

106

NATTA GIULIO E GIURIANI ALESSANDRO

Esame coi raggi di elettroni delle soluzioni
solide Cu-Pt ottenute per precipitazione

ESTRATTO

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

R O M A

1937 - xv

NATTA Giulio e GIURIANI Alessandro. — Esame coi raggi di elettroni delle soluzioni solide Cu-Pt ottenute per precipitazione.

Tra i diversi sistemi di leghe ottenute per precipitazione, da noi studiati coi raggi di elettroni, quello rame-platino è stato sottoposto ad una serie più completa di ricerche, perchè meglio si prestava allo scopo. Infatti la notevole solubilità dei due componenti allo stato solido, malgrado la differenza di 0,31 Å tra le costanti reticolari dei metalli puri, permetteva rispetto agli altri sistemi da noi esaminati una maggior precisione nello studio della formazione e della costituzione delle soluzioni solide e delle loro trasformazioni ⁽¹⁾.

Come per i sistemi Ag-Pt, Cu-Ag, Cu-Pd, Ag-Au, Au-Cu, di cui abbiamo precedentemente riferito, abbiamo anche in questo caso studiato la formazione di soluzioni solide per precipitazione del Pt da una soluzione di acido cloroplatinico a contatto con una lamina di rame puro ⁽²⁾.

La differenza di potenziale normale tra i due metalli di 0,518 Volta è la causa della rapida precipitazione del platino. Partendo da quantità calcolate di soluzioni al 0,02 % di acido cloroplatinico, si sono ottenuti dei precipitati di platino su rame corrispondenti a uno spessore di platino compreso secondo i casi da 2 a $6 \cdot 10^{-6}$ cm. Esso corrisponderebbe come ordine di grandezza a quello di uno spessore da una a tre centinaia di atomi.

Le pellicole di platino così precipitate vennero staccate dal supporto di rame sul quale si erano formate, mediante attacco con acido nitrico diluito. Dopo ripetuti lavaggi con acqua distillata venivano raccolte su supporti di rame forellati, ed esaminate poi per trasparenza con raggi di elettroni di una lunghezza d'onda di circa 0,050 Å. Per ogni fotogramma la lunghezza d'onda veniva controllata mediante un fotogramma, eseguito subito dopo o immediatamente prima, di NaF.

Nella tabella I è riportato il calcolo di uno dei fotogrammi (fot. 1392) e confrontato con quello del platino puro preparato calcinando a 400° l'acido cloroplatinico, e con quello del platino ottenuto per riduzione con formaldeide invecchiato 72 ore. Si osserva la contrazione notevole della costante reticolare del platino nel caso della precipitazione sul rame.

⁽¹⁾ P. P. EWALD e C. HERMANN, *Strukturber. d. Zeitsch. für Krist.*, 28, 517 (1913); C. H. JOHANSSON e J. O. LINDE, *Ann. der Phys.*, 82, 449 (1927); N. S. KURNAKOW e W. A. NEMILOW, *Ann. Jnst. Platine*, 8, 5 (1931); G. TAMMAN, *Zeitsch. für anorg. u. allg. Chemie*, 142, 61 (1925); U. DEHLINGER, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss. v. 10*, Berlin (1931).

⁽²⁾ G. NATTA, *Naturwiss.*, 23, 527 (1935); *ibid.* Esame coi raggi di elettroni di metalli precipitati e di loro leghe. [*Questa Gazzetta*, 66, 26, (1936)].

TABELLA I.

Linee di inter- ferenza	Fotogr. 124			Fotogr. 116			Fotogr. 1392		
	Inten- sità delle linee	Distanza reticolare	Costante reticolare	Inten- sità delle linee	Distanza reticolare	Costante reticolare	Inten- sità delle linee	Distanza reticolare	Costante reticolare
1 ^{1/2}	—	—	—	—	—	—	dd	3,042	(3,730)
110	m	2,802	(3,962)	—	—	—	—	—	—
11 ^{1/2}	—	—	—	—	—	—	ddd	2,462	(3,693)
111	ff	2,275	3,938	ff	2,263	3,923	ff	2,122	3,681
002	f	1,965	3,931	f	1,965	3,930	f	1,840	3,680
2 ^{1/2}	d	1,845	(3,915)	—	—	—	ddd	1,732	(3,675)
21 ^{1/2}	d	1,711	(3,923)	—	—	—	—	—	—
202	f	1,385	3,920	f	1,382	3,914	d	1,306	3,688
113	f	1,185	3,928	ff	1,179	3,911	f	1,115	3,698
222	—	—	—	dd	1,132	3,922	—	—	—
400	—	—	—	dd	0,988	3,910	—	—	—
331	m	0,901	3,928	md	0,898	3,919	dd	0,850	3,700
204	md	0,873	3,908	md	0,874	3,908	—	—	—
224	d	0,797	3,900	d	0,802	3,930	ddd	0,753	3,688
151	d	0,751	3,899	d	0,755	3,922	—	—	—
531	dd	0,658	3,894	d	0,660	3,902	—	—	—

FOTOG. N. 124: platino ottenuto da calcinazione a 400° su mica da acido cloroplatinico; costante reticolare media: 3,92 (cost. ret. dalla letteratura: 3,913 Å).

FOTOG. N. 116: platino precipitato da una sua soluzione mediante formaldeide; costante reticolare media: 3,917 ± 0,01 Å.

FOTOG. N. 1392: platino precipitato su una lamina di rame da una soluzione di acido cloroplatinico; costante reticolare media: 3,687 ± 0,01 Å.

Già dai primi fotogrammi eseguiti nel 1933 da uno di noi, si era osservato che le costanti reticolari restavano comprese tra quelle dei due metalli puri, ma risultavano per lo più diverse da preparato a preparato, variando da un minimo di 3,612 ad un massimo di 3,879 Å, senza che le condizioni di preparazione fossero notevolmente variate. Anche in punti diversi di una stessa pellicola si sono trovate talvolta costanti reticolari diverse.

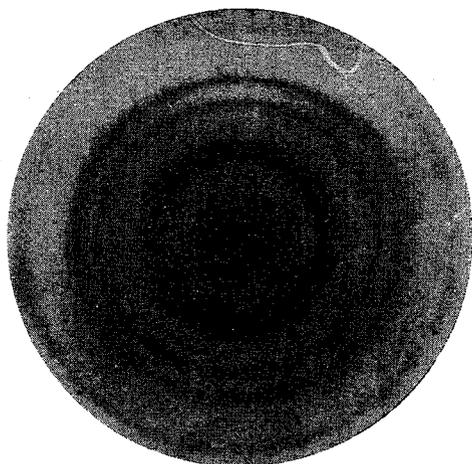
In un primo tempo si era tentato di attribuire tali valori al diverso spessore delle pellicole supponendo che possa aver luogo un rallentamento degli elettroni nell'attraversamento della pellicola, e quindi una variazione di lunghezza d'onda. Tale ipotesi però è da escludersi sia per ragioni teoriche, sia da prove di controllo eseguite su preparati di oro puro di diverso spessore. Si è supposto allora che la causa dell'incostanza dei valori delle costanti reticolari fosse dovuta alla formazione di soluzioni solide per sostituzione, le dimensioni reticolari delle quali sono funzione della composizione. Si è voluto esaminare allora numerosi nuovi preparati ottenuti controllando tutte le condizioni di preparazione.

TABELLA II.

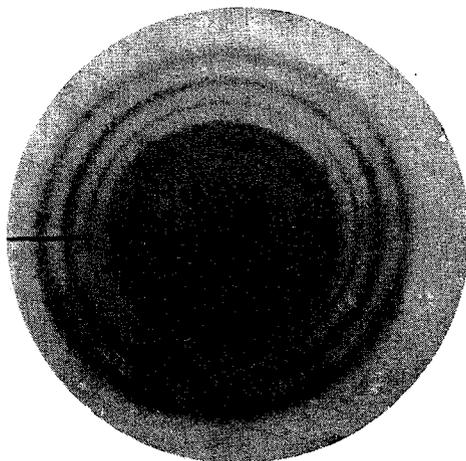
N. d'ordine dei fotogrammi	Costante reticolare	% di atomi di platino	Indici delle linee anomale (Distanza reticolare D delle extralinee non ordinabili)
131	3,833	74,7	Nessuna
132	3,827	72,8	>
133	3,709	35,4	>
135	3,868	86,2	$D = 3,048$ (2 0 1) d
137	3,866	85,0	Nessuna
147	3,653	17,7	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ f
148	3,641	13,9	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ dd
150	3,635	12,0	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ m
151	3,666	21,8	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ f
155	3,670	23,1	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ d
162	3,686	24,1	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ d
166	3,662	20,3	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ m
179	3,869	86,4	Nessuna
186	3,823	71,5	>
188	3,816	69,1	$D = 1,511$
189	3,804	65,5	(2 1 1) d
190	3,803	65,2	Nessuna

Il tempo di posa di ogni fotogramma venne portato, a seconda della opacità della pellicola esaminata, da 10 a 90 secondi, tale quindi da garantire i risultati dagli errori provenienti da una brusca oscillazione di tensione, la quale peraltro veniva regolata con cura entro oscillazioni inferiori all'1%. Dal calcolo dei fotogrammi di controllo eseguiti, l'errore sperimentale risulta, riferito alla costante reticolare dei metalli esaminati, generalmente non superiore a $\pm 0,01 \text{ \AA}$. Tale errore nel caso del sistema Cu-Pt corrisponde ad una variazione del lato della cella elementare, quale potrebbe essere causato da una variazione di composizione delle soluzioni solide di $\pm 3,1\%$. Risulta da ciò una minor esattezza dei metodi elettronici rispetto ai metodi röntgenografici, insita nel fatto che la lunghezza d'onda è, secondo la formula di De Broglie, funzione della tensione eccitatrice. Di tale limite di approssimazione bisogna tener conto naturalmente nella interpretazione dei dati sperimentali.

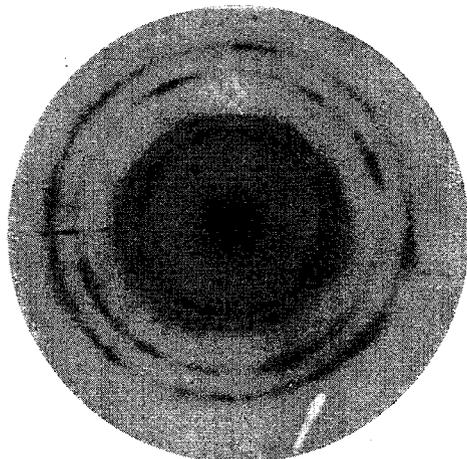
Nella seguente tabella sono raccolti i risultati dell'esame dei fotogrammi. Per ogni preparato sono indicate le quantità di platino precipitato per cm^2 di lamina. Da tale valore dividendo per 16,6 si ha la concentrazione iniziale espressa in gr. di platino per cm^3 della soluzione di acido cloroplatinico. E' pure indicata la diluizione dell'acido nitrico usato per il distacco della pellicola (concentrazione iniziale 91,69%), espressa nel rapporto in volume tra acido nitrico e acqua. La percentuale di platino è dedotta, ammettendo la legge di Vegard, dalla costante reticolare ricavata dalla media delle letture delle linee di interferenza più forti di ogni fotogramma. E' indicata inoltre nella tabella la presenza



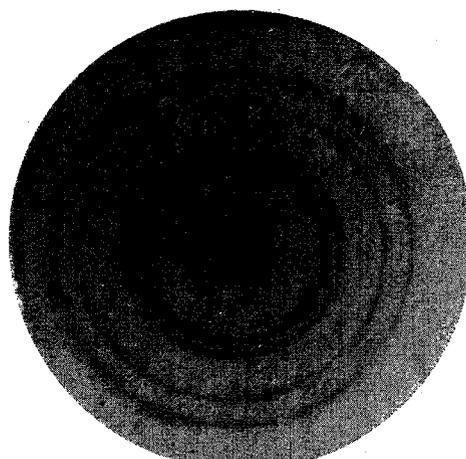
Fotogr. 162.
Lega esaminata subito dopo la precipitazione. - Linee di sovrastruttura non visibili nella riproduzione.
 $\lambda = 0,044 \text{ \AA}$; $l = 422 \text{ cm}$.



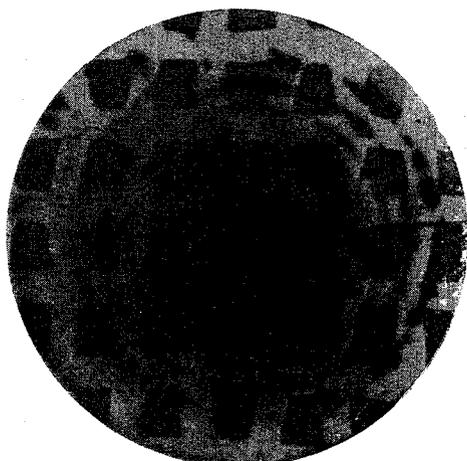
Fotogr. 1712.
Lega esaminata dopo 358 ore dalla precipitazione (N. 2 linee anomale).
 $\lambda = 0,0505 \text{ \AA}$; $l = 420 \text{ cm}$.



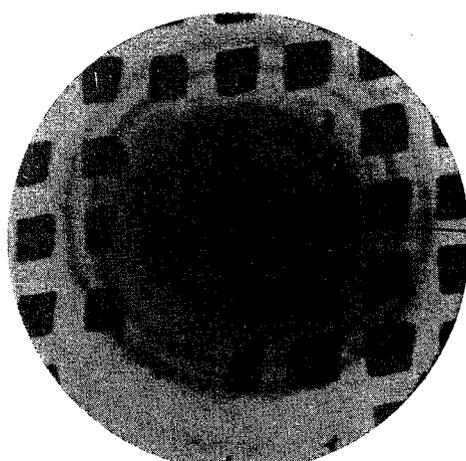
Fotogr. 1392.
Lega esaminata dopo 19 ore precipitata su rame corrosivo con HNO_3 .
 $\lambda = 0,0489 \text{ \AA}$; $l = 420 \text{ cm}$.



Fotogr. 1390.
Lega esaminata dopo 19 ore dalla precipitazione eseguita su rame corrosivo con HNO_3 .
 $\lambda = 0,0489 \text{ \AA}$; $l = 420 \text{ cm}$.



Fotogr. 1519.
Lega formata su rame, corrosivo con HNO_3 , esaminata dopo 22 ore, su supporto a rete. Linee di sovrastruttura visibili.
 $\lambda = 0,0482 \text{ \AA}$; $l = 420 \text{ cm}$.



Fotogr. 1504.
Lega ad elevato tenore di rame (Cu 89, Pt 11 % at.). N. 3 linee di sovrastruttura.
 $\lambda = 0,0478 \text{ \AA}$; $l = 420 \text{ cm}$.

Alcuni dei fotogrammi più tipici vengono riprodotti. In alcuni di essi (vedi figura) ottenuti depositando le pellicole metalliche sopra una lastrina forellata a fori relativamente grandi, sono presenti nel fotogramma solo le linee di interferenza del preparato in esame. Per alcune pellicole estremamente fragili si è usato come supporto una rete di ottone o di nichelio a maglie fittissime, la quale veniva martellata prima dell'uso per ridurre la dimensione dei fori. In tali casi si osserva nel fotogramma l'ombra della rete e del preparato, dovuta alla radiazione diffusa proveniente dallo spazio intermedio ai due diaframmi dei raggi elettronici, che, per la piccolezza del foro del secondo diaframma e la vicinanza del preparato da questo, fornisce un'immagine del preparato; tale immagine è ingrandita nel rapporto delle distanze del preparato dal diaframma, e di questo dalla lastra fotografica. (Caso particolare di microscopio elettronico). Vedi fotogr. 1519 e 1504 della figura.

L'ipotesi che le pellicole siano costituite da atomi di platino puro costretti dal loro accrescimento sopra il rame ad assumere una costante reticolare vicina a quella del rame stesso, venne esclusa in base all'esame di pellicole ricotte. Dopo la ricottura non si osserva mai il reticolo del platino, ma piuttosto in molti casi dei nuovi fotogrammi più ricchi di linee non sempre ordinabili nel sistema cubico, che possono attribuirsi alla formazione di sovrastrutture previste anche dall'esame röntgenografico.

L'aspetto dei fotogrammi a linee così nette come quelle che si hanno coi metalli puri, però mai sdoppiate, conferma che si tratta di soluzioni solide abbastanza omogenee. L'insolubilità delle pellicole in acido nitrico diluito esclude la presenza di cristalli di rame puro, mentre la presenza del rame in soluzione solida viene confermata dal fatto che a contatto con acido nitrico molto concentrato le pellicole perdono la loro consistenza, diventando più esili e fragili.

Ammissa così la formazione di soluzioni solide, due ipotesi si possono fare sul meccanismo di essa; quella della diffusione, nell'interno del reticolo del rame, del platino precipitato alla sua superficie, e quella della sostituzione diretta degli atomi di rame con quelli del platino nell'istante stesso della precipitazione. Tali due processi possono naturalmente coesistere.

L'ipotesi che si formino all'istante della precipitazione nuovi cristalli di soluzioni solide senza che abbia luogo né sostituzione diretta né diffusione o accrescimento sui cristalli preesistenti, viene esclusa per le seguenti osservazioni: quando le pellicole vengono ottenute per precipitazione del platino sopra lamine di rame costituite da cristalli relativamente grossi, e solo in questo caso, ogni linea dei fotogrammi relativi presenta nelle sue parti differenze d'intensità notevoli (vedi figura) denotanti la presenza dei cristalli grossi anche nelle soluzioni solide formate.

E' verosimile che queste corrispondano alla sostituzione di rame con platino nei cristalli di rame preesistenti. Si è potuto in questa occasione osservare che nelle lamine di rame ottenute per laminazione, la superficie esterna è formata da cristalli di dimensioni estremamente piccole. Per corrosione dello strato superficiale con acido nitrico si ottengono nuove superfici ad elementi cristallini più grossi, per la scomparsa dello strato superficiale e la più rapida corrosione dei cristalli piccoli. Per ricottura delle lamine costituite da cristalli grossi a $700-800^{\circ}$ e riduzione con alcool metilico della superficie ossidata, si ottengono delle superfici ad elementi cristallini piccolissimi, come è logico data la rapidità con cui avviene la riduzione. Tale struttura superficiale del rame impiegato per la precipitazione si ritrova nelle lamine di soluzioni solide Cu-Pt ottenute. Lo stesso fenomeno è stato osservato nello studio del sistema Cu-Pd.

La sostituzione diretta alla superficie della lamina spiega come nel nostro caso (corrispondente a basse concentrazioni della soluzione cloroplatinica) si ottengano soluzioni solide e non cristalli puri del metallo precipitato. La tensione di soluzione diminuisce quando questo è in soluzione solida con un altro metallo più nobile e tanto più, quanto maggiore è la concentrazione di quest'ultimo. Essendo la velocità di precipitazione funzione della differenza di potenziale dei due metalli, si avrà una più facile dissoluzione di quegli atomi di rame che non essendo attorniti da atomi di platino presentano più alta tensione di dissoluzione. Si ha così una spontanea tendenza alla omogeneizzazione delle soluzioni solide, senza dover ammettere la necessità di un processo di diffusione in superficie. Un processo di diffusione deve aver luogo per spiegare l'omogeneizzazione in profondità e per giustificare la constatazione che le soluzioni solide appena preparate sono più ricche di platino di quelle che sono state staccate dalla lamina di rame molto tempo dopo la precipitazione.

Composizione delle soluzioni solide. — Si nota una maggior frequenza, che appare non casuale, di costanti corrispondenti a composizioni vicine a $1/8$, $2/8$, $4/8$, $6/8$ di atomi di platino. Al di fuori dell'intervallo 57,5-65,5 non sembra si abbiano lacune di solubilità, sebbene il grado di approssimazione del metodo non permetta di escludere in base ai dati sperimentali che ne possa esistere di limitata estensione, e che quella osservata non presenti limiti alquanto diversi.

Le soluzioni solide staccate rapidamente dal supporto hanno presentato e forse casualmente una lacuna di solubilità dal 25 % di platino al 65 % (solo in un caso si è trovato una composizione del 35,4 %). Tale lacuna corrisponde in grosso modo a quella che si osserva nelle leghe ottenute per via termica e ricotte. Le leghe invece che sono state staccate dal supporto di rame alcune ore dopo la precipitazione costituiscono una

serie quasi ininterrotta di soluzioni solide: l'unico forte intervallo in cui non si presenta alcun caso è dal 57,5 al 65,5 % di platino.

In numerose prove successive si è cercato di trovare la causa per cui le costanti reticolari possono assumere valori così diversi da preparato a preparato. Variando le modalità della preparazione e rispettivamente la quantità assoluta di platino precipitato per unità di superficie, la concentrazione dell'acido nitrico usato per il distacco della pellicola, e il tempo tra le due operazioni, non si sono potute ottenere delle regole rigorose che esprimano la costante reticolare in funzione di tali variabili.

TABELLA IV.

Platino precipitato (gr./cmq.)	Acido nitrico diluito a	Numero di fotogr. esaminati	% media di platino
0,000042	1 : 5	8	25,56
0,000042	1 : 4	5	30,52
0,000083	1 : 5	5	25,01
0,000083	1 : 4	8	55,46
0,000083	1 : 3	4	49,2
0,000103	1 : 5	4	55,9
0,000180	1 : 5	2	57,5

Si ha una certa regolarità nell'aumento della costante reticolare con l'aumentare della quantità assoluta di platino precipitato e della concentrazione dell'acido nitrico. Tale regolarità risulta solo se si considerano i valori medi delle costanti reticolari di numerosi preparati. Riferendosi invece ai casi singoli si hanno discordanze spesso notevolissime.

Il tempo intercorso tra la precipitazione e il distacco non sembra aver influenza determinante. Altri fattori, ad es. la struttura della superficie della lamina di rame, e i metodi usati per la sua pulitura possono forse avere un'influenza sulla cinetica della precipitazione ossia sulla rapidità di formazione delle soluzioni solide e quindi della loro composizione.

Sovrastrutture. — Per molti fotogrammi e in particolare per quelli a costante reticolare inferiore al 30 % di atomi di platino, sono presenti linee di sovrastruttura. Esse corrisponderebbero a indici frazionari ($1 \frac{1}{2}$ $1 \frac{1}{2}$) ($1 \ 1 \ \frac{1}{2}$) o misti (211) che costringono a raddoppiare il lato della cella.

In fotogrammi eseguiti a breve distanza dalla precipitazione si è trovato frequentemente la linea ($1 \frac{1}{2} \ 1 \frac{1}{2} \ 1 \frac{1}{2}$) con intensità massima per soluzioni solide contenenti circa il 20 % di atomi di platino. Dato il forte crescere dell'intensità nei fotogrammi elettronici con il crescere delle distanze reticolari (l'intensità è proporzionale alla 5^a potenza di questa distanza) si può giustificare l'intensità forte di alcune linee di sovra-

struttura a distanza reticolare piccolissima e le assenze di altre linee prevedibili aventi maggior distanza reticolare.

La presenza della linea $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ indica che probabilmente si ha una sovrastruttura del tipo a forma centrata in una cella di lato doppio. La presenza di un solo atomo di platino che sia disposto ordinatamente nel reticolo del rame causa un fattore di struttura di $\frac{1}{50}$ di quello di una riflessione a fattore di struttura massimo. L'intensità della linea $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ causata dalla regolarità di distribuzione di un atomo di rame nel reticolo a cella di lato doppio, risulterebbe di $\frac{32}{50}$ di quella della linea (111).

Il piccolo numero di linee di sovrastruttura trovato non permette però di determinare quale sia la regolarità nella distribuzione degli atomi di platino nel reticolo. La piccola intensità delle linee di sovrastruttura farebbe prevedere che nelle leghe non ricotte non vi è una regolarità perfetta, ma solo una tendenza degli atomi di un dato tipo a una distribuzione regolare. Invece le leghe riscaldate, anche solo pochi secondi a 500° hanno fornito fotogrammi notevolmente diversi da quelli dei componenti e delle loro soluzioni solide ottenute a freddo. Ciò dimostra che queste ultime, che sono soluzioni solide ideali, si trasformano in nuove fasi diverse o in reticoli presentanti sovrastrutture. I risultati ottenuti non concordano del tutto con quelli dell'analisi röntgenografica.

Su questo argomento, sul quale sono in corso ulteriori ricerche, riferiremo successivamente.

Il fatto che certe linee anomale presentano lo stesso aspetto, salvo la minor intensità, e le stesse caratteristiche delle linee normali (ad es. aspetto punteggiato quando lo presentano queste ultime, vedi fot. 1392, 1519, riprodotti in figura) conferma che si tratta veramente di linee di sovrastruttura e non di linee prodotte da impurezze estranee. In altri casi (fot. 1712, v. figura) in cui le linee anomale non sono ordinabili e presentano larghezze diverse da quelle delle linee normali, si è indotti a ritenerle dovute a cristalli diversi.

RIASSUNTO.

Per precipitazione spontanea di platino da una soluzione diluita di acido cloroplatinico sulla superficie di una lamina di rame ($4,3-18 \cdot 10^{-5}$ gr. di platino per cm^2). si ottengono delle pellicole dello spessore di circa $10^{-5}-10^{-6}$ cm., staccabili dal supporto per la loro insolubilità in acido nitrico diluito.

All'esame coi raggi elettronici per trasparenza esse risultarono costituite da soluzioni solide di platino nel rame.

Sono state studiate le relazioni tra costante reticolare e quindi composizione delle soluzioni solide, e i diversi fattori: quantità assoluta di platino precipitato, concentrazione dell'acido nitrico, tempo, ecc.

I limiti di solubilità sono più estesi di quelli risultanti dall'esame röntgenografico per leghe preparate per via termica e ricotte.

Appaiono più frequenti le composizioni corrispondenti a determinate proporzioni atomiche ($1/8$, $2/8$, $4/8$, $6/8$). Si nota spesso la presenza di linee di sovrastruttura. Per ricottura della pellicola metallica il numero e l'intensità delle linee di sovrastruttura aumentano, e, per determinate composizioni si hanno strutture notevolmente diverse.

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