

NATTA GIULIO

---

# Un nuovo tipo di soluzioni solide tra metalli

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 67. FASC. I.

R O M A

1937 - xv

---

**NATTA Giulio. — Un nuovo tipo di soluzioni solide tra metalli.**

In una precedente nota <sup>(1)</sup> avevo esaminato la spontanea formazione di soluzioni solide a costanti reticolari intermedie tra quelle dei metalli considerati quando si precipiti alla temperatura ambiente un metallo, da una soluzione di un suo sale, sulla superficie di un metallo più elettropositivo, avente un diametro atomico minore ed una cella elementare di dimensioni vicine. Si era anche constatato che i limiti di solubilità allo stato solido per tali leghe ottenute alla temperatura ordinaria non differiscono per lo più sensibilmente da quelli osservati röntgenograficamente per le leghe ottenute per fusione e ricotte.

Risultati ben diversi e più interessanti abbiamo osservato quando il metallo precipitato ha un diametro atomico minore di quello precipitante. In taluni casi, quando le pellicole precipitate vengono esaminate a brevissimo tempo dopo la loro preparazione, si è osservato in esse la stessa costante reticolare del metallo precipitante. Questo fatto eccezionale lo si è potuto largamente studiare per il sistema argento-platino. Esso è stato comunicato dall'A. in una nota preliminare nel *Naturwissenschaften* <sup>(2)</sup>.

Le pellicole metalliche per l'esame dei raggi elettronici sono state preparate immergendo delle lastre di argento puro in soluzioni a titolo noto di acido cloroplatinico (0,02 %). Come è noto il platino presenta un potenziale normale rispetto all'idrogeno di 0,863 Volta, mentre l'argento 0,7995, e quindi il secondo sposta il primo dai suoi sali. La quantità di soluzione usata era tale da permettere la formazione di uno strato di platino dello spessore di qualche unità di milionesimo di centimetro.

<sup>(1)</sup> G. NATTA, Esame coi raggi di elettroni di metalli precipitati e di loro leghe. (*Questa Gazzetta*, 7,6 26, 1937); G. NATTA e A. GIURIANI, Esame coi raggi di elettroni delle soluzioni solide Cu-Pt ottenute per precipitazione. (*Questa Gazzetta*, 67, 39, 1937).

<sup>(2)</sup> G. NATTA, *Naturwissen.*, 23, 527 (1935).

Veniva così precipitata una quantità di platino che variava a seconda dei casi da gr. 0,00008 a gr. 0,00024 di platino per  $\text{cm}^2$  di superficie. Lo spessore dello strato di platino risultava quindi di circa  $4 \cdot 12 \cdot 10^{-6}$  cm.

Dopo lavaggio con ammoniaca, per eliminare il cloruro d'argento ed immersione delle lastre in acido nitrico diluito, si staccano dalla loro superficie delle pellicole esilissime, che, a differenza dell'argento, sono insolubili in acido nitrico. Dopo ulteriore lavaggio con acqua tali pellicole vennero esaminate per trasparenza coi raggi di elettroni veloci.

Riportiamo nella seguente tabella le costanti reticolari trovate. I fotogrammi aventi numero d'ordine inferiore a 500 furono ottenuti presso il Seemann Laboratorium a Friburgo nel 1933.

Ho atteso a pubblicare i risultati del calcolo di tali fotogrammi, volendo ulteriormente confermarli. Infatti i fotogrammi a numero d'ordine superiore a 1000 furono ottenuti con l'apparecchio per raggi elettronici installato dall'A. nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pavia, nel 1935.

Per la sua attiva collaborazione nella preparazione e nel calcolo dei fotogrammi ottenuti a Pavia, ringrazio l'allora laureando Dr. Alessandro Giuriani.

Per alcuni fotogrammi tipici riportiamo le letture dettagliate: alcuni di essi sono riprodotti in figura.

TABELLA I.

Num. d'ordine	OSSERVAZIONI	Costante reticolare	% di atomi di Pt
159	Fotografato subito dopo la preparazione .	4,075	0
160	» » » » .	4,076	0
163	Scaldato qualche secondo a $500^{\circ}$ . . .	4,074	0
168	» » » » $700^{\circ}$ . . .	4,003	45,5
172	» » » » $700^{\circ}$ . . .	4,039	24,0
176	» » » » $700^{\circ}$ . . .	4,024	33,0
177	» » » » $700^{\circ}$ . . .	4,048	17,8
194	Fotografato subito dopo la preparazione .	4,088	0
195	Come 183 scaldato qualche secondo a $500^{\circ}$ .	4,055	14,0
183	Fotografato subito dopo la preparazione .	4,065	7,3
191	(Come 183 capovolto) . . . . .	4,078	0
1638	Fotografato dopo 3 ore dalla precipitazione .	4,088	0
1641	» » 3 » » » .	4,087	0
1728	» » 100 » » » .	4,01	41,8
1729	» » 100 » » » .	4,01	41,8
1731	» » 100 » » » .	3,954	75,0
1732	» » 4 » » » .	4,079	0
1751	» » 4 » » » .	4,078	0
1749	» » 80 min. a $90^{\circ}$ . . . . .	4,038	24,0
1753	» » 24 ore dalla precipitaz. a temperatura ordinaria e 20 min. a $90^{\circ}$ . .	4,034	26,2
1754	Fotografato dopo 17 ore a $90^{\circ}$ . . . . .	4,005	43,9
1756	(È lo stesso prepar. del 1749 riscaldato nuovamente 17 ore a $90^{\circ}$ e rifotografato dopo) .	4,005	46,9

Ricordiamo che la costante reticolare del platino è 3,913 Å, quella dell'argento 4,077 Å e che entrambi presentano struttura cubica facce centrate.

Come risulta dalla tabella precedente, dai fotogrammi delle pellicole metalliche esaminate subito dopo la loro preparazione, si calcolano delle costanti reticolari (4,075; 4,076; 4,088; 4,089; 4,088; 4,087; 4,079; 4,078) che sono praticamente eguali a quelle dell'argento puro (4,078) o lievemente maggiori. I frequenti valori in eccesso non superano però al massimo che di circa 0,01 Å il valore di 4,078 Å. A tali valori in eccesso non saprei dare per ora nessun'altra spiegazione logica al di fuori che quella che li attribuisce ad errori sperimentali. Il limite di approssimazione dei metodi elettronici non può, nelle nostre condizioni sperimentali, superare infatti  $\pm 0,2-0,3\%$ , ossia nel nostro caso  $\pm 0,01$  Å, come abbiamo potuto controllare con fotogrammi di confronto di oro o di fluoruro sodico.

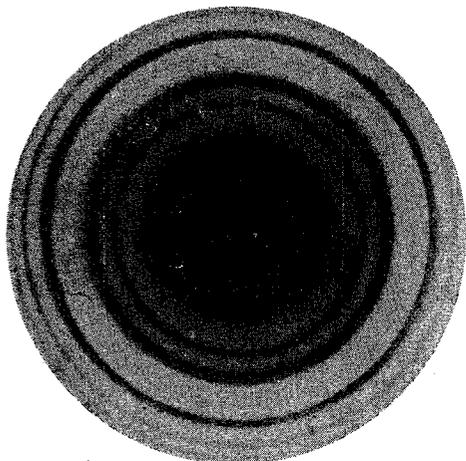
Per ridurre al minimo la possibilità di errore, dovuta per lo più alla incostanza della tensione alimentatrice del tubo elettronico, si faceva nei primi tempi un fotogramma di confronto con oro o con fluoruro sodico per ogni serie delle quattro lastre fotografiche contenute nella camera. In seguito si fece ogni quattro fotogrammi due alternati di controllo con sostanze a costanti reticolari note.

Per invecchiamento per alcuni giorni alla temperatura ambiente si è osservato per le stesse pellicole una contrazione della cella elementare sino a valori di circa 4,0 Å (fotgr. 1728,  $a = 4,01$ ; fotgr. 1627,  $a = 3,986$  Å) od anche inferiori (fotgr. 1731,  $a = 3,954$  Å).

Un'analoga contrazione della cella elementare si verifica in un tempo molto più breve se le pellicole vengono riscaldate. Da una costante iniziale di 4,078 Å dopo 80 minuti di riscaldamento a  $90^\circ$  si è osservata una contrazione fino a 4,038 Å. Altre pellicole provenienti dalla stessa preparazione, aventi la stessa costante iniziale, presentavano dopo 24 ore alla temperatura ordinaria e 20 minuti a  $90^\circ$  una costante reticolare di 4,034 Å e dopo 17 ore a  $90^\circ$  presentavano costanti di 4,005 e di 4,000 Å.

Applicando la legge di Vegard nel calcolo della composizione atomica delle soluzioni solide in funzione della costante reticolare, si nota che la media dei valori che assume la costante reticolare dopo lunga ricottura delle pellicole metalliche (circa 4 Å), corrisponde a un tenore atomico del 50% circa di Pt.

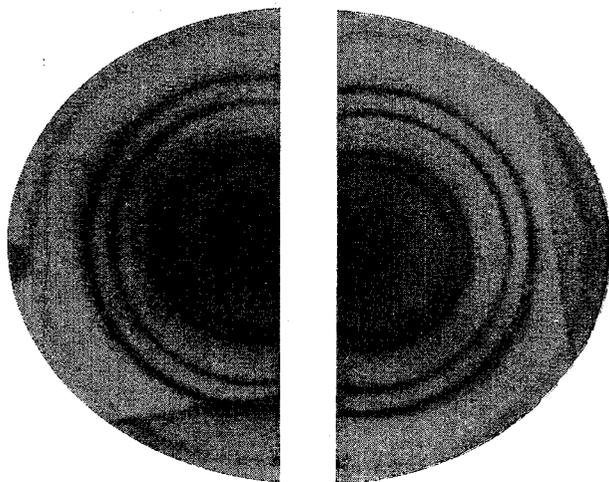
Il fatto che tali leghe, malgrado il loro elevato tenore di platino, presentano appena preparate la stessa costante reticolare dell'argento, potrebbe spiegarsi con due diverse ipotesi:



Fotogr. 160.

Lega esaminata subito dopo  
la precipitazione

$$\lambda = 0,044 \text{ \AA} ; l = 422 \text{ cm.}$$



Fotogr. 1749.

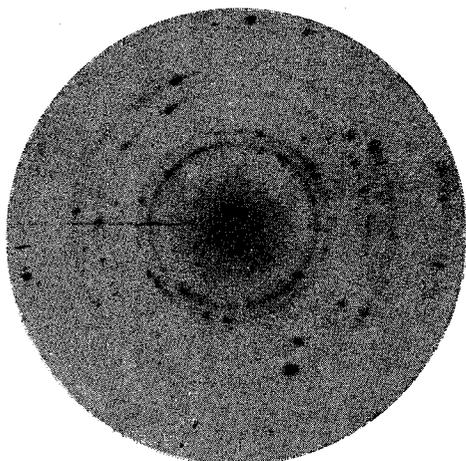
Lega riscaldata a 90° per:  
80 minuti

$$\lambda = 0,0496 \text{ \AA} \\ l = 420 \text{ cm.}$$

Fotogr. 1756

per ulteriori 17 ore

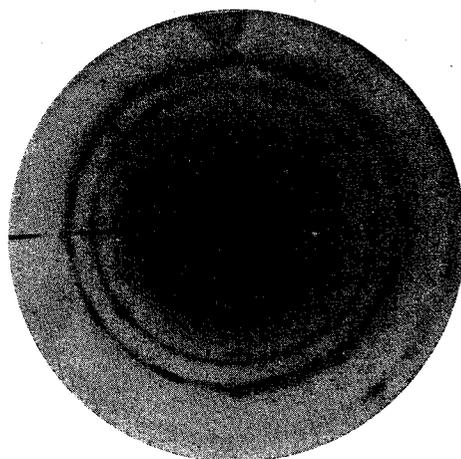
$$\lambda = 0,0498 \text{ \AA} \\ l = 420 \text{ cm.}$$



Fotogr. 1641.

Lega precipitata su lamina di argento,  
corrosa con  $\text{HNO}_3$ , esaminata dopo 3 ore.

$$\lambda = 0,0479 \text{ \AA} ; l = 420 \text{ cm.}$$



Fotogr. 1751.

Lega precipitata su lamina di argento,  
corrosa con  $\text{HNO}_3$ , esaminata dopo 24 ore

$$\lambda = 0,0496 \text{ \AA} ; l = 420 \text{ cm.}$$

1) Che le leghe appena preparate siano eterogenee, ossia che siano costituite da cristalliti d'argento in presenza di altre meno sviluppate di platino.

2) Che le leghe siano costituite da un tipo speciale di soluzioni solide aventi un reticolo instabile, con la stessa costante reticolare dell'argento.

Nel primo caso la contrazione del lato della cella elementare che avviene per riscaldamento o per invecchiamento sarebbe dovuta a diffusione del platino nel reticolo dell'argento, nel secondo caso a trasformazione delle soluzioni solide instabili a costante reticolare anomala, in altre stabili.

Alla prima ipotesi si oppongono però diversi fatti:

Innanzitutto le lamine sono insolubili in acido nitrico. Inoltre danno fotogrammi senza linee o bande che denotino il reticolo del platino. Quest'ultimo non potrebbe essere sotto forma completamente amorfa, perchè non si conoscono modificazioni di tale metallo che siano assolutamente amorfe di fronte ai raggi X (e tanto meno lo sarebbero di fronte ai raggi E).

Bisogna quindi concludere che si è formato un tipo anomalo di soluzioni solide per sostituzione a freddo di atomi di platino al posto di atomi di argento nel reticolo di quest'ultimo, senza che la costante reticolare di questo venga alterata. Per lungo invecchiamento, oppure rapidamente per riscaldamento, le soluzioni solide anomali si trasformano in altre stabili che verosimilmente seguono la legge di Vegard.

Il fatto che tali tipi anomali di soluzioni solide si presentano solo quando il metallo precipitato ha un diametro atomico inferiore a quello precipitante, mentre mai sono state osservate nel caso inverso per nessuno dei numerosi sistemi esaminati, conferma la nostra ipotesi. L'introduzione di un atomo a diametro maggiore in un reticolo di atomi più piccoli, deve necessariamente deformare il reticolo, mentre nel caso inverso è comprensibile come il reticolo possa restare immutato sia pure in uno stato metastabile.

L'assestamento del reticolo della soluzione solida, fino a raggiungere una costante reticolare corrispondente alla composizione, si compie rapidamente per ricottura.

Una conferma di questa ipotesi è data dall'aspetto esteriore delle pellicole metalliche. Appena preparate esse presentano una superficie lucente ed un colore grigio perlaceo di poco diverso da quello dell'argento. Dopo invecchiamento le pellicole metalliche diventano più fragili, perdono la lucentezza ed assumono un colore più scuro ed opaco. Ciò accorderebbe con l'ipotesi di un assestamento dell'edificio cristallino avente per effetto una contrazione della superficie.

Per stabilire se per effetto della diffusione del platino nel reticolo dell'argento, o per accrescimento di platino sopra il reticolo dell'argento, la costante reticolare varia in funzione dello spessore della pellicola, si sono fotografate delle pellicole metalliche, prima rivolgendo al fascio dei raggi elettronici una data superficie, poi l'opposta. Dato il notevole potere assorbente degli atomi metallici per i deboli raggi E riflessi, si prevede che le interferenze siano dovute prevalentemente alle ultime serie di piani reticolari, dalla parte in cui escono i raggi incidenti. Si dovrebbe così poter rilevare una differenza nella costante reticolare nelle due superfici esterne. (V. tabella seguente).

TABELLA II.

Linee di interferenza	Fotogr. 183			Fotogr. 191			Fotogr. 168		
	Intensità delle linee	Distanza reticolare	Costante reticolare	Intensità delle linee	Distanza reticolare	Costante reticolare	Intensità delle linee	Distanza reticolare	Costante reticolare
100	—	—	—	dd	4,100	4,100	—	—	—
—	—	—	—	ddd	3,772	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	f	2,618	—
111	ff	2,352	4,072	ff	2,352	4,072	ff	2,308	3,999
002	f	2,029	4,058	f	2,038	4,076	f	1,996	3,998
—	—	—	—	—	—	—	dd	1,674	—
202	f	1,436	4,062	f	1,443	4,081	mf	1,412	3,999
113	f	1,226	4,066	f	1,231	4,080	f	1,208	4,010
222	d	1,171	4,057	d	1,179	4,080	—	—	—
400	dd	1,023	4,098	—	—	—	—	—	—
331	mf	0,934	4,072	mf	0,938	4,080	d	0,920	4,008
204	m	0,908	4,061	m	0,912	4,075	—	—	—
224	m	0,831	4,070	m	0,833	4,078	dd	0,818	4,012
151	md	0,782	4,062	md	0,787	4,082	dd	0,771	4,006
440	d	0,720	4,072	—	—	—	—	—	—
531	m	0,689	4,076	m	0,690	4,080	dd	0,678	4,010
600	m	0,679	4,074	—	—	—	—	—	—
620	d	0,644	4,071	dd	0,648	4,098	—	—	—
533	d	0,618	4,054	dd	0,624	4,085	—	—	—
640	d	0,567	4,088	—	—	—	—	—	—
642	dd	0,542	4,057	—	—	—	—	—	—
731	dd	0,528	4,058	—	—	—	—	—	—

FOTOG. N. 183: platino precipitato su argento da una soluzione di acido cloroplatinico ed esaminato immediatamente dopo la precipitazione. La costante reticolare media calcolata dalle linee forti è: 4,065 Å.

FOTOG. N. 191: preparato precedente capovolto; costante reticolare media: 4,078 Å.

FOTOG. N. 168: platino precipitato su argento da una soluzione di acido cloroplatinico; la lega fu riscaldata qualche secondo a 700°; costante reticolare media: 4,003 Å.

I risultati sperimentali raccolti nella tabella precedente rivelano che in un caso, quando si fotografa dalla parte del supporto di argento, la costante reticolare è di 4,078 Å, mentre nel caso opposto è di 4,065 Å. La differenza di 0,01 Å, che sta nel limite degli errori sperimentali, permette di stabilire soltanto che anche se esiste una differenza di costanti reticolari, essa è pur sempre piccola.

Per quanto riguarda il valore delle costanti reticolari delle leghe invecchiate o riscaldate (fot. 168), noi osserviamo valori intermedi tra quelli dei metalli puri, senza apparente discontinuità. Ciò sarebbe in contrasto con i risultati röntgenografici di H. Johansson e J. O. Linde <sup>(3)</sup>, che trovano per le leghe ricotte una solubilità limitata, avendosi una lacuna di solubilità per le composizioni intermedie a quelle delle due soluzioni limiti di 3,922 e 4,027 Å di lato, che forniscono anche deboli linee di sovrastruttura.

Noi non abbiamo mai osservato la coesistenza di tali soluzioni solide limiti, che sarebbe stata rivelata dallo sdoppiamento delle linee di interferenza. Data però la minore esattezza dei metodi elettronici rispetto ai röntgenografici, per quanto riguarda la determinazione esatta delle costanti reticolari, non si può escludere in modo assoluto che anche nelle nostre condizioni sperimentali non possa sussistere una piccola lacuna di solubilità nel sistema argento-platino. Essa non può certamente estendersi entro un intervallo così vasto come quello osservato da Johansson e Linde nelle leghe lungamente ricotte.

Linee soprannumeri non ordinabili, che potrebbero attribuirsi forse a sovrastrutture, si sono osservate soltanto in alcuni fotogrammi di leghe riscaldate sopra i 500°, mai furono osservate in leghe appena preparate od invecchiate a temperatura ambiente.

#### RIASSUNTO.

Per precipitazione alla temperatura ordinaria di un metallo, da una soluzione di un suo sale sopra un altro metallo più elettropositivo, avente un diametro atomico maggiore, si forma in un primo tempo un particolare tipo, prima d'ora sconosciuto per i metalli, di soluzioni solide che presentano la stessa costante reticolare del metallo precipitante.

Tali soluzioni solide, stabili solo per breve tempo, furono rivelate dall'esame delle interferenze dei raggi di elettroni veloci diffratti da pellicole metalliche dello spessore di  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  cm. ottenute precipitando il platino su argento. Venne osservata una costante di 4,08 Å anche per leghe contenenti oltre il 50% di atomi di platino.

Tali pellicole metalliche insolubili in acido nitrico, si trasformano lentamente alla temperatura ordinaria (dopo alcuni giorni), più rapidamente a temperatura maggiore (già in parte dopo alcuni primi a 90°, completamente dopo alcune ore a tale temperatura), rapidissimamente a temperature sopra i 500° (entro secondi), ed il loro reticolo si contrae fino ad assumere la costante reticolare delle soluzioni solide stabili, intermedia a quella dei metalli componenti.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università. 16 Novembre 1936-XIV.

(3) C. H. JOHANSSON e J. O. LINDE, Ann. der Phys., 6, 458 (1930).