

87

Le interferenze di raggi di elettroni appli- cate nello studio della struttura cristallina, in particolare dei colloidi

per

G. Natta

(Publicado en: *Trabajos del IX Congreso Internacional
de Química Pura y Aplicada. TOMO II. QUÍMICA-FÍSICA*)



Le interferenze di raggi di elettroni applicate nello studio della struttura cristallina, in particolare dei colloidi

per

G. Natta

Le ricerche sulle interferenze di raggi di elettroni che ho iniziato al principio nel 1933, prima presso il Seemann-Laboratorium a Friburgo (Baden), in seguito presso l'Istituto di Chimica Generale del R. Politecnico di Milano furono inizialmente condotte allo scopo di determinare la portata dei metodi basati sull'impiego dei raggi di elettroni, in confronto ai metodi röntgenografici, soprattutto per quanto riguarda la risoluzione di problemi strutturalistici di importanza chimica e cristallografica.

Dispositivo sperimentale.

Si è applicato nelle presenti ricerche un tubo universale per raggi X "Seemann" adattato per lo studio delle interferenze dei raggi di elettroni, introducendo al posto di un comune artcatodo, un anodo forato collegato con una speciale camera cilindrica lunga circa 40 cm. L'apparecchiatura Seemann presenta alcuni perfezionamenti rispetto a quella prima usata da precedenti sperimentatori. Un dispositivo permette dei piccoli spostamenti del catodo in modo da poter affacciare verso la finestrina quella parte del filamento del catodo che emette un più intenso getto di elettroni. Un dispositivo molto pratico permette la rotazione del preparato attorno ad un asse orizzonte e ad un asse verticale e lo spostamento del preparato verticalmente.

Due fori delle dimensioni di circa 0,02-0,03 mm. servono per isolare un fascio sottilissimo di raggi catodici. All'estremità del tubo cilindrico viene

sostanza solida. Inoltre ho cercato di applicare l'esame delle interferenze dei raggi di elettroni allo studio di sostanze apparentemente amorfe o colloidali, che coi raggi X non forniscono che bande molto sfumate e difficilmente calcolabili, per le quali i raggi di elettroni, per la loro piccolissima lunghezza d'onda e per l'elevata resa del processo di diffrazione, possono ancora fornire interferenze nette, anche quando la dimensione dei singoli granuli cristallini è dell'ordine di grandezza di 10^{-7} cm.

Metodo generale per l'esame di sostanze solubili.

Evaporando delle soluzioni alla pressione ordinaria si ottengono per lo più dei cristalli di dimensioni troppo grandi per poter essere esaminati direttamente coi raggi di elettroni.

Ottimi risultati abbiamo invece ottenuto facendo evaporare nel vuoto (a pressioni di qualche centesimo di millimetro) delle soluzioni molto diluite, con le quali si era bagnata una sola delle due superficie di una film di collodio dello spessore di meno di 10^{-5} cm. Per la rapida evaporazione, dovuta alla bassa pressione, e per il raffreddamento che ne consegue, si ha, nel caso delle soluzioni acquose, il congelamento istantaneo del solvente e successivamente la sublimazione del ghiaccio. In queste condizioni il sale disciolto si separa in una forma molto finemente suddivisa e, per opportune concentrazioni della soluzione (qualche unità o frazione di unità per mille), si ottengono dei veli cristallini dello spessore, abbastanza uniforme, adatto per ottenere buoni risultati.

Questo metodo è risultato di applicazione del tutto generale ed è stato provato con ottimi risultati soprattutto nell'esame di sali solubili in acqua. I fotogrammi ottenuti con gli ologenuri alcalini sono della stessa chiarezza di quelli ottenuti da Kirchner per i sublimati.

Mentre però la sublimazione è applicabile solo ad un limitato numero di sostanze, il metodo ora proposto è di più vasta applicabilità.

Nelle figure sono riprodotti fotogrammi di bromuro, di cloruro potassico (Fig. 4 e 5) e di fluoruro sodico (Fig. 10), ottenuti con elettroni veloci, con una intensità di 0,5 milliamp., diaframmi di 0,02 mm., tempi di esposizione di 8-10 secondi.

Esame di preparati ottenuti per precipitazione.

La difficoltà sperimentale nell'ottenere strati sottili ed uniformi di composti non solubili o volatili è stata risolta provocando la formazione del composto che si vuol esaminare per precipitazione da soluzioni diluitissime, sullo stesso supporto impiegato nell'esame.

Come supporto si è usato per lo più una sottile membrana di collodio, ottenuta per evaporazione di una goccia di soluzione diluitissima in acetato di amile, lasciata prima distendere su di una larga superficie di acqua.

Tali lamine vengono estratte dall'acqua mediante un supporto costituito da una lastra metallica sottile, avente fori di circa 0,8-2 mm. Bisogna adoperarle subito perchè il collodio invecchiando diventa cristallino. La precipitazione viene eseguita posando su di una superficie della lastrina così preparata successivamente due gocce di soluzioni molto diluite dei reattivi, che danno per precipitazione la sostanza che si vuole esaminare. Il precipitato aderisce per lo più in parte alla superficie del collodio e non viene che parzialmente asportato se si effettuano con molta cura dei lavaggi successivi con gocce di acqua distillata, che si tolgono, volta per volta, assorbendole per capillarità con il bordo lacerato di una carta da filtro.

Abbiamo potuto in questo modo esaminare i tre alogenuri di argento, cloruro, bromuro, ed ioduro, ottenuti precipitando soluzioni di alogenuri alcalini con idrato di argento. I fotogrammi così ottenuti sono risultati ottimi. I fotogrammi di preparati recenti non mostrano che le linee dell'alogenuro di argento e nessuna linea dell'argento metallico. Un fotogramma di bromuro di argento è riprodotto in figura 12. In fotogrammi illuminati appaiono anche le linee dell'argento metallico.

Bellissimi fotogrammi sono stati ottenuti per precipitazione di metalli poco elettropositivi, quali l'oro e l'argento, il palladio e l'iridio mediante riducenti quale il cloruro stannoso e la formaldeide.

Mentre i preparati di oro laminato risultano costituiti da cristalli orientati, lo stesso non si verifica per l'oro precipitato, che risulta costituito da cristallini più piccoli e completamente disorientati (Fig. 2).

Pure con il metodo esposto si sono potuti esaminare numerosi solfuri ottenuti per precipitazione sia in soluzione acida che in soluzione neutra o ammoniacale. Per il solfuro di zinco, ad es. e per quello di manganese rosa si è effettuata la precipitazione sullo stesso supporto impiegato nell'esame. Il solfuro di manganese rosa, precipitato a freddo con H_2S in soluzioni poco ammoniacali, appare cubico come il solfuro di zinco, col quale appare isomorfo. I granuli cristallini sono estremamente piccoli, cosicchè le linee appaiono notevolmente allargate (Fig. 13).

E' da notarsi che per la maggiore resa del processo di diffrazione e per il piccolo diametro del fascio incidente solo un numero limitato di cristalli, tutti minutissimi, partecipa alla produzione di interferenze. Preparati perciò, che ai raggi X appaiono quasi amorfi, possono apparire come costituiti da grossi cristalli se esaminati coi raggi di elettroni.

Un ottimo fotogramma ha pure fornito il solfuro di piombo precipitato in soluzione acida (Fig. 11).

Il metodo dei raggi lambenti due superfici piane affacciate.

Allo scopo di trovare un metodo del tutto generale da applicarsi alle polveri di qualsiasi solido cristallino viene esaminato qui un nuovo metodo, che chiameremo della doppia superficie piana, e che è un perfezionamento di un metodo, già precedentemente applicato, consistente nel far lambire dai raggi di elettroni una superficie piana.

Già Thomson (8), Nishikava e Kikuchi (9) ed in seguito Kirchner (10), avevano infatti osservato delle interferenze facendo incidere un fascio di raggi di elettroni con un angolo vicinissimo a zero su di una larga superficie piana di un cristallo ad anche su di una superficie metallica o di quarzo, sulla quale era fatto aderire un velo uniforme della sostanza in esame.

E' necessario con tale metodo che la superficie sia perfettamente piana e che l'angolo di incidenza sia estremamente piccolo, affinché si possano ottenere delle bande di interferenze, per lo più poco nette e poco visibili nei fotogrammi per il notevole annerimento diffuso.

Per evitare questi inconvenienti e cioè ridurre l'annerimento diffuso si è escogitato un nuovo metodo, consistente nel fare aderire uno strato di una fine polvere cristallina alle superfici affacciate di due blocchetti metallici, che vengono fissati ad un speciale supporto, in modo che le due superfici piane, rivestite dal preparato, si incontrino tra di loro con un angolo piccolissimo e secondo una linea parallela alla direzione dei raggi di elettroni incidenti.

La larghezza della superficie lambita dai raggi di elettroni misurata secondo tali direzione è di 4-5 mm.

E' utile che le superfici piane del preparato non siano ruvide, ma nemmeno troppo fortemente compresse o lisce e siano lievemente arrotondate agli spigoli terminali. E' necessario che il supporto dei due blocchetti possieda della libertà di rotazione secondo un asse verticale ed uno orizzontale e possa venire spostato verticalmente.

I migliori risultati si ottengono spostando il preparato in modo che il fascio di raggi lambisca le due superfici parallelamente alla loro linea di tangenza e vicino ad essa. La radiazione primaria può risultare quasi interamente assorbita. Sullo schermo non si riesce che raramente a vedere le bande di interferenza, ma solo una lieve zona lievemente fluorescente parallela alla fenditura.

Eseguendo però dei fotogrammi di 5-10 minuti primi (invece dei pochi secondi richiesti per l'esame dei preparati per trasparenza) si possono osservare sulla film degli archi di cerchio, corrispondenti alla traccia di settori dei coni di interferenza con la film.

Con questo metodo abbiamo esaminato alcuni neri fumi ottenendo ri-

sultati ottimi e per tutti le stesse linee della grafite confermando i risultati di Trendelenburg. Si è potuto dividere i neri fumi in diverse categorie a seconda della grossezza dei singoli cristalli e quindi a seconda della sottigliezza delle linee interferenze dei raggi di elettroni.

Tra i neri studiati il nero di acetilene ha fornito con questo metodo i migliori fotogrammi.

Ho esteso anche questo metodo all'esame di alcuni catalizzatori costituiti da ossido di zinco impiegati nella sintesi dell'alcool metilico.

Catalizzatori come quello $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$, ottenuti a bassa temperatura (400°), che coi raggi X erano risultati completamente amorfi, hanno mostrato coi raggi di elettroni le linee intense dell'ossido di zinco oltre ad una linea supplementare.

Un fotogramma di un preparato di ossido di zinco, molto attivo come catalizzatore nella sintesi dell'alcool metilico, ottenuto per calcinazione a 400° del carbonato neutro minerale di zinco (smithsonite) è rappresentato in figura 16. Cui raggi X lo stesso preparato ha fornito fotogrammi dello stesso tipo di quelli forniti da preparati costituiti da polveri finissime. Cui raggi di elettroni le linee Debye risultano punteggiate come se il preparato fosse costituito di grossi cristalli.

Questa esperienza dimostra anche la diversa applicabilità dei metodi basati sull'impiego dei raggi di elettroni in confronto a quelli dei raggi X, e la maggiore sensibilità dei primi verso sostanze comunemente ritenute amorphe, anche rispetto ai metodi röntgenografici.

Intensità delle linee Debye nella diffrazione dei raggi di elettroni.

E' già stato tecnicamente riconosciuto che si hanno notevoli differenze nel meccanismo dei processi di diffrazione coi raggi X e coi raggi di elettroni.

La diffrazione dei raggi X è dovuta all'azione della carica degli elettroni extranucleari, mentre la diffrazione degli elettroni è dovuta all'influenza del potenziale interno dell'atomo diffrangente sull'onda di natura materiale dell'elettrone in moto.

Di conseguenza il fattore di struttura è per i raggi X proporzionale al numero degli elettroni extranucleari dell'atomo, mentre invece per i raggi di elettroni è funzione del numero atomico. Mentre per i metalli e composti intermetallici questi due numeri coincidono, ciò non avviene per i reticoli ionici per i quali il fattore di struttura dei singoli ioni risulta, soprattutto per atomi leggeri, sensibilmente diverso nei due casi.

Ponte (11) e Kirchner (12) hanno infatti osservato sperimentalmente la riflessione (111) nell'ossido di magnesio e nel fluoruro sodico, che manca completamente nei fotogrammi röntgenografici.

Inoltre alquanto diversa è la variazione delle intensità in funzione dell'angolo di riflessione, come risulta per i raggi di elettroni dalla relazione di Rutherford per una diffrazione dovuta puramente al nucleo, e più esattamente secondo la teoria dinamica di Bethe (13) sulla diffrazione degli elettroni.

Malgrado la maggiore diminuzione delle intensità con l'aumento dell'angolo di riflessione, le intensità relative delle riflessioni ottenute coi raggi di elettroni o coi raggi X col metodo delle polveri sono risultati per un grandissimo numero di sostanze esaminate molto simili, purchè si paragonino linee tra loro vicine.

Dal calcolo delle intensità per numerosi metalli e alogenuri venne da noi confermata la proporzionalità inversa della intensità con la quarta potenza dell'angolo di riflessione.

Una ulteriore differenza tra i metodi röntgenografici e quelli degli elettroni è dovuta al fatto che la quantità di sostanza che partecipa al fenomeno di diffrazione è nel secondo caso molto più piccola e così possono più facilmente essere visibili dei fenomeni locali di orientamento.

Interferenze anomale con elettroni veloci.

Già Thomson (14) e Rupp (15) avevano osservato col metodo degli elettroni lenti delle riflessioni anomale, ad es. la (100) del salgemma, che non dovrebbe presentarsi per una struttura a faccie centrate.

Durante le ricerche eseguite da noi ultimamente con radiazioni a breve lunghezza d'onda $\approx 0,04 \text{ \AA}$ si è osservato che, con preparati di spessore piccolissimo, ottenuti per precipitazione, apparivano delle ulteriori riflessioni che non si presentano invece per lunghezze d'onda maggiori e con preparati più spessi.

In figura 2 si vede, che in un preparato di oro, ottenuto per precipitazione, si presentano alcune linee, non presenti nel fotogramma di una lamina di oro, preparata per corrosione di una lamina più spessa ottenuta per laminazione.

Dal calcolo di alcuni fotogrammi risulta che certe interferenze anormali corrispondono a faccie ad indici misti. Infatti si sono trovate le riflessioni (100), (101) che non dovrebbero presentarsi per una struttura, faccie centrate.

Un numero notevole di riflessioni ad indici misti ho osservato pure in un fotogramma ottenuto con un λ di 0,54 ($V = 50.000$), su di un preparato di cloruro di argento ottenuto per precipitazione.

Si sono osservate le linee (100) (110) (310) (211), ad indici misti, che

non si osservano nei fotogrammi ottenuti coi raggi X, perchè il cloruro di argento appartiene al gruppo spaziale O_h^5 .

Per i preparati di oro la presenza di riflessioni ad indici misti non può essere certamente attribuita, come si poteva forse supporre per gli aloguri di argento, ad una alterazione fotochimica.

Il preparato di oro, ottenuto per precipitazione del cloruro d'oro con formaldeide e poi lavato, era naturalmente molto puro e non poteva contenere altri metalli, come si verifica per le lamine di oro del commercio (ad es. quelle esaminate da Trillat, che contengono argento e rame in soluzione solida). La presenza di impurezze solubili in una lega può essere causa di inomogeneità, o di soluzioni solide a distribuzione regolare, che possono fornire riflessioni anomale. Ciò non può verificarsi per l'oro precipitato per via chimica.

Non si è potuto ancora stabilire la sicura causa di queste riflessioni anomale che potrebbero essere attribuite alle piccole dimensioni dei germi cristallini od al loro imperfetto accrescimento (in mancanza di atomi in certi piani reticolari imperfettamente accresciuti) od a occlusioni regolari di solvente nel reticolo cristallino. Ciò potrebbe spiegare la assenza di tali riflessioni anomale nei preparati, pure di piccolo spessore, ottenuti per proiezione catodica e la loro presenza nei metalli ottenuti per precipitazione.

Sostanze esaminate coi raggi elettronici.

Furono eseguite complessivamente circa 800 fotogrammi di cui circa 300 di metalli e leghe e 200 circa di composti organici di cui verrà trattato a parte, gli altri di composti diversi.

Sali alcalini: NaCl, KCl, KBr, NaF, KJ, NaJ. Ottenuti per evaporazione nel vuoto catodico di soluzioni diluitissime. Per il KCl ed il NaF si sono osservate linee ad indici tutti dispari che non si osservano coi raggi X.

Sali d'ammonio: NH_4Cl , NH_4Br , NH_4J . Compaiono notevolmente intense anche linee ad indici misti, che si possono attribuire all'interferenza degli atomi di idrogeno.

Solfuri metallici precipitati a freddo: PbS, MnS, ZnS. Amorfi coi raggi X forniscono linee abbastanza nette coi raggi di elettroni.

Metalli precipitati, con riducenti diversi: $SnCl_2$, Idrarina, H_2O_2 , ecc. Oltre alle strutture faccie centrate per Ag, Au, Pt, Pd, Ir, ed a quella esagonale per il Ru, si è osservato una modificazione cubica facce centrate per il rutenio ($a = 3,82$).

La condizione di formazione di tale modificazione non è ancora stata chiarita. Nell'esame del platino precipitato con riducenti diversi si è osservato talvolta (Fig. 8) fotogrammi che si ordinano nel sistema cubico sem-

plice con un lato di 2.81 \AA . Non si è potuto però sinora stabilire se si tratti di un'altra modificazione del platino.

Leghe metalliche. Precipitando un metallo meno elettropositivo su altro più elettropositivo si ottengono delle film, separabili dal metallo precipitato mediante attacco chimico, ad es. con acido nitrico diluito. Tali film sono spesso costituite da leghe tra i due metalli, e precisamente da soluzioni solide, quando i diametri atomici non sono molto diversti.

Si ottengono così soluzioni solide Cu-Pt, Au-Cu, Pt-Ag, Au-Ag, con costanti reticolari variabili, tra quelle dei componenti, a seconda della composizione.

Precipitando con idrazina una miscela di acido cloroplatinico e cloroaurico, si ottenne una lega Au-Pt con cella elementare di lato $a = 4,01 \text{ \AA}$.

Ossidi metallici: MgO, ZnO (catalizzatori), Al_2O_3 furono esaminati col metodo delle due superfici piane affacciate. Furono esattamente confermate le costanti röntgenografiche.

Alogenuri di argento: AgCl, AgBr, AgJ, diedero magnifici fotogrammi confermando le strutture röntgenografiche. Fu studiato il presentarsi di nuove linee con l'illuminazione, inizialmente dovute a riflessioni deboli ad indici misti ed in seguito a quelle dell'argento metallico.

Colloidi: L'oro rubino ed altri metalli in soluzione colloidale, dopo evaporazione rapidissima del solvente nel vuoto catodico, diedero linee di interferenza nette. L'acido stannico, precipitato a freddo e non invecchiato diede le stesse linee della cassiterite. Molti colloid organici, alti polimeri, amorfi rispetto ai raggi X (polistiroli, polivinilderivati, ecc.) diedero ottimi fotogrammi coi raggi E, dai quali si poterono calcolare, periodi di identità. Quest'ultimo argomento è trattato in altra comunicazione.

I risultati ottenuti dimostrano l'applicabilità dello studio delle interferenze dei raggi elettroni allo studio di svariati problemi chimici e strutturali e la loro superiorità, in certi casi (per es. per i colloidi), ai metodi röntgenografici.

Ringrazio il Dr. Seemann per la cordiale accoglienza nel Suo Laboratorio a Freiburg (Baden), presso il quale iniziai queste mie ricerche, il Dr. K. F. Schotzky suo assistente, ed il Dott. Ing. R. Rigamonti per la sua attiva collaborazione nelle ultime esperienze eseguite a Milano.

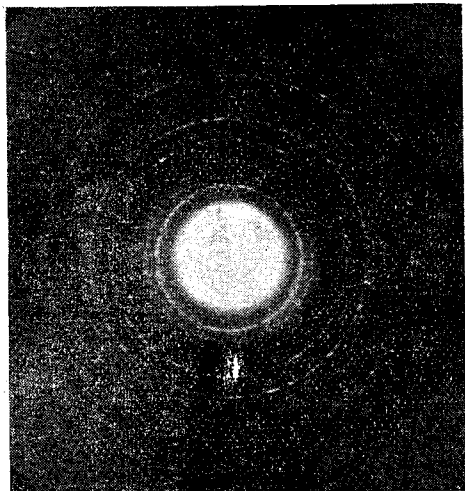


Fig. 1.
Oro precipitato invecchiato.

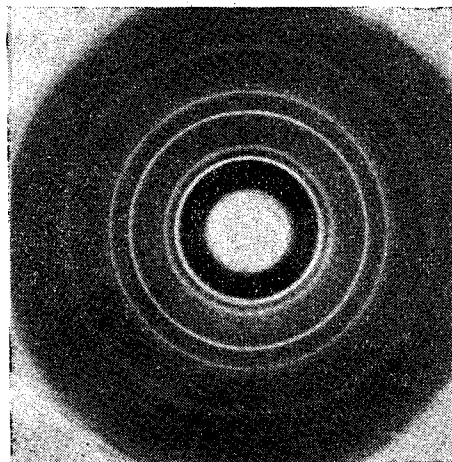


Fig. 2.
Oro precipitato.

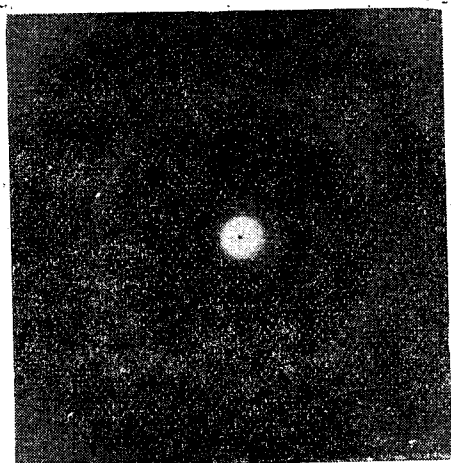


Fig. 3.
Lega Au-Pt ottenuta per precipitazione.

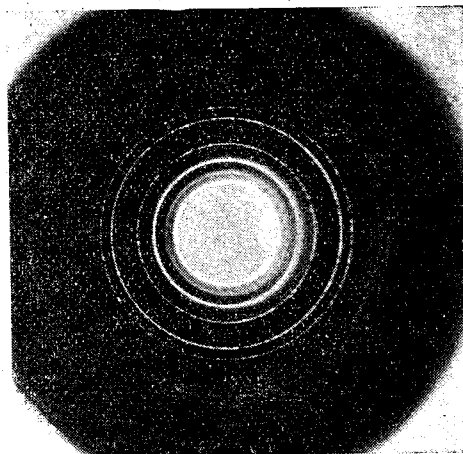


Fig. 4.
Bromuro potassico.

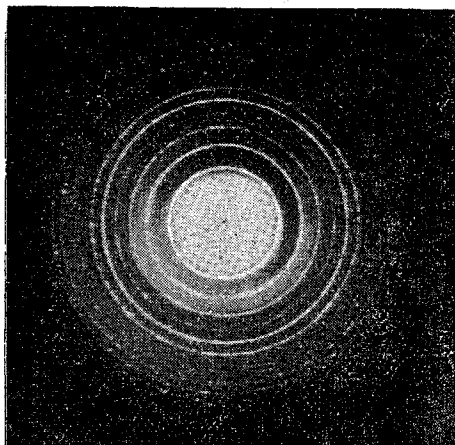


Fig. 5.

Cloruro Potassico.

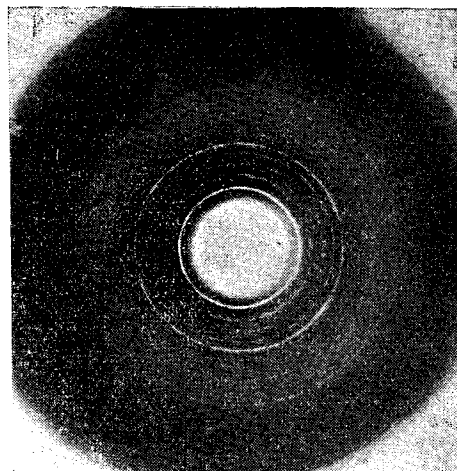


Fig. 6.

Bromuro ammonico.

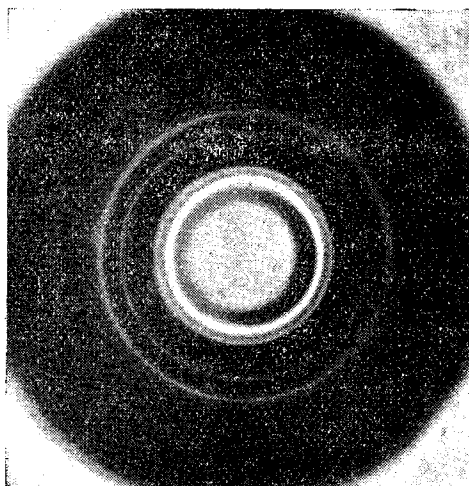


Fig. 7.

Platino. Modificazione cubica f. c.

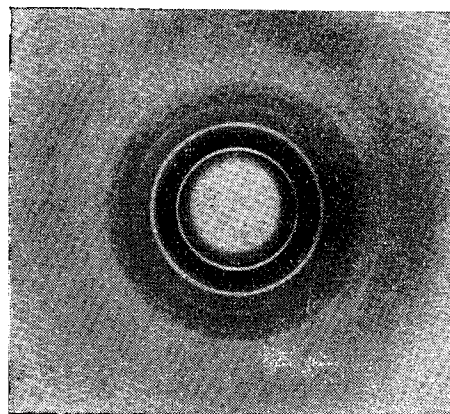


Fig. 8.

Fotogramma attribuito ad altra modificazione incerta.



Fig. 9.
Palladio precipitato con idrazina.

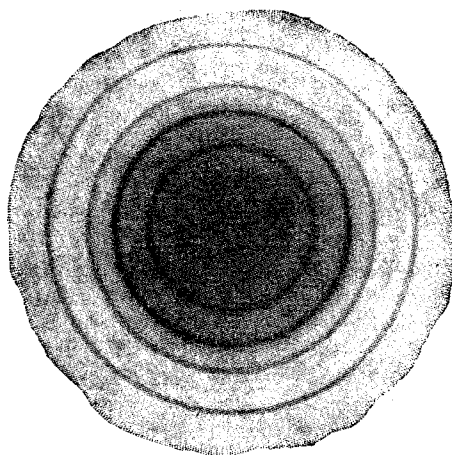


Fig. 10.
Fluoruro sodico ottenuto per evapora-
zione nel vuoto della soluzione ac-
quosa.

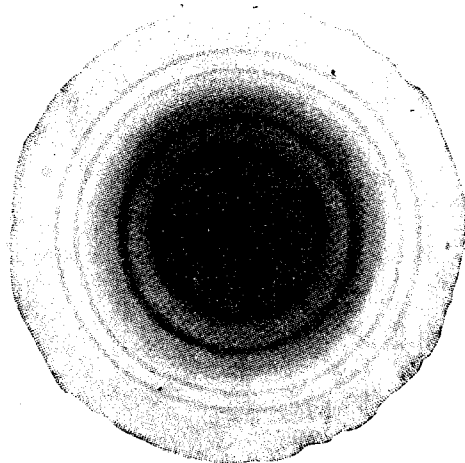


Fig. 11.
Solfuro di piombo precipitato.

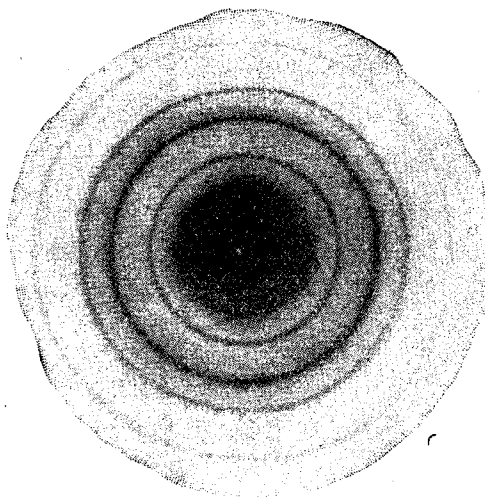


Fig. 12.
Bromuro di argento precipitato.

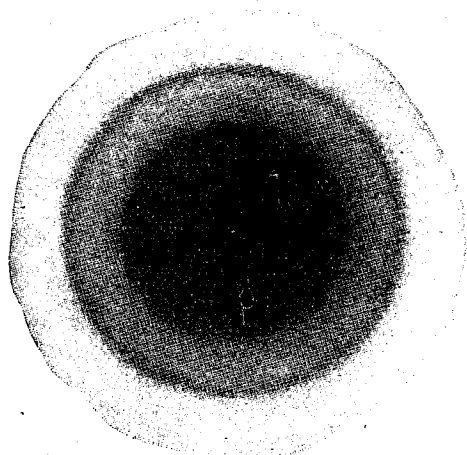


Fig. 13.

Solfuro di manganese rosa.

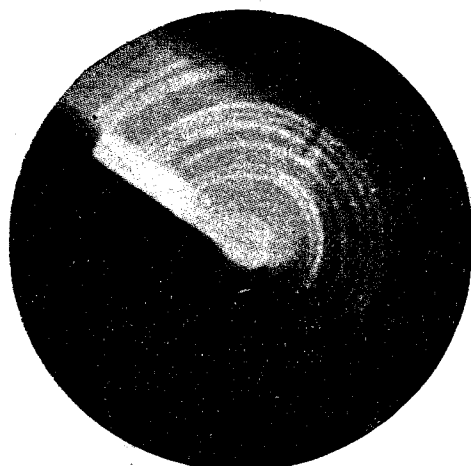


Fig. 14.

Ossido di zinco. Metodo dei raggi
lambenti due superfici piane.

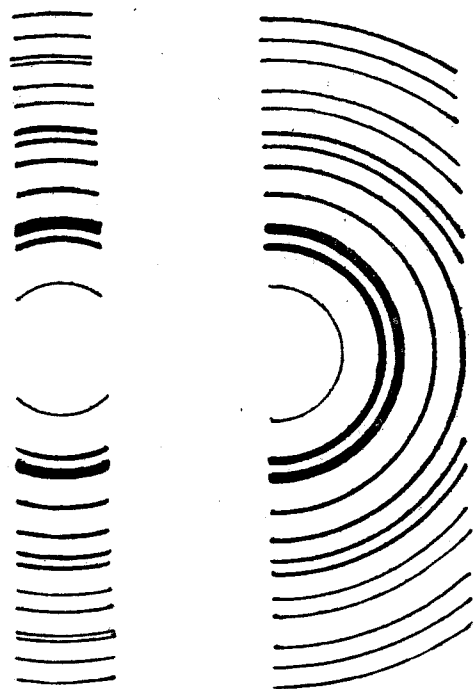


Fig. 15.

Riproduzione schematica dei fotogrammi ottenuti per l'ossido di zinco col nuovo metodo dei raggi lambenti, a seconda della distanza e posizione relativa delle due superfici opposte.

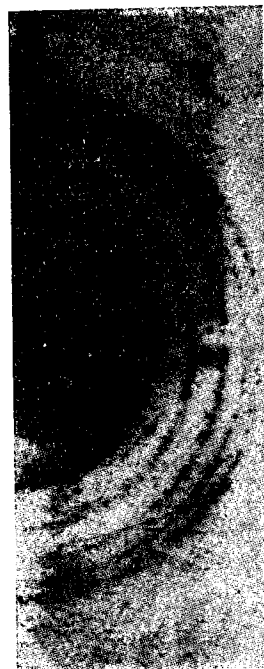


Fig. 16.

Ossido di zinco ottenuto dal carbonato neutro. Fotogramma col metodo dei raggi lambenti due superfici piane affacciate.

BIBLIOGRAFIA

- (1) *G. P. Thomson*.—Proc. Roy. Soc. 119, 651 (1928); *G. P. Thomson e A. Reid*, Nature, 119, 890 (1924); *M. Ponte*, Ann. d. Phys. 13, 395 (1930).
- (2) *F. Kirchner*.—Naturwiss 18, 707 (1930); 19, 463 (1931). Phys. Zeitsch. 31, 1025 (1930); Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 11, 61 (1932).
- (3) *R. Wierl*.—Ann. d. Phys. 8, 521 (1931).
- (4) *E. Rupp*.—Ann. d. Phys. 85, 981 (1928).
- (5) *M. Ponte*.—Comptes Rend. 188, 244, 909 (1929).
- (6) *F. Trendelenburg*.—Naturwissenschaften 21, 173 (1933).
- (7) *T. Muto e T. Ycmoguti*.—Proc. Imp. Acad. 5, 122 (1927).
- (8) *G. P. Thomson*.—Proc. Roy. Soc. London, 128, 649 (1930); 133, 1 (1931); *G. P. Thomson e C. G. Froser*, Proc. Roy. Soc. 128, 641 (1930).
- (9) *S. Nishikawa e S. Kikuchi*.—Nature, 122, 726 (1928), Proc. Imp. Acad. 5, 122 (1929); *S. Nishikawa e Matsukawa*, Nature, 122, 726 (1928), Proc. Imp. Acad. 4, 475 (1928).
- (10) *F. Kirchner*.—Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 11, 64 (1932).
- (11) *M. Ponte*.—Ann. de Phys. 13, 395 (1930).
- (12) *F. Kirchner*.—Physik, Zeitschr. 31, 772 (1930).
- (13) *H. Bethe*.—Ann. d. Phys. 87, 55 (1928).
- (14) *G. P. Thomson*.—Nature, 126, 55 (1930).
- (15) *E. Rupp*.—Ann. d. Phys. 4, 1097 (1930).