

REALE ACCADEMIA D'ITALIA

GIULIO NATTA

Ricerche sulle interferenze dei raggi di
elettroni veloci con i reticoli cristallini

(Germania, dicembre 1932-settembre 1933)

ESTRATTO DA: VIAGGI DI STUDIO
PROMOSSE DALLA FONDAZIONE VOLTA - Vol. II

ROMA
REALE ACCADEMIA D'ITALIA
1935-XIII

GIULIO NATTA

RICERCHE SULLE INTERFERENZE DEI RAGGI DI ELETTRONI VELOCI CON I RETICOLI CRISTALLINI

(Germania, dicembre 1932-settembre 1933)

Appena note le importanti ricerche di DAVISSON e GERMER, di G. P. THOMSON, di KIKUCHI, di MARK e WIERL, che dimostrarono sperimentalmente la natura ondulatoria dei raggi corpuscolari di elettroni, confermando le concezioni teoriche di DE BROGLIE, ed accertarono la diversa natura e la maggiore resa dei processi di interferenza dei raggi catodici per opera dei reticoli cristallini, rispetto a quelli röntgenografici, mi resi subito conto dell'importanza che il nuovo metodo poteva presentare nel campo chimico strutturistico, qualora la tecnica sperimentale fosse perfezionata in modo tale da rendere il metodo stesso applicabile generalmente allo studio della massima parte delle sostanze solide e non soltanto di quelle poche prestatasi ad essere studiate sinora.

I fotogrammi di aspetto analogo a quelli di LAUE, ottenuti da KIRCHNER coi raggi di elettroni per sostanze, che, quali la celluloidoide ed il collodio, appaiono praticamente amorfe coi raggi X; i magnifici risultati ottenuti da WIERL e MARK nell'esame dei gas; le ricerche di RUPP sui veli superficialmente assorbiti, lasciavano intravedere vasti e fecondi campi di applicazione dei nuovi metodi a scopi struturistici, soprattutto là dove quelli röntgenografici risultano incerti, estremamente lenti, o addirittura falliscono.

Non potei però iniziare in questo argomento ricerche, alle quali mi sentivo attratto per l'esperienza acquisita dal mio precedente lavoro nel campo röntgenografico, se non quando la borsa avuta dalla Fondazione Volta mi consentì di recarmi all'estero per studiare il nuovo metodo, e contemporaneamente il R. Politecnico di Milano stanziò un apposito fondo per la costruzione o l'acquisto degli apparecchi occorrenti per una installazione moderna presso il suo Istituto di Chimica Generale.

Scopo del mio viaggio all'estero è stato soprattutto quello di acquistare la tecnica sperimentale per questo nuovo campo di ricerche e di

studiare la costruzione di un'apparecchiatura particolarmente adatta per lo studio dei problemi chimici prefissatimi; inoltre di apprendere bene la portata del metodo attraverso l'esame di un grandissimo numero di sostanze diverse.

Preferii perciò non esclusivamente lavorare presso istituti universitari di fisica specialmente attrezzati, dove probabilmente sarei stato costretto a seguire l'indirizzo di lavoro dettato dal Direttore degli stessi, ma approfittare della ospitalità gentilmente offertami dal Dott. SEEMANN, fabbricante di apparecchi röntgenografici, il quale mise a mia disposizione il suo Röntgen-Laboratorium a Freiburg i. Br. Ivi non solo ebbi la massima libertà di iniziativa nel lavoro sperimentale, ma anche potei utilizzare la ottima officina meccanica di precisione e valermi della particolare tecnica del dott. SEEMANN stesso e del suo aiuto dott. SCHOTZKY per apportare al locale apparecchio SEEMANN tutte quelle modificazioni di carattere costruttivo, che le numerose ricerche effettuate facevano man mano ritenere utili.

Rispetto ai metodi röntgenografici quelli dei raggi di elettroni denotano una maggiore difficoltà sperimentale, esigono una maggiore delicatezza di lavoro, una tecnica più fine nella preparazione delle sostanze esaminate, perchè solo se di spessore inferiore a $2 \cdot 10^{-5}$ cm. sono sufficientemente trasparenti ai raggi catodici trasmessi, mentre per i metalli occorrono talvolta spessori di 10^{-7} cm.

Le mie ricerche sperimentali si indirizzarono in un primo tempo alle sostanze più semplici, ai metalli, e subito dopo alle loro leghe. Ma i metodi prima usati per la preparazione di queste sostanze per il loro esame, consistenti nella laminazione, nella martellatura e nel successivo assottigliamento per corrosione chimica delle lamine, non sono applicabili che in particolari casi: così pure il metodo della proiezione catodica. Io ottenni facilmente dei preparati dello spessore voluto per precipitazione, ricorrendo sia a riducenti, sia a metalli più elettropositivi. Interessanti risultarono le due nuove modificazioni da me ottenute per il platino e per il rutenio per precipitazione a bassa temperatura in particolari condizioni; e le soluzioni solide ottenute per precipitazione di un metallo su di un altro più elettropositivo. Ad esempio le leghe Pt-Cu, Au-Cu, Ag-Cu, Au-Pt, Pd-Ag, Pd-Cu diedero per questa via soluzioni solide la cui composizione dipende dalle condizioni di precipitazione.

Il rapidissimo congelamento e successiva sublimazione del solvente, per il raffreddamento dovuto alla evaporazione nell'alto vuoto di soluzioni diluitissime su sopporti adatti, offrirono un metodo del tutto generale per la preparazione di strati di spessore uniforme di 10^{-5} — 10^{-6} cm. di sostanze solubili ed in particolare di sali. Così in alcuni casi la rapida precipitazione a freddo per le sostanze molto insolubili. Magnifici fotogrammi vennero ottenuti in questo modo. Interessanti le riflessioni proi-

bite che talvolta compaiono, ad esempio quelle ad indici misti per strutture a faccie centrate, qualora le cristalliti siano estremamente piccole; fenomeno che ho interpretato in base alla diversa probabilità statistica, a seconda del diametro delle particelle, che ad un numero di piani di distanza reticolare d corrisponda un equivalente numero di piani a distanza $d/2$.

Per le polveri cristalline grosse (a diametro superiore a 10^{-4} cm.) per le quali i metodi per trasparenza non sono applicabili, modificai con successo il metodo dei raggi lambenti una superficie piana. Tale metodo presentava però l'inconveniente di una incerta e difficile applicabilità e forniva nella massima parte dei casi dei risultati non chiari, per il grande annerimento diffuso dei fotogrammi. Applicai quindi il nuovo metodo, da me elaborato, delle due superfici piane affacciate, distanti meno di un decimo di millimetro, parallele al fascio di raggi catodici incidenti. Con questo metodo esaminai diverse varietà di ossido di zinco ed ottenni pure interferenze di quest'ultimo per certi catalizzatori a base di ossido di zinco e di ossido di cromo, ottenuti a basse temperature, impiegati nella sintesi dell'alcool metilico, che coi raggi X erano risultati completamente amorfi.

Accertata così la maggiore sensibilità del metodo elettronico per le cristalliti estremamente fine, esaminai numerose sostanze colloidali, neri fumi, che accertarono in modo chiarissimo la struttura della grafite; gli acidi stannici non invecchiati, che presentarono tutte le linee della cassiterite; e numerose altre sostanze röntgenograficamente amorfe.

Ma i più interessanti risultati ottenni dall'esame di alti polimeri organici, pure amorfi all'esame coi raggi X, che ebbi per il cortese interessamento del prof. STAUDINGER e del suo assistente dott. KERN.

Allo studio della struttura degli alti polimeri organici, oggi di grande attualità in seguito alle suggestive ricerche di STAUDINGER e di MARK, oggetto di numerose ed interessanti polemiche, avevano notevolmente contribuito i metodi röntgenografici, che confermarono per molti di essi, ad esempio per certi derivati della cellulosa, la costituzione a lunghe catene rigide. Ma per la massima parte dei polimeri organici, ad esempio per i polistiroli e per tutti i polivinilderivati, ed anche per la stessa cellulosa (esclusa quella proveniente dalle fibre di Ramie) i metodi dei raggi X erano completamente falliti od avevano dato risultati sperimentali vaghi ed incerti, dai quali solo talvolta l'intuizione di alcuni abili ricercatori potè dedurre conclusioni concrete.

Veramente sorprendenti, come riconobbe MARK al congresso di chimica di Madrid, furono i risultati ottenuti coi raggi di elettroni sulle lamine dei polistiroli e dei polivinilderivati invecchiati. Per le prime, fotografate da altri una cinquantina di volte coi raggi X senza successo, tanto da dedurre una struttura amorfa attribuita a costituzione chimica irregolare, ottenni coi raggi di elettroni magnifici Debye ed anche fotogrammi di Laue di cristalli singoli. A ciò ha contribuito indubbiamente

l'orientamento provocato dal modo di preparazione delle lamine sottili e la loro estrema sottigliezza. Si poterono così determinare per un gran numero di polimeri, e con notevole precisione, i periodi fondamentali di identità. Ad esempio quello nella direzione delle lunghe catene risultò eguale per tutti i poliviniliderivati, compresi i polistiroli (4,98–5,02 Å).

A Freiburg presso il « Seemann-Laboratorium » effettuati circa 500 fotogrammi, che aggiunti ad altri 300, ottenuti presso l'Istituto di Chimica Generale del R. Politecnico di Milano, rappresentano un notevole lavoro sperimentale, dal quale spero di poter trarre interessanti conclusioni. I risultati verranno dettagliatamente pubblicati nelle « Memorie » della Reale Accademia d'Italia.
