente di 8-10 milliamp., per un'ora e 30'.

Fissati facilmente gli indici delle faccie che generarono le singole macchie di Laue, ho calcolato, in base alla distanza corretta il c/a del cristallo, secondo la formula:

$$\frac{c}{a} \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{1}{h} \cos. 30^{\circ}$$

valida per quelle faccie aventi uno dei due primi indici uguale a zero (L è la distanza del centro del fascio primario della macchia per un fotogramma idealmente centrato).

Risulta:

h	k	l	L	$\operatorname{tg} \theta : 2$	c/a
3	3	2	47,85	0,412	0,810
2	2	1	32,74	0,308	0,811
3	0	1	39,10	0,356	0,816
4	0	1	27,40	0,265	0,817
5	0	1	21,35	0,212	0,817

Per le faccie aventi i due primi indici eguali il c/a è stato calcolato con la formula:

$$2 \frac{c}{a} \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{1}{h}$$

Risulta come valore medio 0,814. Questo od un suo multiplo è il c/a effettivo. Infatti il doppio di tale valore è 1,628 (circa eguale al c/a del magnesio puro 1,624).

Lo stesso valore si calcola dal lato della proiezione gnomonica che è riprodotta in fig. 4.

Supponendo quindi in accordo coi fotogrammi di Deby, una struttura analoga a quella del magnesio, bisognerà raddoppiare nella tabellina precedente tutti e due i primi due indici.

Da un calcolo eseguito per i punti più vicini alla macchia primaria, non risulta per nessuno di essi e per quest'ultima ipotesi

una lunghezza d'onda minore di $0,19 \text{ \AA}$ (valore della lunghezza di onda minima emessa dal tubo). La cella unitaria è quindi approssimativamente delle dimensioni di quella del magnesio puro.

Quindi i cristalli misti che si segregano da una lega al 30 % di cadmio normalmente raffreddata ubbidiscono pienamente alla definizione data di soluzione solida ideale.

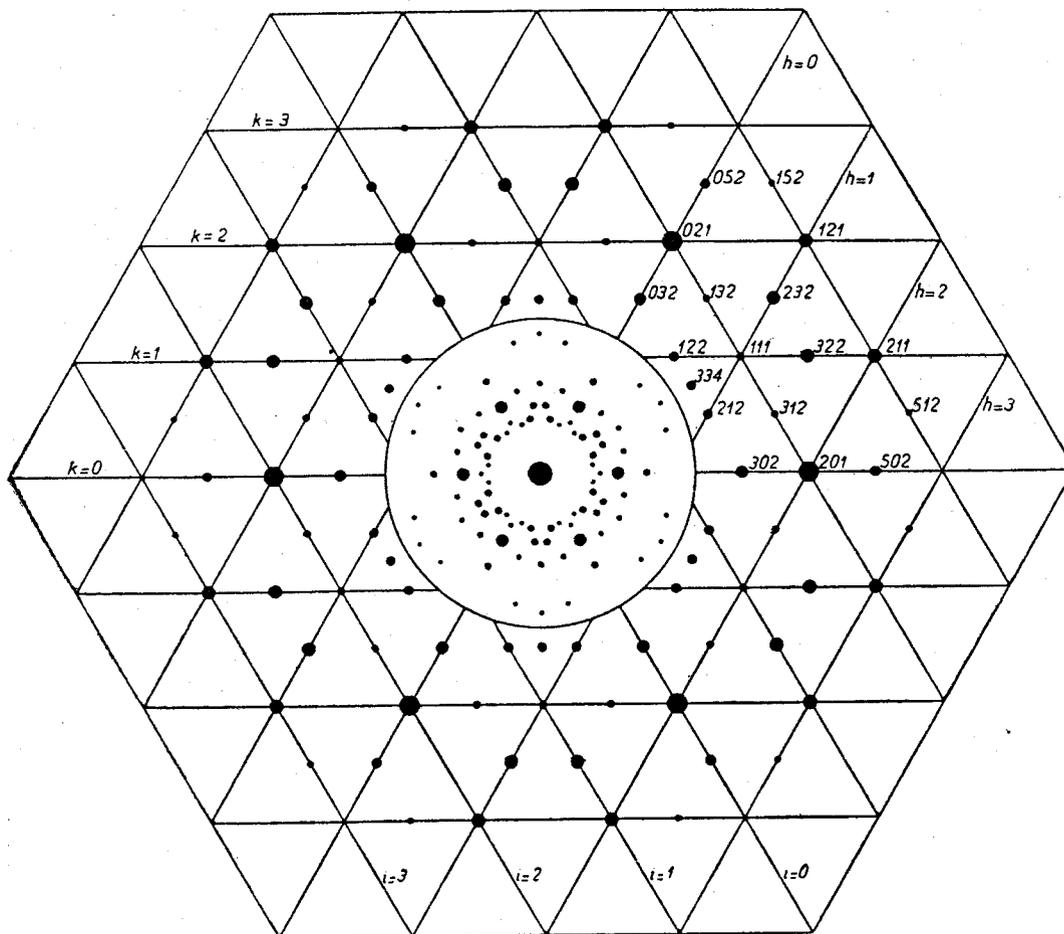


FIG. 4.

Gli atomi di cadmio devono essere disposti in tali cristalli disordinatamente; la loro solubilità è giustificata dalla piccola differenza che esiste tra i volumi atomici del cadmio e del magnesio.

Questi pur avendo celle di forma notevolmente diversa (si suppone che il cadmio ha gli atomi di forma ellissoidica notevolmente allungata) hanno volumi della cella elementare quasi eguali e precisamente $14,52 \cdot 10^{-24}$ cmc. per il cadmio e $14,57 \cdot 10^{-24}$ per il magnesio.

Furono fatti vari fotogrammi di leghe al 40 % di cadmio ponendo normalmente ai raggi X i vari tipi di faccine che si ottengono per sfaldatura.

Si ebbero così due tipi di fotogrammi: uno completamente asimmetrico (dovuto forse ad una faccia di piramide); l'altro con apparente simmetria rombica.

Per quest'ultimo caso furono fatti più fotogrammi per portare con successive approssimazioni la faccia considerata normalmente al fascio primario.

Riporto i valori calcolati per i punti situati sui due assi d'apparente simmetria binaria del fotogramma:

tg θ	Distanza gnomonica	Indici secondo croce assiale rombica	Lato della proiezione gnomonica
0,991	12,12	2 0 1	6,06
0,582	18,55	3 0 1	6,18
0,423	24,65	4 0 1	6,16
0,773	36,70	6 0 1	6,12
0,136	72,16	12 0 1	6,13
0,614	17,80	0 5 1	3,56

} media 6,14

Gli indici furono assegnati in base alla proiezione gnomonica.

Il rapporto a/c risulta 0,815 ($1/2$, 1,630).

Al solo punto presente sull'altro apparente asse di simmetria del fotogramma ho assegnato gli indici (0 5 1); risultò per il lato della proiezione gnomonica cm. 3,56 e quindi per la croce assiale rombica b/c 1,404. Volendoci riferire ad assi a 120° (per quelli nel piano normale al fotogramma) risulta dai valori che si calcolano per l'ultima faccia considerata b''/c uguale circa ad 1.

La faccia esaminata è quindi una faccia di prisma di un cristallo appartenente al sistema romboedrico o esagonale con c/a 1,630.

Riferendomi ora ad una croce assiale esagonale ho calcolato la lunghezza d'onda per tali riflessioni:

h k l	Sen $\theta/2$	n per a 3,22
1 0 2	0,381	0,904
1 0 3	0,259	0,432
1 0 4	0,199	2,253
1 0 6	0,132	0,114
1 0 12	0,0668	0,029
1 4 0	0,271	0,329

Essendo la lunghezza d'onda minima possibile nel nostro caso 0,165, la minima cella unitaria che può permettere la presenza di tutti i nostri punti di Laue deve avere un lato 6 volte maggiore di quello della cella elementare del magnesio puro ed un'altezza tre volte maggiore.

Tale cella elementare conterrebbe 216 atomi. Senza voler affermare questi valori, basati su di un ristretto numero di riflessione e su fotogrammi imperfetti, si può ciò nondimeno affermare che la cella è comunque molta grande.

Qui non si è più in presenza di una soluzione solida ideale. Gli atomi del cadmio non si dispongono disordinatamente nel reticolo del magnesio, ma secondo una distribuzione regolare che, secondo le ipotesi precedenti, si ripeterebbe ogni sei delle celle primitive.

Questa distribuzione ordinata di atomi di cadmio a quelli del magnesio produce una variazione notevole delle proprietà dei cristalli misti. Non è facile, ad esempio, ottenere per sfaldatura delle faccie normali all'asse singolare, come invece avviene con estrema facilità per le leghe a più del 70 % di magnesio.

Inoltre alcuni cristalli al 30 % di cadmio furono immersi per una trentina di ore in aria liquida, ma in questo trattamento non subirono alcuna trasformazione apparente attraverso i fotogrammi di Laue.

TABELLA N. 1. - Cadmio puro battuto.

θ	Int.	sen. θ	d	h i l	a	Osservaz.
30,7	ddd	0,268				
33,9	mf	0,291	2,648	0 0 2	2,778	
36,8	md	0,316	2,432	1 0 0	2,813	
40,7	ff	0,348	2,111	1 0 1	2,810	
50,0	m	0,423	1,824	1 0 2	2,842	
56,8	ddd	0,471				(103) β
63,8	f	0,528	1,458	1 0 3	2,863	
65,0	d	0,557	1,433	1 1 0	2,866	
69,4	d	0,569	1,333	0 0 4	2,967	
74,3	f	0,604	1,274	1 1 2	2,883	
76,2	ddd	0,615	1,251	2 0 0	2,890	
78,3	m	0,631	1,220	2 0 1	2,891	
80,0	dd	0,642	1,198	1 0 4	2,892	
85,0	ddd	0,575	1,140	2 0 2	2,900	
95,7	mf	0,741	1,038	2 0 3	2,912	
99,3	m	0,762	1,011	1 0 5	2,917	
100,5	mf	0,768	1,002	1 1 4	2,918	
108,0	ddd	0,809	(0,951)	(1 2 0)	(2,905)	(123) β
109,3	f	0,814	0,946	1 2 1	2,932	
113,0	ddd	0,834	0,923	0 0 5	2,932	
116,2	d	0,848	0,908	1 2 2	2,933	
124,4	ddd	0,884	0,871	1 0 6	2,920	
127,0	ff	0,900	0,855	1 2 3	2,945	
132,2	mf	0,916	0,841	2 0 5	2,955	
140,7	ff	0,942	0,818	3 0 2	2,963	
149,5	m	0,074	0,799	1 2 4	2,972	
153,7	mf	0,964	0,791	1 1 5	2,970	

Legga 85% Cd — 15% Mg temprata e ruotata ($\mathcal{L} = 1,5$)

θ	I	d	Struttura tipo cadmio			Struttura tipo Mg			Osserv.
			Struttura tipo cadmio			Struttura tipo Mg			
			h k l	c/a = 1,88	c/a = 1,89	h k l	c/a = 1,88	c/a = 1,89	
30,4	md								
31,7	dd	2,672							
33,8	fff	2,480	0 0 2 (β)	2,85	0 0 2 (β)	2,83			
36,3	ff	2,297	1 0 0	2,86	1 0 0	2,86	1 0 1	3,01	
39,3	dd	2,242	1 0 1	2,85	1 0 1	2,85			
40,4	mf	2,105							
43,4	mf	1,827	1 0 2	2,87	1 0 2	2,86			
49,9	dd	1,693							
54	dd	1,512							
61,4	dd	1,469	1 0 3	2,88	1 0 3	2,88	1 1 0	3,025	
63,4	m	1,449	1 1 0	2,90	1 1 0	2,90			
64,4	dd	1,351	0 0 4	2,88	0 0 4	2,86			
68,6	f	1,279	1 1 2	2,90	1 1 2	2,90			
74,2	mf	1,227	2 0 1	2,91	2 0 1	2,91			
77,6	m	1,198	1 0 4	2,90	1 0 4	2,90			
79,9	m	1,143	2 0 2	2,90	2 0 2	2,91			
84,5	m	1,118							
87	dd	1,041	2 0 3	2,92	2 0 3	2,92			
95,3	(m)d	1,012	1 0 5	2,63	1 0 5	2,92			
99,3	f	0,948	1 2 1	2,90	1 2 1	2,94			
108,6	ff	0,943	2 0 4	2,96	2 0 4	2,95			
109,8	ff	0,880	1 0 6	2,96	1 0 6	2,96			
121,8	mf	0,855	1 2 3	2,95	1 2 3	2,94			
128,5	f		3 0 0	2,96	3 0 0	2,96			

Legga 95% Cd — 5% Mg. Temperata

θ	Intens. osserv.	d	Struttura tipo cadmio			Struttura tipo Mg		
			Struttura tipo cadmio			Struttura tipo Mg		
			h i l	c/a = 1,89	c/a = 1,88	h i l	c/a = 1,88	c/a = 1,89
21,1	dd							
34,2	ff	2,627	0 0 2 (β)	2,78	0 0 2 (β)	2,80		
36,9	ff	2,440	0 0 2	2,82	0 0 2	2,82	0 0 2	2,83
39,4	d	2,291	1 0 0					
40,5	f	2,223	1 0 1	2,83	1 0 1	2,83		
43,6	f	2,188						
50,0	md	1,822	1 0 2	2,85	1 0 2	2,86	1 0 1	2,87
54,0	d	1,693						
63,8	mf	1,460	1 0 3	2,87	1 0 3	2,88		
64,6	m	1,441	1 1 0	2,88	1 1 0	2,88		
68,8	m	1,368	(1 1 1)	(2,85)	(2,85)	(2,85)		
69,7	mf	1,350	0 0 4	2,86	0 0 4	2,89		
71,7	d	1,316	1 0 4 (β)					
74,0	m	1,274	1 1 2	2,88	1 1 2	2,89		
75,6	md	1,258	2 0 0	2,90	2 0 0	2,90		
77,9	mf	1,224	2 0 1	2,90	2 0 1	2,90		
80,2	m(f)	1,195	1 0 4	2,88	1 0 4	2,90		
82,3	d	1,168	2 0 3 (β)					
84,7	f	1,142	2 0 2	2,90	2 0 2	2,90		
87,6	dd	1,110	1 1 4 (β)					
95,3	md	1,041	2 0 3	2,92	2 0 3	2,92	1 0 4	3,02
100,2	ff	1,005	1 1 4	2,93	1 1 4	2,94		
105,2	d	0,968	1 2 0	2,95	1 2 0	2,95		
108,7	ff	0,947	1 2 1	2,94	1 2 1	2,94		
111,2	mf	0,932	2 0 4	2,92	2 0 4	2,92		
115,3	m	0,911	0 0 6	2,96	0 0 6	2,96		
118,4	md	0,898	1 1 5	2,94	1 1 5	2,95		
120,9	f	0,883	1 0 6	2,97	1 0 6	2,98		
128,7	ff	0,857	1 2 3	2,96	1 2 3	2,97		
133,6	mf	0,841	2 0 5	2,95	2 0 5	2,97		

Cd 70 % — Mg 30 % (Temperata)

θ	I	d	Struttura tipo Cd c/a = 1,88		Struttura tipo Mg c/a = 1,644	
			h k l	a	h k l	a
30,3	d	2,840	0 0 1 (β)	2,84		
33,7	ff	2,665	0 0 2	2,88		
36,1	mf	2,490	1 0 0		0 0 2	2,97
37,3	mf	2,418			1 0 1	2,95
40,1	ff	2,250	1 0 1	2,87		
42,9	d	2,121				
49,7	dd	1,833	1 0 2	2,88	1 0 2	3,00
51,3	dd	1,776				
62,9	m	1,479	1 0 3	2,92	1 0 3	3,05
67	mf	1,398				
68,2	d	1,375	0 0 4	2,93	1 1 2	3,05
72,9	f	1,299			(2 0 1)	(3,04)
74,5	d	1,270	2 0 0	2,93	(0 0 4)	(3,04)
77,2	mf	1,232	2 0 1	2,92		
79,4	md	1,205	1 0 4	2,92		
88,3	mf	1,152	2 0 2	2,93	1 0 4	3,06
86,4	m	1,125			2 0 3	3,08
95,3	mf	1,041			1 2 0	3,09
99,2	md	1,013			1 2 1	3,09
102,1	d	0,992				
105,2	mf	0,975	1 2 0	5,96		
111,8	ff	0,929	0 0 6	2,97	(2 0 4)	(3,13)
125,6	m	0,866	1 2 3	2,99		
			3 0 0	3,00		

Lega Cd 85 % — Mg 15 % Ricotta 60 ore (anticatodo Cu tubo Hadding)

θ	Intensità osservata	d	Struttura tipo cadmio		c/a = 1,88 a
			h k l	c/a = 1,89 a	
33,8	m	2,662	0 0 2	2,820	2,836
36,8	m	2,452	1 0 0	2,835	2,835
40,35	f	2,240	1 0 1	2,848	2,850
45,1	ddd	2,022			
49,9	m	1,828	1 0 2	2,863	2,872
56,7	ddd	1,620	1 1 0 (β)		
63	f	1,475	1 0 3	2,869	2,922
64,2	mf	1,450	1 1 0	2,900	2,900
65,9	dd	1,418			
68,7	md	1,367	0 0 4	2,896	2,927
73,6	ff	1,288	1 1 2	2,915	2,920
75,2	dd	1,264	2 0 0	2,920	2,920
77,4	ff	1,232	2 0 1	2,921	2,922
79,9	d	1,208	1 0 4	2,917	2,928
84	m	1,150	2 0 2	2,925	2,927
87,3	dd	1,116			
94,8	f	1,045	2 0 3	2,930	2,936
98,6	md	1,017	1 0 5	2,936	2,950
93,8	f	1,009	1 1 4	2,940	2,946
106,2	md	0,965	1 2 0	9,946	2,946
108,8	fff	0,950	1 2 1	2,945	2,945
110,1	d	0,938	2 0 4	2,940	2,950
115,2	mf	0,913	1 2 2	2,950	2,952
117,3	dd	0,902	1 0 6	2,930	2,948
127,8	mf	0,857	1 2 3	2,948	2,957
132,6	ff	0,841	2 0 5	2,955	2,963

70 % Cd — 30 % Mg ricotta 50 ore (tubo Hadding)

θ	I	d	Struttura tipo cadmio		
			h k l	c a = 1,88 a	e a = 1,89 a
33,7	md	2,665	0 0 2	2,84	2,82
36,5	m	2,462	1 0 0	2,85	2,85
40,1	f	2,248	1 0 1	2,86	2,86
49,3	m	1,848	1 0 2	2,90	2,89
55	dd	1,666			
56,2	dd	1,633			
62,1	f	1,495	1 0 3	2,95	2,93
63,2	d	1,470	1 1 0	2,94	2,94
64,6	dd	1,640			
68,7	dd	1,378	0 0 4	2,94	2,92
72,8	f	1,300	1 1 2	2,95	2,94
74,4	d	1,267	2 0 0	2,93	2,92
76,7	f	1,239	2 0 1	2,94	2,94
78,2	dd	1,220	1 0 4	2,96	2,94
83,2	d	1,159	2 0 2	2,97	2,96
93,8	m	1,053	2 0 3	2,96	2,95
98,5	mf	1,018	1 0 5	2,98	2,94
107,2	ff	0,957	1 1 4	2,97	2,86
114,5	md	0,886	1 2 1	2,97	2,97
126,5	ff	0,862	1 2 3	2,98	2,98
131,7	m	0,843	3 0 1	2,98	2,96
			2 0 5		

Legg 60 % Cd — 40 % Mg temprata.

θ	I	d	Struttura tipo Cd c a = 1,88		Struttura tipo Mg c a = 1,624	
			h k l	a	h k l	a
33,8	mf	2,673	0 0 2	2,848	0 0 2	2,98
36,2	dd	2,475	1 0 0	2,858	1 0 1	3,02
37,3	ff	2,418				
39,1	dd	2,305				
40,2	f	2,245	1 0 1	2,858		
59,3	md	1,559	0 0 3	2,887		
62,9	d	1,479	1 0 3	2,917		
64,2	dd	1,451	1 1 0	2,902		
66,9	ff	1,399			1 0 3	3,05
69	md	1,360	0 0 4	2,900		
73,4	m	1,285	1 1 2	2,912		
74,7	dd	1,270	2 0 0	2,932		
77,3	f	1,229	2 0 1	2,915		
79,7	d	1,201	1 0 4	2,907		
84,1	mf	1,149	2 0 2	2,921		
86,7	mf	1,122			1 0 4	3,050
94,8	md	1,045	2 0 3	2,935	2 0 3	3,05
97	dd	1,029				
99,3	d	1,013	1 0 5	2,940		
104,1	mf	0,978	1 1 4	2,961		
105,9	m	0,967	1 2 0	2,953		
111,2	ff	0,933	2 0 4	2,950		
118,5	d	0,896			3 0 0	3,10
124,8	m	0,871	(1 0 6)	(2,933)	1 2 3	3,11
128,5	d	0,855	1 2 3	2,950		
134,9	f	0,844	3 0 0	2,960		
145,3	f	0,807	2 0 5	2,973		
	f		1 2 4	2,990		

Lega Mg 50 % — Cd 50 % — ricotta 30 ore (Cu ant. nuovo).

θ	I	d	Struttura tipo cadmio		
			h k l	c/a = 1,88 a	c/a = 1,89 a
33,5	mf	2,67	0 0 2	2,84	2,83
35,8	md	2,507	1 0 1 (β)		2,83
36,8	mf	2,445	1 0 0	2,83	2,86
39,9	ff	2,252	1 0 1	2,86	
42,6	md	2,143			
49,2	md	1,846	1 0 2	2,93	2,88
62,8	mf	1,478	1 0 3	2,93	2,90
68,2	m	1,372	1 0 4	2,92	2,90
73,2	ff	1,292	1 1 2	2,93	2,92
76,9	f	1,237	2 0 1	2,93	2,93
79,5	mf	1,203	1 0 4	2,92	2,90
83,8	m	1,151	2 0 2	2,93	2,92
86,1	ddd	1,121	1 1 4 (β)		
94,6	mf	1,041	2 0 3	2,93	2,92
99,5	l	1,008	1 0 5	2,93	2,94
104,3	md	0,964	1 1 4	2,94	2,97
108	mf	0,951	1 2 0	2,97	2,95
110,5	f	0,936	1 2 1	2,95	2,93
115	dd	0,913	2 0 4	2,94	2,95
120,5	md	0,886	1 2 2	2,95	2,95
127,2	ff	0,860	1 0 6	3 —	2,96
			1 2 3	2,97	2,97
			3 0 0	2,98	

Mg 50 % — Cd 50 % temprata (antic. Cu nuovo).

θ	Intensità osservata	d	Struttura tipo Cd			Osserv.
			h k l	c/a = 1,88 a	c/a = 1,624 a	
34,1	md	2,565	0 0 2	2,73	2,89	(β)
35,9	d	2,368	1 0 5		2,92	
37,7	ff	2,230	0 0 2	2,73	2,92	
39,1	md	2,218	1 0 1	2,82	2,92	
40,6	f	2,103				
42,1	d	1,696				(β)
54	d	1,536				
60,1	m	1,494			2,99	
62	dd	1,433	1 1 0	2,87	3,02	
65	md	1,387	1 0 3	2,88	3,04	(β)
67,5	mf	1,351	2 0 0	2,88	3,04	
66,5	dd	1,320	2 0 1	2,88	3,05	
71,3	dd	1,275	0 0 4	2,88	3,03	(β)
74,4	dd	1,242	2 0 0	2,90	3,10	(β)
76,5	d	1,224	2 0 1	2,91	3,13	
78	f	1,165	1 1 3	2,97	3,13	
82,8	dd	1,139	1 2 0	2,96	3,13	
85	m	1,116	0 0 6	2,99		
87,4	mf	1,043	3 0 1	2,96		
95	dd	1,016	3 0 0			
97,8	md	0,973				
105	mf	0,628				
112	ff	0,853				
129	m					

Lega 60 % Mg — 40 % Cd spontaneamente disgregata e macinata.

θ	I	d	Struttura tipo Cd c/a = 1,89		Struttura tipo Mg c/a = 1,624	
			h k l	a	h k l	a
34,3	f	2,616	0 0 2	2,86	0 0 2	2,98
37,2	mi	2,420	1 0 0	2,80	1 0 1	2,99
38,4	d	2,295	1 0 1	2,81	1 0 2	3,03
41	ff	2,207	{ 0 0 3	2,82	1 1 0	3,04
45,5	d	2,004		2,85		
50,7	m	1,796				
58	dd	1,589				
(61)	(ddd)	1,519				
64,2	mf	1,450	1 0 3	2,85		
65,2	md	1,430	1 1 0	2,86		
67	ddd	1,396				
70	mdd	1,343	0 0 4	2,84		
74,8	f	1,271	1 1 2	2,88		
76,3	dd	1,246	2 0 0	2,88		
78,6	mf	1,216	2 0 1	2,88		
80,6	ddd	1,188	1 0 4	2,86		
85,2	mdd	1,138	2 0 2	2,89		
96	mf	1,035	2 0 3	2,90		
100	m	1,007	1 1 4	2,93		
101	mf	1,000	1 0 5	2,91		
109,7	ff	0,942	1 2 1	2,92		
116,4	d	0,906	1 2 2	2,93		
129,2	ff	0,452	{ 1 2 3 3 0 0	2,94 2,95		

Mg 50 % — Cd 50 % disgregata spontaneamente (tubo Hadding).

θ	I	$\frac{0}{\text{sen } 2}$	d	Struttura tipo Cd c/a = 1,89		Struttura tipo Mg. c/a = 1,624		Intensità corrisp. nel Cd puro
				h k l	a	h k l	a	
31,7	dd	0,273 (β)	2,725	(0 0 2) β	1 0 0	3,148	mf	
32,8	d	0,281	2,56	0 0 2			md	
35,2	f	0,302	(2,36)	1 0 0			ff	
98	mf	0,326	2,15	1 0 1			m	
41,9	ff	0,357 (β)	(1,94)	1 0 2 β			f	
46,8	d	0,397 (β)	1,76	1 0 2			md	
51,7	mf	0,436	1,428	1 1 0 β			d	
58,8	dd	0,491 (β)	1,402	1 0 3			f	
65,2	f	0,539	1,367	1 1 0			md	
66,6	mf	0,549	1,323	2 0 0	2 0 0	3,17		
68,5	dd	0,561	1,247	{ 1 1 2	3,210			
71,1	d	0,582	1,228	0 0 4				
76,2	f	0,615	1,198	1 1 2				
77,6	dd	0,633	1,175	2 0 0				
79,9	mf	0,642	1,123	2 0 1				
81,8	dd	0,650	1,082	2 0 4				
86,5	md	0,685	1,042	2 0 2				
90,5	dd	0,711	1,026	2 0 3	(2 0 3)	(3,200)		
95,4	ddd	0,739	1,012	2 0 3	(1 2 0)	(3,183)	mf	
97,2	mf	0,750	0,996	2 0 3	(1 2 1)	(3,160)	m	
99,2	dd	0,762	0,989	1 0 5			mf	
101,3	{ mf	0,773	0,978	1 1 4			f	
102,1	{ ff	0,778	0,936	1 1 4			dd	
110,7	ff	0,823	0,915	1 2 1			ff	
117,2	md	0,853	0,850	1 0 6			mf	
129,8	fff	0,906		1 2 3 3 0 0				

60 % Mg — 40 % Cd temprato (fermo).
 Lega 70 % Mg — 30 % Cd temprata.

θ	Intens. osserv.	d	Struttura tipo Cd c/a = 1,88		Struttura tipo Mg c/a = 1,624	d	Struttura tipo Mg c/a = 1,624		Intens. osserv.	θ	Osserv.
			h k l	a			i h l	a			
33,6	ff	2,670	0 0 2	2,84	0 0 2	2,37	0 0 2	2,92	d	37,9	α
36,2	mf	2,488	1 0 0	2,87	0 0 2	2,29	1 0 1	3,00	f	39,4	»
37,4	mf	2,409			1 0 1	2,16			mf	42,1	»
39,1	m	2,308				1,79			d	50,9	α
40,1	f	2,250	1 0 1	2,87		1,682	1 0 2	3,02	dd	54,5	β
43	m	2,116				1,356	1 0 3		md	60,2	α
49,5	md	1,840	1 0 2	2,89		1,403	1 1 0	3,07	f	66,8	»
51,5	dd	1,768			1 0 2	1,309	1 0 3	3,07	ff	72,2	»
62,8	mf	1,478	1 0 3	2,91		1,286	1 0 2	3,07	mf	73,7	»
64	d	1,453	1 1 0	2,91		1,248	2 0 1	3,07	ddd	76,2	»
65,3	d	1,428	1 1 2 (3)			1,220	0 0 4	3,08	dd	78,4	»
66,6	d	1,405	0 0 4	2,92	1 0 3	1,203			dd	79,8	»
68,3	d	1,372				1,153			dd	83,8	»
71	d	1,328			2 0 0	1,138			dd	85,2	»
73,1	ff	1,295	1 1 2	2,93	(2 0 1 1 1 2)	1,045	1 0 4	3,09	m	94,8	»
75	dd	1,267	2 0 0	2,93		1,012	2 0 3	3,09	dd	98,3	»
77	mf	1,236	2 0 1	2,93		1,002	1 2 0	3,09	mf	101,0	»
79,3	m	1,207	1 0 4	2,93		9,993			d	102,0	»
84	mf	1,140	1 1 3	2,92		0,978	1 2 1	3,09	f	104,2	»
86,5	mf	1,123			1 0 4	0,940	1 0 5	3,09	mf	110,0	(*)
94	m	1,051	2 0 3	2,96	(2 0 4)		1 2 2	3,10		112,8	α
98,8	m	1,016	1 0 5	2,96	(1 2 0)	0,925	2 0 4	3,12	d	116,5	»
101,0	d	1,002	(1 1 4)	(2,94)	1 2 1	0,905	3 0 0	3,13	md	123,5	»
104	md	0,973				0,875	1 2 3	3,12	f	130,2	»
(105,7)	(dd)	0,968	1 2 0	2,96		0,848	0 0 6	3,13	f		»
111,6	m	0,630	0 0 6	2,97	(2 0 4)				m		»

(*) Linea non ordinabile riscontrata anche nel magnesio trafileato.

Mg 85 % — Cd 15 % temprata.

θ	Intens. osserv.	d	Struttura tipo Mg c/a = 1,624		Struttura tipo Cd c/a = 1,88	
			h k l	a	h k l	a
33,8	dd	2,660	0 0 2	2,96	0 0 2	2,834
37,3	d	2,398	1 0 1	3,01	1 0 1	2,834
39,8	ff	2,297			(scomp. nel ric. Hadding)	
40,3	md	3,228			idem.	2,842
42,3	mf	2,132	debole nel ricotto			
43,4	m	2,101	idem.	3,01	0 0 3	
51,1	d	1,780	1 0 2	3,05	1 0 3	2,886
55,2	dd	1,660	1 1 0		1 1 0	2,880
60,7	md	1,525				
63,3	dd	1,413				
64,7	dd	1,440				
65,8	dd	1,420	scompare nel ricotto			
61,0	f	1,398	1 0 3	3,05	1 0 3	
70,3	ddd	1,335	2 0 0	3,07	2 0 0	
72,4	ff	1,307	1 1 2		1 1 2	
73,8	d	1,284	2 0 1	3,07	2 0 1	
77,9	dd	1,224				
73,8	d	1,213	2 0 2	3,10	2 0 2	
80,7	d	1,185	2 0 3	3,09	2 0 3	
95,2	m	1,043	1 2 1	3,10	1 2 1	
101,5	mf	0,995	comp. anche nel Mg puro			
104,4	f	0,976	1 1 4	3,07	1 1 4	2,906
			1 0 5	3,08	1 0 5	2,940
110,3	mf	0,938	1 2 2	3,09	1 2 2	

Lega 70 % Mg — 30 % Cd (fotogr. dopo 50 ore di ricottura).

θ	Intens. osserv.	d	Struttura tipo Mg c/a = 1,624		Struttura tipo Cd c/a = 1,88		Osserv.
			h i l	a	h i l	a	
33,7	mf	2,765	0 0 2				β
35,2	d	2,54	1 0 1				β
37,2	ff	2,423	0 0 2	2,98			α
39,6	m	2,275	1 0 1	2,98			»
50,4	dd	1,802			0 0 3	2,86	»
51,1	d	1,785	1 0 2	3,01			»
64,4	d	1,400			1 1 0	2,88	»
66,9	ff	1,400	1 0 3	3,051			»
68,6	d	1,367			0 0 4	2,91	»
73,0	md	1,297	1 1 2	3,050			»
76,3	f	1,241	0 0 4	3,060			»
83,2	d	1,147			2 0 2	2,93	»
86,2	m	1,127	1 0 4	3,062			»
95,3	m	1,038	2 9 4	3,068			»
102,4	d	0,990	1 2 1	3,074			»
105,4	m	0,963			1 2 0	2,95	»
109,2		0,945	1 1 4	3,089			»
			1 0 5	3,080			»
110,5	f	0,937	1 2 2	3,080			»
118,4	d	0,896	3 0 0	3,068			»
124,0	mf	0,867	1 2 3	3,095			»
132,5	m	0,842	3 0 2	3,100			»

85% Mg — 15% Cd ricotta 60 ore. (Camera di precis. tubo Hadding).

θ	Intens. osserv	d	Struttura tipo Mg c/a = 1,624		Struttura tipo Cd c/a = 1,88		Osservazioni
			h k l	a	h k l	a	
33,3	dd	2,655	0 0 2 (β)				
37,1	ff	2,428	0 0 2	2,990			
38,3	f	2,296	1 0 1	3,008			
41,4	m	2,188			1 0 1	2,785	
50,8	md	1,793	1 0 2	3,028			
59,9	dd	1,544	1 0 3 (β)				
60,9	d	1,521	1 1 0	3,042			
66,8	ff	1,401	1 0 3	3,056	0 0 4	2,92	
68,2	md	1,373	0 0 4 (β)				
72,4	f	1,306	1 1 2	3,068			
73,9	f	1,283	2 0 1	3,069			
76,5	mf	1,242	0 0 4	3,064			
82,2	dd	1,169	2 0 2	3,061			
85,8	d	1,130	1 0 4	3,074			
94,9	mf	1,043	2 0 3	3,085			
101,5	md	0,997	1 2 1	2,107			
104,1	f	0,978					non ordinabile
109,3	ff	0,944	1 2 2	3,111			
113,3	d	0,981	2 0 4	3,112			
123,5	mf)	0,873	1 2 3	3,114			
130,5	mf)	0,848	3 0 2	3,120			

Magnesio filo cemm., tubo Hadding Camera di precisione					Mg 85. Cd 15%		Δ differenza tra gli a corrispondenti
θ	l	d	h k l	a	h k l	a ¹	a - a ¹
92,1	mf	1,067	2 0 3	3,153	2 0 3	3,085	0,68
96,0	d	1,036	1 2 0	3,157	1 2 0	3,107	
98,6	f	1,017	1 2 1	3,170			
100,8	mf	1,002					
103,0	dd	0,986	1 2 3 β				
			1 1 4	3,162	1 1 4	3,085	0,77
105,9	ff	0,967	1 0 5	3,173	1 0 5	3,095	0,78
			1 2 2	3,185	1 2 2	3,111	0,74
109,9	m	0,942	2 0 4	3,180			
114,2	m	0,918	3 0 0	3,179			
119,6	f	0,890	1 2 3	3,177	1 2 3	3,114	0,63
125,7	mf	0,866	3 0 2	3,185	3 0 2	3,120	0,65

Magnesio filo fermo (tubo Coolidge) ϕ 1 mm.

θ	I	$\text{sen } \frac{\theta}{2}$	d	Radiaz. K	h k l	a
32,3	d	0,278		β	0 0 1	
33,7	d	0,290	2,653	α	0 0 2	3,06
34,6	d	0,297	2,322	β	1 0 0	
36,0	mf	0,309	2,491	α	1 0 1	3,07
38,3	ff	0,328	2,348	α	0 0 1	
41,2	d	0,351	2,192		0 0 2	3,08
44,8	dd	0,380	1,415	β	1 0 1	
49,8	m	0,413	1,863	α	1 0 2	3,14
53,3	dd	0,448	1,540	β	1 0 2	
58,2	ddd	0,487	1,416	β	1 1 0	
59,3	mf	0,494	1,559	α	1 0 3	3,12
63,0	ddd	0,522	1,322	β	1 1 0	
64,9	ff	0,536	1,437	α	1 1 2	3,13
70,4	ff	0,576	1,337	α	1 0 3	4,14
71,8	mf	0,586	1,314	α	1 1 2	3,14
74,2	m	0,603	1,276	α	2 0 1	3,14
76,4	d	0,618	1,246		0 0 4	3,14
79,9	md	0,642	1,200	α	2 0 2	3,14
83,6	m	0,666	1,157	α	1 0 4	3,15
86,3	d	0,638	1,002	β	1 2 1	
89,1	d	0,701	1,084	β	1 1 4	
92,2	f	0,721	1,068	α	2 0 3	3,11
96,2	d	0,745	1,034	α	1 2 0	3,16
98,8	ff	0,759	1,015	α	1 2 1	3,16
101,2	f	0,772	0,997	α	1 1 4	(3,24)
103,3	ddd	0,784	0,982	β	1 2 3	
106,1	ff	0,800	0,962	α	1 2 2	3,17
109,7	ddd	0,817	0,943	α	1 0 5	3,16
112,1	dd	0,830	0,928		2 0 4	3,18
114,3	md	0,840	0,917	α	3 0 0	3,17
119,7	ff	0,864	0,892	α	1 2 3	3,19
125,7	f	0,890	0,865	α	3 0 2	3,18
132,4	md	0,915	0,842		0 0 6	3,20
136,4	mf	0,928	0,830	α	2 0 5	3,20
142,4	mf	0,946	0,814	α	1 0 6	3,21
149,6	mf	0,965	0,798	α	1 2 4	3,20
					2 3 0	3,18

CONCLUSIONI.

Nell'analisi mediante i raggi X delle leghe cadmio-magnesio, sono da distinguersi i risultati forniti dal metodo delle polveri da quelli ottenuti col metodo di Laue.

Nelle leghe rapidamente solidificate e tosto immediatamente temprate, che rappresentano modificazioni stabili ad alta tempera-

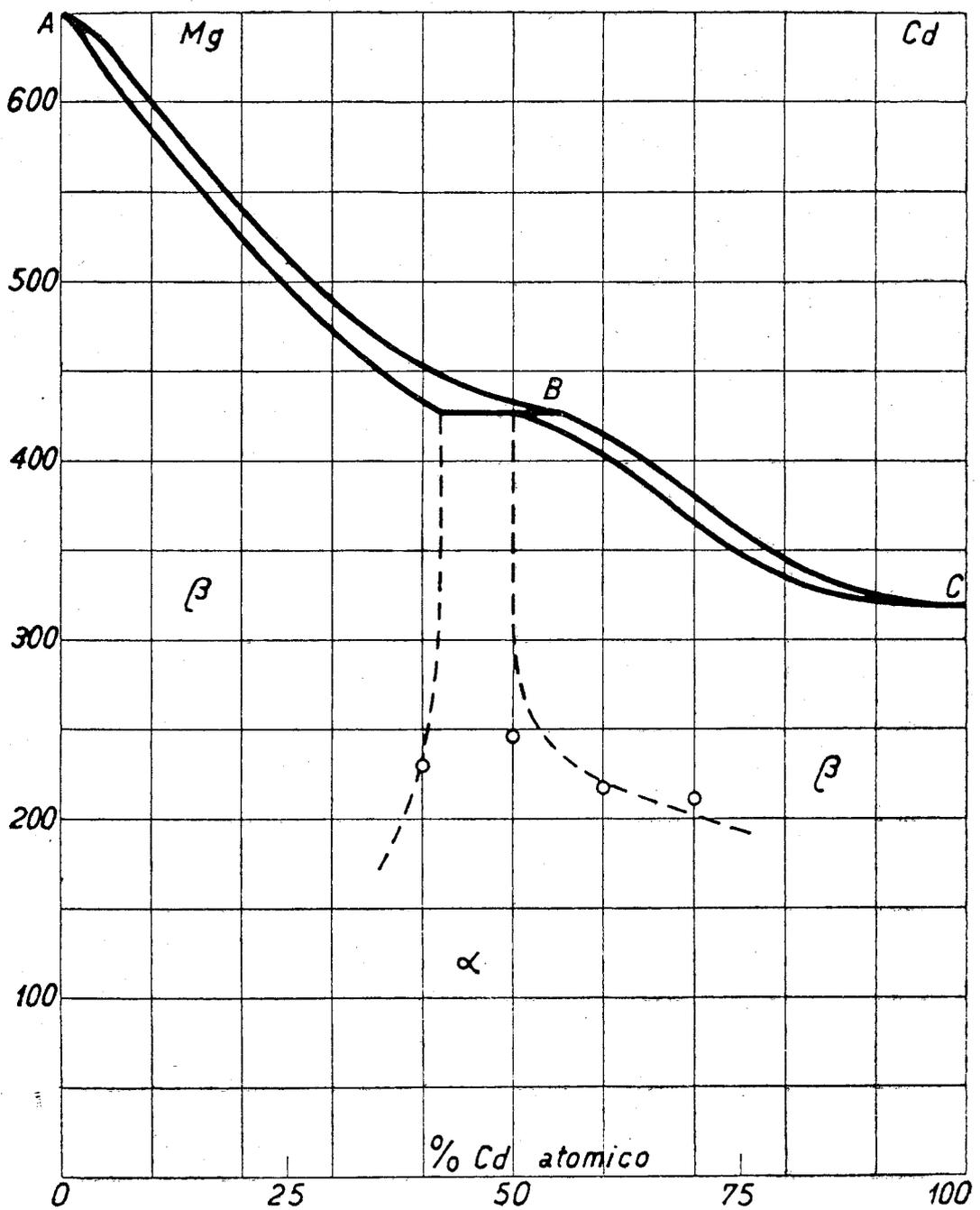


FIG. 5.

tura, si osservano *col metodo delle polveri* due tipi di cristalli di miscela: soluzioni solide di magnesio in cadmio e soluzioni solide di cadmio nel reticolo del magnesio. I campi di esistenza dei due tipi di soluzioni solide (almeno nelle nostre condizioni sperimenta-

tali che corrispondono ad una solidificazione rapida) non appaiono limitati ad un intervallo definito, ma si sovrappongono per un largo tratto.

I cristalli, soluzioni solide di magnesio in cadmio, sono in preponderanza nell'intervallo di composizione 50-100% di cadmio, mentre i cristalli, soluzioni solide nel magnesio, lo sono nel rimanente intervallo. Nelle leghe al 50% i due tipi di soluzioni sono presenti all'incirca in quantità eguali (forse in leggera maggioranza quelli a magnesio come solvente). Solo per le condizioni ideali di leghe tanto lentamente solidificate, da doversi ritenere costituite da cristalli misti omogenei, si potrebbe ammettere che i campi di esistenza dei due tipi di soluzioni solide si estendano l'uno dal 0 fin quasi al 50% di cadmio, l'altro oltre il 50%.

Il diagramma della fig. 5 interpreterebbe questa supposizione, che non è in forte contrasto con i risultati dell'analisi termica, rappresentati in fig. 3. Secondo tale diagramma, per le leghe contenenti circa il 50% di cadmio, prima si formerebbero, durante la solidificazione, soluzioni solide di cadmio in magnesio, più ricche in magnesio della lega fusa di partenza, quindi si segregherebbe una soluzione solida limite avente temperatura di solidificazione costante; infine per la composizione della massa fusa, arricchitasi di cadmio, si separerebbero, se la solidificazione è avvenuta rapidamente, soluzioni solide di magnesio in cadmio. La segregazione della soluzione solida limite spiegherebbe l'arresto osservato col'analisi termica nella curva di raffreddamento.

La presenza nelle leghe al 50% temprate di due tipi di cristalli notevolmente diversi, osservati già con l'analisi micrografica, precedentemente ritenuti gli uni cristalli del composto Cd-Mg, gli altri soluzioni solide di questo nei suoi componenti, viene ora interpretata in modo più convincente e attribuita ai due tipi di soluzioni solide rispettivamente aventi come solvente il cadmio ed il magnesio.

Verrebbe quindi esclusa, dai fotogrammi ottenuti *col metodo delle polveri*, l'esistenza di un composto Mg-Cd, stabile ad alta temperatura, di struttura cristallina diversa da quella dei suoi componenti.

La curva della conducibilità ad alta temperatura, data dallo Urasow (curva inferiore della fig. 2) può venir interpretata con la supposizione che i due rami della curva corrispondano ciascuno ad uno dei due tipi di soluzioni solide: cadmio in magnesio e magnesio in cadmio. Tali curve si intersecherebbero in un punto senza che ciò denoti la presenza di un composto ⁽⁶⁰⁾.

⁽⁶⁰⁾ Alcuni lavori recenti sostengono che un massimo nella curva della conduttività non denota sempre l'esistenza di un composto. La teoria di Hijendahl

Nelle leghe temprate i cristalli, soluzioni solide di Mg in Cd, hanno un rapporto assiale che varia da 1,89 ad 1,775 al variare della composizione iniziale della lega dal 100 al 40 % di cadmio ed un lato della cella che aumenta conseguentemente da 2,98 a 3,01 o poco più. Queste variazioni delle costanti reticolari non seguono la legge di Vegard di proporzionalità con la composizione, pur essendo i volumi atomici del magnesio e del cadmio poco diversi. Con una sostituzione del 5 % degli atomi il rapporto assiale si abbassa già ad 1,88 e diminuisce solo di pochissimo per un ulteriore aumento del componente magnesio. L'intensità delle linee del cadmio appaiono modificate per forti sostituzioni di magnesio. Questo indica che si formano delle distribuzioni regolari di atomi di magnesio nel reticolo del cadmio.

Analogamente nelle soluzioni solide di cadmio in magnesio si osserva già una forte diminuzione delle dimensioni della cella per piccole percentuali di cadmio. Nella lega al 15 % di cadmio ricotta il lato diminuisce, come si osserva da una annessa tabella di confronto col magnesio puro, di 0,065 Å, mentre per soluzioni molto più ricche di cadmio l'ulteriore diminuzione non è quasi percettibile. Il rapporto assiale non viene sensibilmente modificato.

Che le soluzioni dal 30 al 60 % di cadmio presentino una distribuzione regolare degli atomi a differenza di quelle contenenti meno del 30 di Cd, viene dimostrato *col metodo di Laue*. Si è osservato che le leghe normalmente raffreddate di composizione non superiore al 30 % di cadmio segregano dapprima dei grossi cristalli, formati da strati di costituzione leggerissimamente diverso, ugualmente orientati e parallelamente sovrapposti. Essi rappresentano un tipo di soluzione solida ideale, nel senso precedentemente definito. Si calcola per essi un $c/a = 1,628$ ed una cella contenente lo stesso numero di atomi del magnesio puro.

Una ricottura a 200-150° trasforma questi cristalli in aggregati minutissimi di nuovi cristalli, che mantengono nel loro complesso la forma del cristallo primitivo, invariato all'aspetto esteriore, mostrando così un bellissimo esempio di paramorfosi. Mentre i Laue del cristallo prima della ricottura presentano dei punti netti di-

sulla conduttività delle soluzioni solide, richiamata da *Johansson e Linde*, Ann. Physik., 79, 35 (1926) in occasione dello studio delle leghe rame-oro sostiene appunto che un aumento della conduttività elettrica non è necessariamente legato ad una variazione nel tipo del reticolo, ma è sempre legato ad una maggiore regolarità nella distribuzione degli atomi nel reticolo.

Basterebbe perciò, per spiegare l'elevata conducibilità delle leghe Cd-Mg di composizione vicina al 50 %, ammettere che queste siano costituite da soluzioni solide aventi gli atomi disposti con maggiore regolarità.

sposti secondo una perfetta simmetria esagona, dopo scompaiono le singole macchie e la macchia centrale assume un aspetto raggiato: un tipico asterismo a 12 raggi.

Un diverso aspetto presentano i fotogrammi di Laue delle leghe contenenti una percentuale di cadmio superiore al 30%. Per la lega al 60% di magnesio si è calcolata una cella elementare di dimensioni multiple di quelle del magnesio (probabilmente di lato $a = 18,9 \text{ \AA}$ e $c/a 0,813 =$ metà di quello del magnesio e contenente 216 atomi).

Dalle leghe al 50% si poterono ottenere soltanto bruttissimi cristalli più o meno deformati, i valori numerici che si calcolano dai relativi Laue di aspetto sfumato non sono stati sinora accertati. Per alcuni di essi risulterebbe una struttura complessa con cella contenente un elevato numero di atomi, avente un lato di lunghezza multipla di quello del Mg puro; ma all'incirca lo stesso rapporto assiale. Per altri cristalli si ottennero Laue di aspetto grossolanamente simili a quelli ottenuti con le leghe al 60% di magnesio. Questo dimostra la grande inomogeneità che presentano i cristalli separatamente segregati dalla stessa lega.

Da tutto ciò si deduce che le soluzioni solide ottenute da leghe contenenti inizialmente meno del 70% di magnesio non sono soluzioni solide ideali; gli atomi di cadmio costituenti entrano nel reticolo del magnesio in modo regolare, formando così nuove strutture geometricamente simili alla precedente, ma con celle elementari di dimensioni notevolmente superiori. Contemporaneamente si è osservato che variano alcune importanti proprietà fisiche dei cristalli, la loro forma esteriore e la sfaldatura.

Nelle leghe cadmio magnesio contenenti più del 30% di cadmio avviene quindi durante il raffreddamento non troppo rapido una segregazione di soluzioni solide formate da aggregati cristallini di struttura propria, che mantengono però i rapporti assiali dei metalli solventi.

La trasformazione, osservata, da vari sperimentatori con altri metodi, viene confermata coi raggi X.

Però tale trasformazione per essere completa richiede parecchie diecine di ore di ricottura e riduce in polvere le soluzioni ricche di soluto. Le curve dell'Urasow della conduttività a bassa temperatura non rappresentano, dato il modo con cui furono rilevate, che uno stato intermedio di trasformazione e perdono in gran parte il loro primitivo significato.

Durante la trasformazione, la solubilità dei metalli allo stato solido diminuisce colla temperatura e molto più rapidamente per le soluzioni a solvente magnesio.

I fotogrammi delle polveri delle leghe lungamente ricotte presentano con più forti intensità le linee delle soluzioni solide in cadmio,

mentre vanno scomparendo quelle delle soluzioni solide in magnesio, eccetto per le leghe a forte percentuale di magnesio, per le quali succede il fenomeno inverso, che deve ritenersi dovuto ad una omogenizzazione dei diversi tipi di soluzioni solide ottenuti durante la rapida solidificazione.

Le anomalie in certe proprietà fisiche della lega al 50% ricotta, possono forse spiegarsi con la presenza di soluzioni solide e distribuzione regolare, che avendo gli atomi disposti in un dato ordine nell'apparente immutato reticolo del metallo solvente, possono, rispetto a certe proprietà (ad es., conduttività elettrica) considerarsi come un composto.

Nella parte inferiore della fig. 5 sono indicati i punti di trasformazione indicati da Bruni e Sandonnini: tali punti potrebbero far parte di due curve distinte, indipendenti, che indicano la trasformazione di due tipi diversi di soluzioni solide.

D'altra parte, la trasformazione che si può rilevare con l'analisi termica, non è che una trasformazione parziale ed incompleta. Ciò è confermato dai valori diversi trovati dai diversi sperimentatori per il calore di trasformazione, e dal tempo lunghissimo che è richiesto, come si è osservato coi raggi X, per raggiungere la trasformazione completa.

Le leghe, disgregatesi spontaneamente alla temperatura ordinaria, hanno subito una trasformazione profonda e si sono scisse in soluzioni ancor meno ricche di soluto, che non quelle ricotte a temperatura superiore.

Rimane ancora un punto da chiarire: come accordare per le leghe stabili ad alta temperatura i risultati dell'analisi termica con quelli dell'analisi röntgenografica. È necessario qui fare due ipotesi: 1) o le soluzioni solide a distribuzione regolare degli atomi soluti nel reticolo del solvente si comportano rispetto all'analisi termica come dei veri composti ed allora i risultati dell'analisi termica non sarebbero in antitesi con quelli röntgenografici, se questi e l'analisi micrografica non dimostrassero che la lega al 50% non è omogenea, ma formata da due fasi coesistenti. Oppure queste speciali soluzioni solide a distribuzione regolare si comportano all'analisi termica come soluzioni ideali ed allora tutto verrebbe ad affermare, secondo i postulati dell'analisi termica, che la solidificazione della lega al 50% non debba avvenire ad una temperatura costante, ma entro un certo intervallo. L'arresto della curva di solidificazione, si può ritenere corrisponda alla temperatura di solidificazione di una soluzione limite (fig. 5) di Cd in Mg. Comunque appare necessaria una revisione molto accurata dell'analisi termica.

RIASSUNTO.

Sono descritti in modo sommario i risultati delle ricerche sinora fatte coi raggi X sulle leghe metalliche ed i vantaggi che presentano per lo studio di queste i metodi röntgenografici.

Questi metodi sono stati applicati allo studio delle leghe cadmio-magnesio.

Sono state esaminate col metodo delle polveri in leghe Cd-Mg temprate, quelle ricotte e quelle spontaneamente trasformate per lunga permanenza alla temperatura ordinaria.

Nelle leghe temprate, si hanno due tipi di soluzioni solide: di Cd in Mg e di Mg in Cd. Per leghe rapidamente solidificate, le due strutture coesistono per un larghissimo intervallo di composizione. Nei fotogrammi le linee dei due reticoli sono contemporaneamente presenti ed hanno intensità all'incirca eguali nella lega al 50 %.

Per l'introduzione del magnesio, il reticolo del cadmio si deforma senza seguire la legge di Vegard: il lato della cella sale da 2,98 a 3,01 Å variando il magnesio da 0 al 40 %, contemporaneamente il rapporto assiale scende da 1,89 a 1,875. Analogamente il reticolo del magnesio si deforma per l'introduzione di atomi di cadmio: il lato della cella scende da 3,22 a 3,155 Å per la lega al 15 % di cadmio e non si contrae ulteriormente che molto poco elevando il tenore di cadmio.

Col metodo di Laue si sono esaminate leghe contenenti non oltre il 50 % di cadmio. Si hanno soluzioni solide ideali fin quasi al 30 % di cadmio, oltre questa composizione si hanno soluzioni solide con distribuzioni regolari degli atomi, aventi celle elementari molto grandi e di dimensioni multiple di quelle del magnesio.

Anche i fotogrammi delle soluzioni solide di magnesio nel reticolo del cadmio, molto ricche di magnesio, presentano delle linee con intensità non sempre concordanti con quelle del cadmio puro. Ciò denoterebbe una distribuzione regolare degli atomi di magnesio.

Non esiste il composto CdMg se non come una soluzione solida nel reticolo del magnesio avente gli atomi di cadmio regolarmente disposti.

La ricottura, seguita col metodo di Laue e con quello delle polveri, consiste in una decomposizione delle soluzioni solide in altre meno ricche di soluto. I reticoli di esse (specialmente di

quelle disgregatesi spontaneamente a temperatura ordinaria) sono molto più simili a quelli dei metalli puri.

Viene confermato che la solubilità di un metallo nell'altro allo stato solido diminuisce notevolmente colla temperatura.

Milano. -- Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico.

P. S. - Durante la stampa di questa nota sono venuto a conoscenza di un recente lavoro di *W. Hume-Rothery* e *S. W. Rowell*, *Inst. of Metal. Ad.*, 445 (1927) sul sistema Cd-Mg. Questi AA. in seguito ad una accurata analisi termica e micrografica escludono l'esistenza del composto MgCd, ritengono però che esista un composto MgCd₂, che si formerebbe soltanto per lunga ricottura vicino alla temperatura di fusione. Il non avermi rivelato l'analisi coi raggi X per tale composizione l'esistenza di un composto con una struttura definita, ma soltanto soluzioni solide a distribuzione regolare, potrebbe esser dovuto ad una insufficiente ricottura vicino alla temperatura di fusione. Per ricottura a temperature più basse ottengo soltanto soluzioni solide ideali nei reticoli del cadmio e del magnesio. Mi riservo cionondimeno di riferire tra breve sull'esame delle leghe ricotte ad alta temperatura.
