

107
NATTA GIULIO

Esame coi raggi di elettroni di metalli precipitati e di loro leghe

ESTRATTO

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

R O M A

1937 - xv

NATTA Giulio. — Esame coi raggi di elettroni di metalli precipitati e di loro leghe.

L'analisi della struttura reticolare mediante i raggi di elettroni, presenta certi vantaggi rispetto ai metodi röntgenografici, nell'esame di sostanze aventi cristalliti di dimensioni di 10^{-6} - 10^{-7} cm., cioè dell'ordine di grandezza delle particelle colloidali, oppure nello studio della struttura reticolare in prossimità delle superfici limiti delle fasi, oppure di pellicole di spessore estremamente piccolo, ed anche, come dimostreremo, per la identificazione di sovrastrutture reticolari.

La intensità fortissima delle prime linee dei fotogrammi elettronici, dovuta al fatto che l'intensità è inversamente proporzionale alla potenza quinta dell'angolo di riflessione, permette infatti di rivelare, con maggiore sensibilità dei metodi röntgenografici, la presenza di linee di sovrastruttura corrispondenti a costanti reticolari elevate. Tali linee sono invece molto più difficilmente rilevabili coi raggi X.

La grande rapidità dell'analisi elettronica in confronto dell'analisi röntgenografica permette inoltre di eseguire l'esame di certe sostanze entro pochi minuti dalla loro precipitazione, evitando l'effetto dell'invecchiamento e permettendo eventualmente di identificare la presenza di fasi instabili.

La piccolissima quantità di sostanza che viene attraversata dai raggi di elettroni e la preponderanza sull'intensità della interferenza degli atomi vicini alla superficie esterna del preparato fa sì che in ogni fotogramma vengano prese in esame quantità di sostanze del volume di 10^{-8} - 10^{-10} cmc., ossia in molti casi del peso di miliardesimi di grammo o anche meno. E' così possibile riconoscere facilmente la eterogeneità di sostanze che all'esame microscopico ed anche a quello röntgenografico possono apparire omogenee. E' possibile inoltre allo schermo fluorescente osservare rapidamente le interferenze dei diversi punti di un preparato, con dispositivi che ne permettano lo spostamento durante l'esame.

L'estrema sensibilità del metodo deve però mettere in guardia contro i possibili errori, facili per chi si inizia alla nuova tecnica, che possono

essere causati dall'interpretare come interferenze della sostanza presa in esame, quelle che possono eventualmente provenire da tracce di impurezze, talvolta imponderabili, casualmente (oppure necessariamente nel caso di alterazioni superficiali) cadute sotto il sottile fascio di elettroni ⁽¹⁾.

Tra le sostanze che maggiormente furono oggetto di studio coi raggi di elettroni abbiamo i metalli. La relativa facilità, con cui si può ridurli in lamine dello spessore di decimillesimi di millimetro, rendeva relativamente facile il loro esame.

Kirchner, Thomson, Trillat ⁽²⁾ avevano infatti esaminato per trasparenza alcuni metalli, di cui avevano preparato delle esilissime lamine, o per proiezione nel vuoto catodico o per assottigliamento ulteriore mediante corrosione chimica di già sottili lamine ottenute per laminazione meccanica. Detti Autori confermarono per lo più i risultati dei metodi röntgenografici, rilevando la grande tendenza alla ricristallizzazione che presentano le lamine metalliche sottili.

Le lamine di oro per la loro facile preparazione furono soprattutto oggetto di studio, quelle di platino permisero a Trillat ⁽³⁾ di dimostrare che il processo di diffrazione dei raggi E non è dovuto a reticoli bidimensionali, come taluno aveva supposto dall'esame dei sorprendenti effetti di diffrazione presentati dalle lamine di mica, esaminate da Kikuchi, ma è dovuto, come per i raggi X, a reticoli tridimensionali.

Solo Thomson esaminò dei metalli precipitati osservando nuovi tipi di fotogrammi non del tutto interpretati.

Rupp, Finch ⁽⁴⁾ osservarono spesso delle linee soprannumeri, alcune ad indici misti, altre del tutto nuove, che tentarono di spiegare con la presenza di una diversa struttura superficiale, oppure con l'esistenza di veli superficiali di gas assorbiti. Noi abbiamo dimostrato che si tratta invece di veli di grassi ⁽⁵⁾, e Mark e Trillat confermarono la nostra ipotesi ⁽⁶⁾.

Il metodo di riflessione largamente studiato da Thomson, risulta però di applicazione più difficile e incerta e fornisce spesso risultati poco chiari, per cui noi ci siamo orientati prevalentemente verso il metodo dell'esame per trasparenza.

⁽¹⁾ G. NATTA, M. BACCAREDDA e R. RIGAMONTI, questa Gazzetta, 65, 182 (1935).

⁽²⁾ F. KIRCHNER, Naturwiss., 18, 707 (1930); 19, 463 (1931); Phys. Zeitsch., 31, 1025 (1930); Ergebn. d. exakt. Naturwiss., 11, 61 (1932); G. P. THOMSON, Proc. Roy. Soc., 119, 651 (1928); G. P. THOMSON e A. REID, Nature, 119, 890 (1924); J. J. TRILLAT, Compt. rend., 194, 72 (1932).

⁽³⁾ J. J. TRILLAT, Zeitschr. Phys., 75, 784 (1932).

⁽⁴⁾ E. RUPP, Kolloidzeitsch., 69, 369 (1934); G. Y. FINCH, Proc. Roy. Soc., 140, 637 (1934).

⁽⁵⁾ G. NATTA, M. BACCAREDDA e R. RIGAMONTI, loc. cit.; Monatshefte für Chemie, 66, 64 (1935).

⁽⁶⁾ H. MARK e J. J. TRILLAT, Naturwiss., 23, 319 (1935); J. J. TRILLAT e H. MOTZ, Comp. rend., 200, 1466 (1935); J. J. TRILLAT, Ann. de Physique, 4, 281 (1935); Comp. 200, 1299 (1935).

Noi abbiamo trovato che i metodi della precipitazione possono essere applicati convenientemente per la preparazione di pellicole di metalli e di leghe ottenute con riducenti (formaldeide, idrazina, ecc.) dai loro sali. In alcuni casi (oro, palladio) si ottennero fotogrammi che corrispondevano alla nota struttura reticolare, cubica, faccie centrate. Per altri invece, come per il platino ed il rutenio, si osservarono nei fotogrammi, oltre alle linee corrispondenti alle note strutture, altre serie di linee non ordinabili secondo le strutture conosciute (⁷). La grande sensibilità del metodo elettronico che permette di rilevare tracce imponderabili di impurezze, purchè poste alla superficie dei preparati, richiede notevoli precauzioni per escludere cause di errore provenienti da impurezze estranee. Si è preferito perciò essere cauti nell'interpretazione dei fotogrammi anomali.

Struttura di alcuni metalli precipitati con riducenti e di metalli colloidali. — Per la determinazione della lunghezza d'onda dei raggi elettronici, abbiamo eseguito dei fotogrammi di controllo di sostanze a costante reticolare nota, quali l'oro, il cloruro ed il fluoruro sodico.

TABELLA I.

Linee di interferenza	Fotogr. 89			Fotogr. 323		
	Intensità delle linee	Distanza reticolare	Costante reticolare	Intensità delle linee	Distanza reticolare	Costante reticolare
111	ff	2,347	4,065	ff	2,308	4,00
200	mf	2,033	4,066	f	2,008	4,02
220	f	1,437	4,065	mf	1,418	4,01
113	ff	1,228	4,076	f	1,214	4,03
222	d	1,177	4,078	—	—	—
331	m	0,931	4,059	m	0,913	3,98
420	m	0,908	4,061	m	0,893	3,99
422	d	0,828	4,058	d	0,821	4,02
511	d	0,781	4,059	—	—	—
351	—	—	—	dd	0,680	4,02
600	d	0,682	4,070	—	—	—
442						

FOTOG. N. 89: oro ottenuto per dissociazione a bassa temperatura del HAuCl_4 nel vuoto catodico. Costante reticolare media: 4,066 Å.

FOTOG. N. 323: lega oro-platino ottenuta per riduzione con idrazina. Costante media: 4,01 Å.

In un primo tempo per la loro facile preparazione si erano adoperati preparati ottenuti corrodendo con soluzioni di cianuro sodico le più sottili lamine di oro fino trovate in commercio. Nel timore che queste contengano impurezze in soluzione solida, che alterino la costante reticolare, si è preferito adottare come confronto dei preparati di metalli nobili puri ottenuti per precipitazione o per decomposizione termica di loro composti.

(⁷) G. NATTA, Trabajos del IX Congreso Intern. de Química Pura y Aplicada, Tomo II (Madrid 1934).

La precipitazione con riducenti ha fornito però dei preparati che talvolta rivelavano una costante reticolare leggermente superiore a quella data in letteratura.

Diamo come esempio dei fotogrammi di oro, platino e palladio precipitati con formaldeide o con idrazina. (Vedi figura).

I precipitati di argento forniscono fotogrammi non ordinabili per la ordinaria struttura cubica a faccie centrate, nota per l'argento.

E' paragonato un fotogramma di platino puro ottenuto per calcinazione di acido cloroplatinico, su di un supporto relativamente trasparente ai raggi E e resistente alla temperatura di calcinazione, costituito da una lamina di mica di spessore inferiore ai 100 Å.

TABELLA II.

Linee di inter- ferenza	Fotogr. 97			Fotogr. 85			Fotogr. 156		
	Inten- sità delle linee	Distanza reticolare	Costante reticolare	Inten- sità delle linee	Distanza reticolare	Costante reticolare	Inten- sità delle linee	Distanza reticolare	Costante reticolare
(110)	m	2,797	—	d	2,857	4,04	—	—	—
111	ff	2,351	4,072	ff	2,352	4,07	ff	2,307	3,995
002	mf	2,040	4,080	dd	2,041	4,08	f	2,018	4,036
202	f	1,439	4,068	d	1,444	4,08	f	1,418	4,010
113	mf	1,227	4,069	mf	1,230	4,08	f	1,212	4,020
222	d	1,175	4,070	—	—	—	d	1,168	4,045
331	m	0,934	4,070	d	0,930	4,08	m	0,931	4,058
204	md	0,910	4,070	d	0,912	4,08	d	0,904	4,041
422	md	0,831	4,072	—	—	—	d	0,820	4,015
151	d	0,783	4,070	—	—	—	dd	0,769	3,996
404	dd	0,720	4,070	—	—	—	—	—	—
531	md	0,688	4,070	—	—	—	—	—	—

FOTOG. N. 97: oro colloidale su collodio; costante reticolare media: $4,071 \pm 0,01$ Å.

FOTOG. N. 85: oro ridotto da una soluzione di acido cloroaurico mediante SnCl_2 (escluse le linee dell'acido stannico); costante reticolare media: $4,075 \pm 0,01$ Å.

FOTOG. N. 156: oro precipitato su lamina di rame da una soluzione di acido cloroaurico; costante reticolare media: 4,02 Å.

Per precipitazione con idrazina da una soluzione contenente acido cloroplatinico e cloroaurico si è ottenuto un precipitato che esaminato coi raggi E sopra una lamina di collodio ha fornito fotogrammi, dai quali si sono calcolate rispettivamente costanti reticolari di 4,00 e di 4,01 Å. Al secondo fotogramma si riferiscono i dati della tabella I che sono confrontati con quelli di un fotogramma di oro ottenuto per dissociazione a bassa temperatura dell'acido cloroaurico nel vuoto catodico. Risulta che nella rapida e contemporanea precipitazione a freddo dei due metalli nobili si sono formate soluzioni solide aventi il reticolo intermedio a quello dei due componenti. Dalla costante reticolare si calcola, applicando la legge di Vegard, una composizione atomica attorno al 60 % di atomi di

Au, che corrisponde approssimativamente a quella della soluzione di partenza.

TABELLA III.

Linee di interferenza	Fotogr. 129			Fotogr. 1629		
	Intensità delle linee	Distanza reticolare	Costante reticolare	Intensità delle linee	Distanza reticolare	Costante reticolare
111	fff	2,251	3,899	ff	2,139	3,704
002	f	1,944	3,888	f	1,856	3,712
202	f	1,376	3,892	m	1,313	3,710
131	ff	1,175	3,898	m	1,119	3,712
222	ddd	1,115	3,863	—	—	—
040	ddd	0,972	3,888	—	—	—
133	m	0,891	3,882	—	—	—
240	m	0,869	3,884	dd	0,934	3,725
224	m	0,790	3,872	—	—	—
151	md	0,749	3,891	—	—	—
351	md	0,655	3,875	—	—	—
226	d	0,587	3,891	—	—	—
460	d	0,538	3,882	—	—	—
711	dd	0,505	3,882	—	—	—

FOTOG. N. 129: palladio precipitato da una soluzione palladica mediante formaldeide; costante reticolare media calcolata dalle linee forti: $3,885 \pm 0,01 \text{ \AA}$ (cost. ret. data dalla letteratura: $3,859 \text{ \AA}$).

FOTOG. N. 1629: palladio precipitato su lamina di rame da una soluzione di cloropalladiato potassico; costante reticolare media: $3,71 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

La grande sensibilità dei metodi elettronici venne anche dimostrata dall'esame di soluzioni colloidali di oro rubino. Già coi metodi röntgenografici Levi e Fontana ⁽⁸⁾ avevano dimostrato che la porpora d'oro ottenuta per precipitazione con cloruro stannoso di soluzioni di sali aurici, fornisce le bande di interferenza dell'oro, alquanto allargate a causa della piccolezza dei granuli.

Coi raggi di elettroni, oltre alle linee dell'oro si osservano pure quelle dell'acido stannico che, come è noto, fornisce le interferenze della cassiterite. Mentre però esse si osservano coi raggi X solo per i preparati invecchiati, sono visibili coi raggi E anche nei precipitati appena ottenuti, rivelando anche in questo caso la maggior sensibilità dei metodi elettronici. Strana è la differenza di intensità relativa delle riflessioni a seconda del metodo di preparazione. Nell'oro ridotto con acido stannico sono più intense le riflessioni ad indici misti.

Soluzioni colloidali di color rubino e di color violaceo di oro ottenute per riduzione con acqua ossigenata, furono esaminate rapidamente coi raggi E, senza provocare la coagulazione del colloide. Il metodo adoperato fu il seguente:

Una goccia di soluzione colloidale di oro rubino fu posta sopra una lamina di collodio trasparente ai raggi E e portata immediatamente nella

⁽⁸⁾ G. R. LEVI e C. G. FONTANA, Rend. Acc. Lincei, 6 [6] 231 (1927).

camera per i fotogrammi elettronici nel vuoto catodico. Ha luogo allora una evaporazione rapidissima di parte dell'acqua della goccia, con raffreddamento tale da provocarne il congelamento. Esso è tanto rapido che le particelle d'oro colloidale restano inglobate nella goccia congelata. Dopo sublimazione del ghiaccio rimane sul collodio un velo di oro colloidale dello spessore non superiore a 10^{-6} cm. perfettamente trasparente alla luce. I fotogrammi elettronici hanno fornito la nota costante del reticolo cubico a faccie centrate dell'oro. (Vedi Tabella II).

Esame di metalli precipitati dai loro joni da metalli più elettropositivi. — Si espongono qui soltanto i risultati ottenuti precipitando un metallo nobile da un suo sale mediante un altro più elettropositivo, perchè solo con metalli nobili si potevano ottenere pellicole adatte all'esame elettronico. Per un gran numero di sistemi, nei quali i rapporti tra i raggi atomici lo consentono, si è ottenuta alla superficie del metallo precipitante, la formazione di fasi costituite da soluzioni solide dei due metalli ⁽⁹⁾. Nel caso invece che il metallo precipitante ha un diametro atomico troppo diverso da quello del metallo precipitato, e quindi nel caso che la formazione di soluzioni solide non è possibile, non si è mai osservata la formazione di pellicole compatte e aderenti, adatte all'esame coi raggi E. Non si sono mai osservati sinora, per i sistemi da noi esaminati, fenomeni di pseudomorfo analoghi a quelli descritti da Finch per l'alluminio su substrato di platino ⁽¹⁰⁾.

Dovendosi ammettere che una sostituzione diretta di atomi del metallo precipitato al posto di atomi del metallo precipitante possa aver luogo solo in superficie (mentre le pellicole esaminate, che risultano abbastanza omogenee, hanno uno spessore di circa 1000 Å) bisogna ritenere che la formazione di soluzioni solide avvenga in seguito ad un processo di diffusione del velo superficiale verso l'interno sino alla loro omogeneizzazione.

Tale omogeneizzazione si completerà dopo che le pellicole sono state isolate per mezzo di agenti chimici adatti.

Il fatto che la formazione di tali soluzioni solide ha luogo rapidamente anche alla temperatura ordinaria pur impiegandosi metalli ad alta temperatura di fusione, quali il platino, il palladio, ecc. e che le pellicole esaminate presentano praticamente la stessa composizione nelle due faccie, dimostra che i processi di diffusione allo stato solido tra metalli possono avvenire con notevole rapidità quando si tratta di spessori piccolissimi.

Già Trillat (loc. cit.) aveva notato la grande tendenza alla ricristallizzazione di lamine sottilissime di metalli puri.

⁽⁹⁾ G. NATTA, Naturwiss., 23, 527 (1935).

⁽¹⁰⁾ G. I. FINCH e A. G. QUARRELL, Proc. Phys. Soc., 46, 148 (1934).

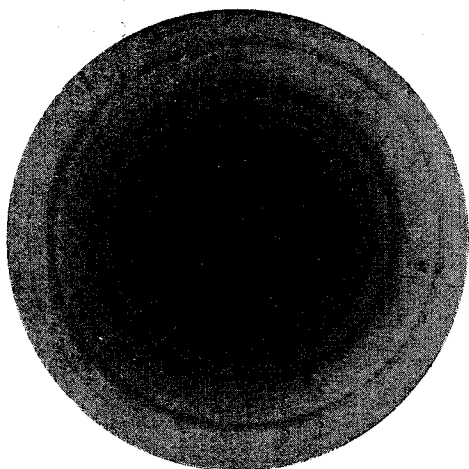
La formazione di soluzioni solide e la ampiezza del loro campo di esistenza è risultata, anche nel caso della precipitazione dei metalli, dipendente dal rapporto tra i diametri jonici. Non sempre si è avuta una concordanza perfetta rispetto ai risultati ottenuti dall'analisi termica, per quanto riguarda la estensione dei campi di solubilità, questo in parte è dovuto alla minor esattezza dei metodi elettronici per ciò che riguarda la determinazione esatta della costante reticolare.

Per quanto non si sia potuto ancora dimostrare in modo rigoroso che la costante reticolare segua, per leghe così precipitate, la legge di Vegard, la si è adottata per la determinazione della composizione atomica nelle leghe da noi preparate. E' possibile però obiettare che il metallo precipitante possa costringere alle proprie dimensioni reticolari quello precipitato o le sue soluzioni solide, sebbene si sia osservato sperimentalmente che non vi è differenza tra le costanti reticolari sulle due faccie di una stessa pellicola.

Un controllo analitico della composizione delle lamine esaminate, non è possibile, perchè il peso di esse risultava di circa 0,0002-0,0003 gr. per cm^2 . La parte della lamina colpita dai raggi E non supera in genere i 0,003 cm^2 , il suo peso risulta quindi di qualche decimilionesimo di grammo, ed un peso anche minore risulta se si tiene conto che solo la parte della lamina rivolta verso la lastra fotografica partecipa efficacemente all'intensità delle radiazioni riflesse. In modo molto approssimato, dal computo della quantità del metallo precipitato, in base alla concentrazione ed alla quantità di soluzione del metallo nobile impiegata, si è potuto determinare il contenuto medio in metallo precipitato nelle pellicole. Non riesce possibile però determinare analiticamente quanto resta del metallo precipitante in soluzione solida. Per la determinazione della composizione non si è potuto perciò ricorrere ad altro metodo all'infuori della applicazione della legge di Vegard. Come è noto questa è seguita abbastanza rigorosamente dalle soluzioni solide ideali ottenute per via termica.

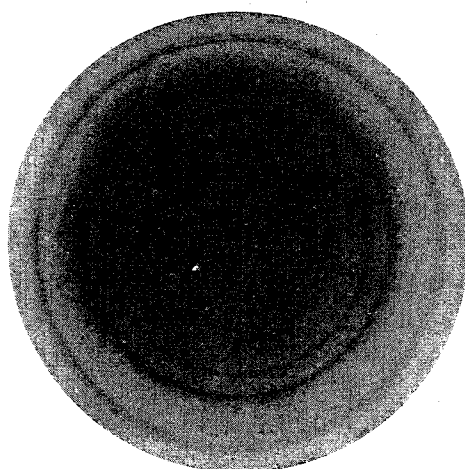
In un caso di notevole interesse, da me già annunciato in una comunicazione preliminare al *Naturwissenschaften* (loc. cit.), quello del sistema Ag-Pt, ove il metallo precipitato ha un diametro atomico inferiore a quello del metallo precipitante, si è notata la formazione di soluzioni solide instabili aventi la stessa struttura e la stessa costante reticolare del metallo precipitante. Di questo caso particolare tratteremo a parte, come pure del sistema Cu-Pt, che è stato oggetto di una serie particolarmente numerosa di ricerche.

Riferiamo qui i risultati ottenuti separatamente per ognuno dei sistemi esaminati.



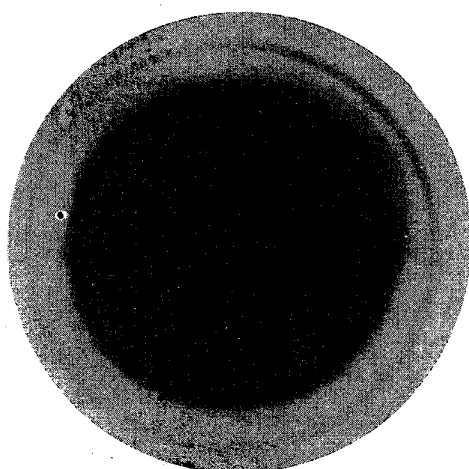
Fotogr. 97.
Oro ridotto con H_2O_2 .

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



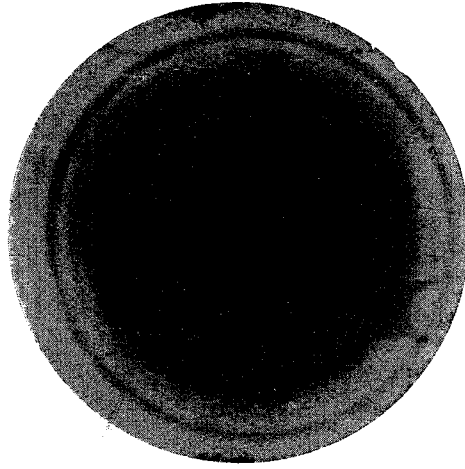
Fotogr. 116.
Platino ridotto con CH_2O .

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



Fotogr. 269.
Palladio ridotto con idrazina.

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



Fotogr. 119.
Palladio ridotto con CH_2O .

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

SISTEMA RAME-PALLADIO.

Il deposito sul rame puro, ottenuto per immersione di questo in una soluzione diluita di cloropalladiato di potassio, si stacca sottoforma di una pellicola sottilissima per opera dell'acido nitrico diluito. Per basse concentrazioni della soluzione e per breve tempo di immersione si riescono ad ottenere delle lamine sottilissime aventi lo spessore di 10^{-5} - 10^{-6} cm. circa, richiesto per l'esame coi raggi E.

Tali pellicole, dopo lavaggio ripetuto per decantazione, vengono estratte con un supporto, costituito da una lastrina di rame o d'argento sottile, forata in più punti, in cui la esilissima pellicola si adagia senza rompersi, coprendo i fori. Tali pellicole sono quasi trasparenti alla luce e, data la loro fragilità, devono essere manipolate con molta cautela.

I fotogrammi ottenuti coi raggi E presentano aspetto analogo a quello dei fotogrammi di palladio puro, di cui si è riferito precedentemente, soltanto le linee sono alquanto più sbandate e gli angoli di riflessione risultano sempre leggermente maggiori.

Mentre i preparati di palladio puro ottenuti per riduzione con formaldeide, forniscono la stessa costante reticolare del palladio nota dall'esame röntgenografico od una costante lievemente maggiore, quelli invece ottenuti da palladio precipitato su rame, presentano una costante che risulta sempre minore di quella calcolata per il palladio e che varia da un preparato all'altro. Ciò dimostra che non si tratta nè di palladio puro nè di un suo composto definito, bensì di soluzioni solide di rame e palladio. Le costanti sperimentali sono comprese infatti tra 3,669 e 3,710 e quindi tra quelle dei metalli puri (essendo le costanti del rame e del palladio puri rispettivamente 3,597 e 3,859).

Fotogrammi successivi (N. d'ordine superiore a 1000) vennero eseguiti a Pavia in collaborazione col Dott. Alessandro Giuriani: essi confermarono i risultati ottenuti precedentemente. I preparati furono ottenuti usando una soluzione di cloropalladiato potassico diluita ad una concentrazione di palladio di grammi 0,005 per litro. La quantità di soluzione impiegata era tale da ottenere un precipitato di grammi $1 \cdot 10^{-4}$ di palladio per cm^2 corrispondente ad uno spessore di circa $8 \cdot 10^{-6}$ cm.

Nella tabella seguente sono raccolte le costanti reticolari sperimentali di diversi preparati. Ne è indicata la composizione calcolata supponendo che i preparati siano costituiti da soluzioni solide palladio-rame ed ammettendo che sia valida la legge di Vegard di proporzionalità tra costante reticolare e composizione.

TABELLA IV.

N. d'ordine	Costante reticolare media	% di atomi di Pd	N. d'ordine	Costante reticolare media	% di atomi di Pd
112	3,693	35,0	1629	3,710	43,1
169	3,669	27,8	1661	3,683	34,7
171	3,687	34,5	1662	3,675	29,8

Data la differenza di 0,26 Å tra le costanti reticolari dei componenti e l'approssimazione dei metodi elettronici che non supera i 0,01 Å, per costanti di circa 3-4 Å, l'errore sperimentale nell'applicazione della legge di Vegard per la determinazione della composizione atomica, risulta di $\pm 4\%$. La massima costante reticolare osservata di $3,71 \pm 0,01$ corrisponde a una composizione di $43 \pm 4\%$ di atomi di Pd, valore che non differisce molto dal limite di solubilità del palladio nel rame, che risulta dai dati röntgenografici di circa il 38 % di at. di Pd ⁽¹¹⁾.

A differenza del sistema Cu-Pt di cui si riferirà a parte, non si è trovato alcun caso di soluzioni solide di rame nel reticolo del palladio.

SISTEMA RAME-ARGENTO.

La notevole differenza nei valori dei diametri atomici apparenti del rame e dell'argento fa prevedere una solubilità parziale allo stato solido, come è stato dimostrato coi metodi röntgenografici, confermando i risultati delle precedenti analisi termiche.

Secondo A. Sacklowski ⁽¹²⁾ la solubilità è molto limitata: le leghe con meno del 9,2 % di rame presentano celle con lato compreso tra 4,03 e 4,07 Å, quelle più ricche in rame non sono omogenee e forniscono i fotogrammi misti delle due soluzioni solide limiti. Secondo A. Erdal ⁽¹³⁾ la solubilità del rame nell'argento è ancora minore: 6,5 %.

La solubilità dell'argento nel rame è molto più piccola e probabilmente inferiore al 4 % e tale da non deformare sensibilmente il reticolo del rame puro.

Abbiamo trovato difficoltà nell'ottenere delle pellicole sottili di precipitati di argento su rame, perchè per lo più i precipitati risultano irregolari e spugnosi e difficilmente isolabili sotto forma di pellicole sufficientemente resistenti.

Migliori risultati abbiamo ottenuto assottigliando ancora con soluzioni al 0,2 % di ammoniaca laminette già esilissime di rame sino allo

(11) P. P. EWALD e C. HERMANN, *Strukturber. d. Zeitsch. für Kristall.* (1913-1928) pag. 517; S. HOLGERSSON e E. SEDSTRÖM, *Ann. d. Phys.*, 75, 143 (1923); C. H. JOHANSSON e J. O. LINDE, *Ann. d. Phys.*, 78, 439 (1925); 82, 449 (1927); G. BORELIUS, C. H. JOHANSSON e J. O. LINDE, *ibid.*, 86, 291 (1928).

(12) A. SACKLOWSKI, *Ann. d. Phys.*, 77, 241 (1925).

(13) A. ERDAL, *Zeitschr. f. Krist.*, 65, 69 (1927).

spessore voluto, lavando e precipitandovi poi, sino a sostituzione apparentemente totale, l'argento da una soluzione di solfato di argento. Contrariamente alla mia aspettativa non si ottenne così una totale sostituzione dell'argento al rame, ma si ottennero delle soluzioni solide ad alto tenore di argento.

Dal calcolo del fotogramma risulta che la lega ha una costante reticolare di 4,023 Å, praticamente concordante col valore della soluzione solida limite, riscontrato da Sacklowski (4,03 Å). Si deve perciò ammettere che si è formata una lega Cu-Ag con contenuto d'argento del 91 % circa e del 9 % di rame: per via termica come per via umida si raggiunge, nelle soluzioni solide limiti, la stessa composizione.

SISTEMA RAME-ORO.

Sebbene dalla letteratura risulta che il sistema Cu-Au fornisce soluzioni solide in tutti i rapporti stabili ad alta temperatura ⁽¹⁴⁾, ciò nondimeno noi osserviamo una maggiore difficoltà rispetto ad altri sistemi (Cu-Pd, Cu-Pt) a formare soluzioni solide a forte tenore di soluto. Ciò indubbiamente è dovuto alla grande differenza tra i diametri atomici dei due metalli, la quale non può consentire a bassa temperatura una notevole solubilità.

Per precipitazione dell'oro sul rame è difficile ottenere delle pellicole adatte per l'esame coi raggi elettronici, non presentando il deposito di oro allo spessore richiesto una sufficiente adesione. La pellicola d'oro, qualora venga staccata per azione dell'acido nitrico dalla superficie del rame su cui si è formata, si rompe in briciole minutissime.

Dopo molti tentativi infruttuosi si sono potute esaminare coi raggi E delle pellicole, sostenendole con speciali supporti a fori piccolissimi.

I fotogrammi presentano delle linee molto sbandate, che dimostrano delle dimensioni straordinariamente piccole delle cristalliti o la presenza di soluzioni solide. Si calcolano costanti reticolari eguali o alquanto inferiori a quelle dell'oro puro, il che dimostra che non si formano soluzioni solide, oppure se ne formano soltanto con piccolo contenuto di rame disciolto.

Le costanti reticolari e le composizioni calcolate per le leghe esaminate sono raggruppate nella tabella seguente:

⁽¹⁴⁾ F. KIRCHNER, *Ann. d. Phys.*, 69, 59 (1922); H. LANGE, *Ann. d. Phys.*, 76, 476 (1925); L. VEGARD e H. DALE, *Skrift. utg. a. d. Norske Vid. Ak. Oslo, I Mat. Nat. Klasse* 1927, N. 14; M. LE BLANC, K. RICHTER e E. SCHIEBOLD, *Ann. d. Phys.*, 86, 929 (1928); A. E. VAN ARKEL e J. BASART, *Zeitsch. für Krist.*, 68, 475 (1928); W. GORSKI, *Zeitsch. für Phys.*, 50, 64 (1928); U. DEHLINGER e L. GRAF, *Zeitsch. für Phys.*, 64, 359 (1930).

TABELLA V.

N. d'ordine del fotogramma	Costante reticolare media	% di atomi di Au	N. d'ordine del fotogramma	Costante reticolare media	% di atomi di Au
156	4,04	93,5	168	4,01	87,2
158	4,07	100,0	178	4,02	89,5

SISTEMA ARGENTO-ORO.

Precipitando dell'oro da una soluzione di acido cloroaurico su lamine d'argento e sciogliendo in ammoniaca il cloruro d'argento eventualmente precipitato sulle lamine, si ottengono delle pellicole staccabili con acido nitrico diluito, che per le loro buone proprietà meccaniche e per il loro aspetto si devono ritenere costituite da soluzioni solide dei due metalli.

Infatti in quei casi in cui non si ha solubilità allo stato solido si è sempre osservato che il metallo precipitato resta pulverolento e non fornisce pellicole resistenti. Le pellicole di oro precipitato su argento risultano invece resistenti e di aspetto del tutto simile a quelle del rame-platino e argento-platino e come queste si alterano per azione dell'acido nitrico concentrato.

L'aspetto dei fotogrammi a linee sbandate e non nitide come nel caso dei metalli puri si può ritenere causato dalla non perfetta omogeneità di composizione e quindi di costante reticolare, a conferma della esistenza di soluzioni solide.

A causa della piccola differenza delle costanti reticolari dei due metalli, non è possibile determinare con la legge di Vegard la composizione percentuale delle leghe ⁽¹⁵⁾, inoltre l'errore sperimentale può risultare maggiore di tale differenza. Si è osservata in tutte le pellicole esaminate la stessa costante reticolare di $4,07 \pm 0,01$ Å. Per ricottura si nota una variazione dell'aspetto dei fotogrammi, che non si verifica per i metalli puri. Si deve perciò ritenere che anche in questo caso le pellicole siano costituite da soluzioni solide.

SISTEMI RAME-PLATINO E ARGENTO-PLATINO.

Questi sistemi sono oggetto di trattazione a parte in questo stesso giornale.

A scopo di confronto e di integrazione dei risultati ottenuti coi sistemi precedentemente esaminati, riportiamo alcuni dei dati che qui possono interessare.

Il sistema Cu-Pt fornisce soluzioni solide quasi in tutti i rapporti. Si hanno due tipi di soluzioni solide: una nel reticolo del rame, l'altra

⁽¹⁵⁾ L. W. MC KEEHAN, Phys. Rev., 20, 424 (1922); S. HOLGERSSON, Ann. d. Phys., 79, 35 (1926).

in quello del platino. Si ha tra i due campi solo un'apparente, piccolissima lacuna di solubilità.

Per il sistema Ag-Pt si hanno solo soluzioni solide nel reticolo dell'argento, le quali, come vedremo, possono possedere costanti reticolari anomale.

RIASSUNTO.

Le interferenze dei raggi di elettroni si prestano meglio dei raggi X allo studio della struttura reticolare per le superfici limite delle fasi o per cristalliti aventi dimensioni colloidali.

L'oro colloidale di colore rubino fornisce coi raggi E le comuni interferenze note per l'oro. La porpora di Cassio, anche appena preparata, fornisce oltre alle linee dell'oro, alcune dell'acido stannico (struttura della cassiterite).

Alcuni metalli precipitati con riducenti (formaldeide, idrazina, ecc.) e cioè oro, platino, palladio, presentano costanti reticolari eguali o leggermente superiori (di circa 0,01 Å) a quelle note della letteratura per tali metalli. Per precipitazione contemporanea di oro e di platino da una soluzione contenente gli ioni dei due metalli si ottengono soluzioni solide a costante reticolare intermedia a quella dei componenti.

Con gli stessi metalli per precipitazione spontanea delle soluzioni dei loro joni su di una lamina di rame, si ottennero delle pellicole, separabili per azione dell'acido nitrico diluito, dello spessore di 10^{-5} - 10^{-6} cm. che esaminate coi raggi di elettroni per trasparenza presentano costanti reticolari comprese tra 3,71 e 3,67 Å per il palladio, di 4,02 per l'argento, di 4,01-4,07 per l'oro.

Tali pellicole risultano costituite da soluzioni solide rispettivamente di palladio nel reticolo del rame e di rame nel reticolo dell'argento e dell'oro.

Soluzioni solide si ottengono pure per precipitazione spontanea dell'oro da soluzioni dei suoi joni su lamine di argento.

Solo nel caso di formazione di soluzioni solide si ha, nella precipitazione di un metallo da una sua soluzione con un altro più elettropositivo, formazione di depositi compatti e meccanicamente aderenti.

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