

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. VII, serie 6^a, 1^o sem., fasc. 5. — Roma, marzo 1928.

Chimica. — *Analisi coi raggi X e struttura cristallina delle leghe cadmio-argento.* Nota III ⁽¹⁾ di G. NATTA e M. FRERI, presentata ⁽²⁾ dal Socio G. BRUNI.

Le interpretazioni, che i diversi sperimentatori diedero in base ai risultati dell'analisi termica al sistema cadmio-argento, non sembrano pienamente concordare con i dati da noi ottenuti a mezzo dell'analisi röntgenografica e raccolti nelle due prime Note sullo stesso argomento di questa. Per meglio discutere i valori ottenuti coi diversi metodi, abbiamo riportato in fig. 1 il primo diagramma di stato proposto da Petrenko e Fedorow ⁽³⁾. Esso differisce soltanto nella parte centrale da quello presentato da Bruni e Qüerzig ⁽⁴⁾, che non descrissero i composti Ag_2Cd_3 e $AgCd_3$, e fu in seguito soltanto leggermente modificato nella parte inferiore dagli stessi Petrenko e Fedorow ⁽⁵⁾, che finirono con l'escludere l'esistenza del composto $AgCd_4$, dapprima da loro stessi descritto, ed ammettere invece una sola curva del solido fortemente inclinata tra i punti *D* e *b* del diagramma.

In fig. 2 abbiamo schematicamente rappresentati alcuni dei più tipici fotogrammi ottenuti col metodo delle polveri sulle leghe temprate. Si osservano, anche a prima vista, le notevoli differenze che contraddistinguono i fotogrammi delle diverse fasi.

Per le leghe α i risultati röntgenografici accordano pienamente con quelli termici. Le leghe temprate presentano il reticolo dell'argento leggermente deformantesi con la composizione e risultano costituite da una serie continua di soluzioni solide di cadmio nell'argento.

L'analisi coi raggi X rivela una fase β , avente struttura cubica tipo corpo centrato, che denota l'esistenza di un composto $AgCd$, capace di fornire soluzioni solide con i componenti, presente nelle leghe che vanno dal 46 al 55 % di cadmio. Nella lega al 55 % si osservano già nettamente le linee di una successiva fase, da noi indicata con γ . Quest'ultima fase,

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico di Milano.

(2) Nella seduta del 4 marzo 1928.

(3) «Zeit. anorg. Chem.», 70 (1911), 161.

(4) «Zeit. anorg. Chem.», 68, (1910), 198.

(5) «Zeit. anorg. Chem.», 71 (1911), 215.

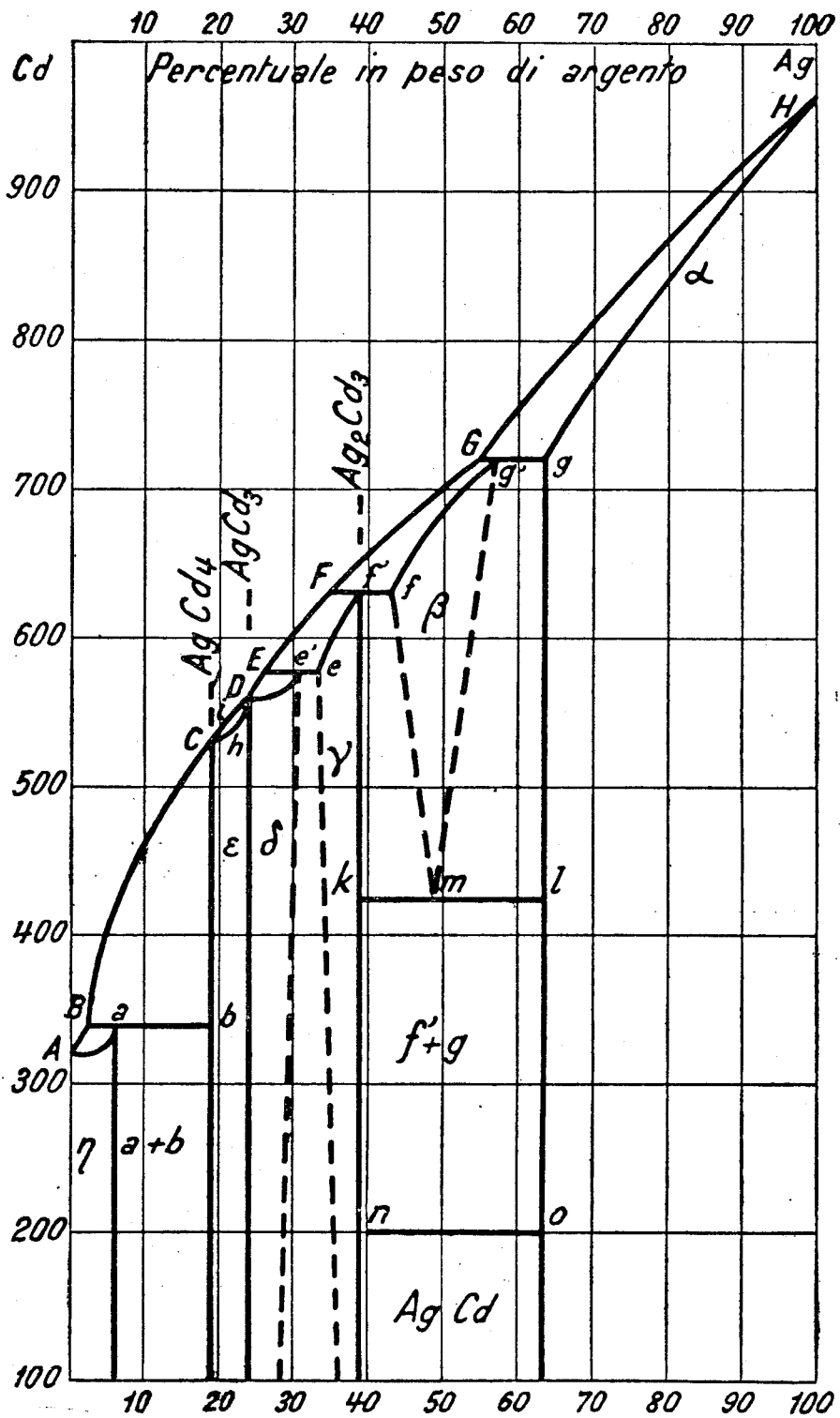


Fig. 1.

che presenta una struttura molto complessa e simile a quella corpo centrato, e che si può considerare formata da soluzioni solide nel composto Ag_5Cd_8 , si ritrova nelle leghe temprate contenenti dal 55 al 65 % di Cd.

L'esistenza del composto $AgCd$ nelle leghe temprate è sfuggita invece a Petrenko e Fedorow che ne ammisero solo la formazione nelle leghe

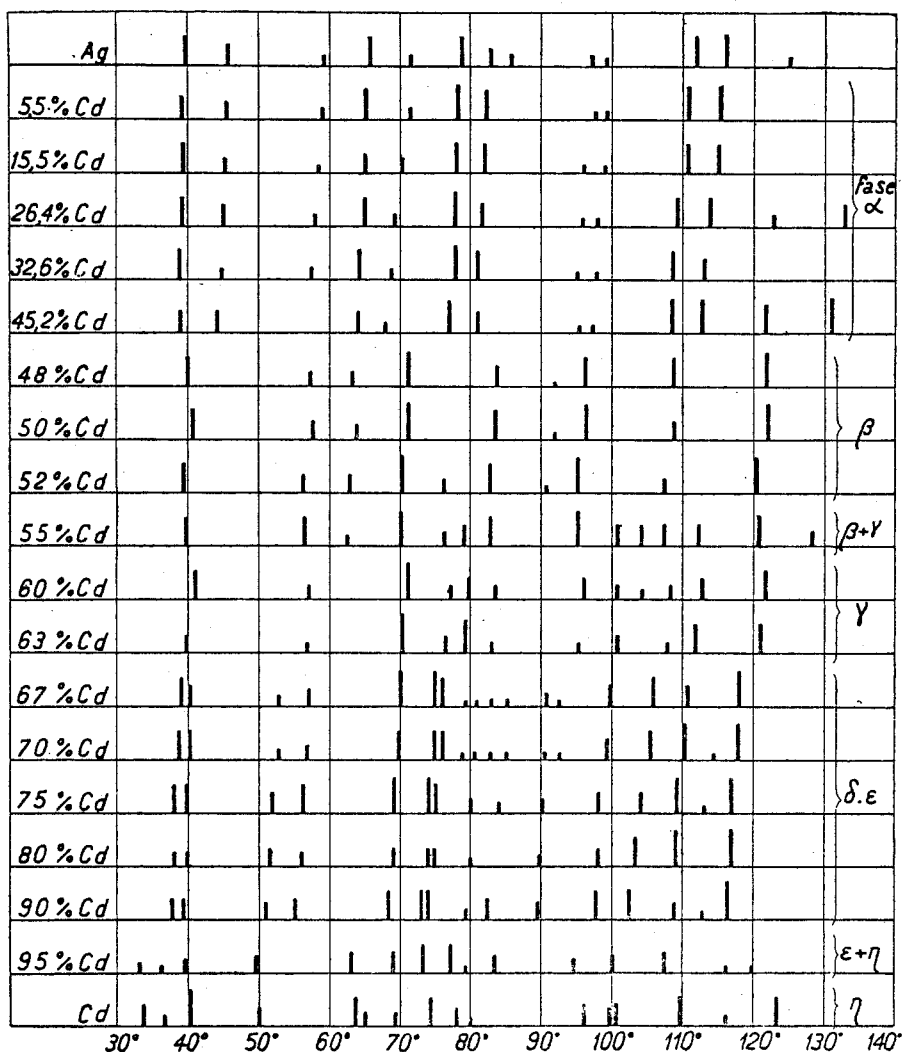


Fig. 2.

ricotte al disotto di 200°. Detti AA. descrissero una fase (β) di maggiore estensione della nostra e che comprenderebbe come intervallo di composizione anche la nostra fase γ .

La lieve differenza strutturale tra le nostre fasi β e γ (quest'ultima si può quasi ritenere come un tipo speciale di soluzione solida di cadmio nel composto $AgCd$, ricavabile da questo per una sostituzione complessa di n

atomi di argento con $m < n$ atomi di cadmio, ma tale da apparire ai raggi X come una nuova struttura) fa supporre che siano pure poco accentuate le differenze tra le due fasi osservabili con l'analisi termica e giustifica in parte il mancato riconoscimento da parte di Petrenko e Fedorow.

Maggiori disaccordi tra i nostri risultati e quelli di Petrenko e Fedorow si riscontrano per maggiori percentuali di cadmio. Nell'intervallo che va dal 65 sin oltre il 90 % di cadmio, noi osserviamo coi raggi X un solo tipo di fotogrammi, che denoterebbero l'esistenza di un solo composto, probabilmente AgCd_3 , capace di fornire soluzioni solide ideali δ con l'argento e ϵ con il cadmio. Soltanto leggerissime differenze di intensità ed alcune lievissime linee soprannumeri lasciano supporre che le soluzioni solide più ricche di argento possano presentare una distribuzione di atomi alquanto più regolare. L'esistenza di un composto Ag_2Cd_3 , supposto da Petrenko e Fedorow, viene da noi negata, almeno come fase distinta avente una propria struttura cristallina.

Dal 95 al 100 % di cadmio, in accordo con Bruni e Sandonnini e con Petrenko e Fedorow, ritroviamo un'ultima serie di soluzioni solide di argento nel reticolo del cadmio.

Dal paragone delle leghe cadmio-argento con quelle rame-zinco si rivela una profonda analogia strutturale. Per la lega al 75 % di cadmio, già Westgren e Phragmén avevano osservato una analogia cogli ottoni δ (1). Ora si dimostra che tutte le fasi riscontrate da Westgren e Phragmén per le leghe rame-zinco si ritrovano in quelle argento-cadmio ed hanno reticolo simile.

Tale profonda analogia tra i due sistemi è dovuta al fatto che il diametro atomico dell'argento (2.88 Å) sta a quello del cadmio (2.98 Å) all'incirca nello stesso rapporto in cui stanno i diametri atomici del rame (2.54 Å) e dello zinco (2.66 Å) ma soprattutto è da ricercarsi nella posizione omologa che hanno l'argento e il cadmio nel sistema periodico rispetto al rame ed allo zinco.

Sarebbe interessante ricercare coi raggi X se tale analogia si mantiene con le leghe dell'altra coppia di metalli che nel sistema periodico occupa posizioni omologhe a quella cadmio-argento e rame-zinco, e cioè con le leghe rame-mercurio.

Noi abbiamo esaminato inoltre tutte le leghe ricotte, ma solo per la fase β abbiamo osservato una trasformazione. Ma mentre Petrenko e Fedorow ammettono che il composto AgCd si forma soltanto a temperature inferiori ai 200°, noi dimostriamo che il composto AgCd è dimorfo, presenta una modificazione cubica stabile ad alta temperatura che si trasforma sotto i 420° in una modificazione esagonale compatta. Al di sotto dei 200° certe soluzioni solide del composto AgCd si scinderebbero invece in miscele di cristalli delle due fasi α e γ .

(1) « Kolloid-Zeit », 36 (1925), 86.

Dopo questi risultati appare necessaria una revisione accurata dei dati dell'analisi termica, che intendiamo effettuare tra breve. Stiamo inoltre eseguendo delle lunghe ricotture a temperature vicine a quelle di fusione per osservare se si formano delle nuove fasi o se le soluzioni ideali già osservate tendono a formare delle distribuzioni regolari degli atomi del metallo disciolto.

Conclusioni. — Dall'esame coi raggi X mediante il metodo delle polveri delle leghe Cd-Ag rapidamente solidificate e temprate, si dimostra:

1. Esiste un campo di soluzioni solide α di cadmio nell'argento aventi il reticolo di questo ma deformantesi regolarmente con la composizione secondo la legge di Vegard sino al 35 % di cadmio. La fase α si ritrova nelle leghe dal 0 al 45 % di cadmio circa. Il lato della cella elementare cresce da 4.07 a 4.15 Å.

2. Esiste un composto AgCd avente un reticolo cubico corpo centrato capace di formare coi componenti soluzioni solide β , presenti nelle leghe dal 47 al 55 % di cadmio. La cella elementare, di lato crescente da 3.32 a 3.34 Å, contiene una molecola. Densità calcolata: 9.97-9.82.

3. Le leghe contenenti dal 55 al 65 % di cadmio sono costituite da soluzioni solide di una nuova fase avente una struttura complessa, simile al corpo centrato, con cella elementare cubica di lato 9.96 Å contenente 52 atomi, cioè 4 molecole del composto Ag_5Cd_3 .

4. Dal 65 al 95 % circa di cadmio si ritrova un tipo di struttura semplice esagonale compatta con $c/a = 1.58$ e con lato variante da 3.04 a 3.09 Å. Tali leghe sembrano rappresentare delle soluzioni solide ideali di cadmio e d'argento nel composto AgCd_3 . La dimensione della cella elementare di questo, probabilmente multipla di 3.07 Å, non può venir determinata con esattezza perchè gli atomi di cadmio e d'argento hanno pesi atomici poco diversi. Per la stessa ragione è difficile stabilire se esistano in queste leghe delle distribuzioni regolari di atomi del metallo soluto.

5. Le leghe dal 95 al 100 % di cadmio sono costituite da soluzioni di argento nel cadmio aventi il reticolo di quest'ultimo.

Per ricottura non si osservano trasformazioni che per le leghe β .

Il composto AgCd è dimorfo e si trasforma sotto i 420° in una modificazione esagonale compatta con $c/a = 1.62$ ed $a = 3.01$ Å. A temperature inferiori ai 200° alcune soluzioni solide del composto AgCd diventano instabili e si trasformano in una miscela delle fasi α e γ .

6. Esiste una profonda analogia nella struttura cristallina tra le leghe rame-zinco e argento-cadmio dimostrata dal fatto che tutte le fasi presenti nelle leghe temprate cadmio-argento si ritrovano con reticolo simile negli ottoni. Tale analogia ha un riscontro nella posizione omologa che occupano nel sistema periodico i metalli rame e zinco rispetto all'argento e al cadmio.