

In memoria di C. Perrier

F. FUMI

Osservazioni sulle condizioni di isomorfismo
di Zambonini-Perrier.

La formazione di cristalli misti tra fasi solide diverse è un fenomeno di notevole estensione; essa può infatti avvenire per *pura vicarianza fra leptoni*, per *vicarianza con formazione o riempimento di posti vacanti*, nonché per *via interstiziale* (¹).

Naturalmente il fenomeno dell'isomorfismo vero e proprio, nel senso corrente della parola che presuppone l'*omeomorfismo*, nel significato che altri danno alla parola *isotopia*, va inteso limitato al primo tipo citato di cristalli misti; quelli la cui formazione si ottiene per pura vicarianza.

Sembra essere inconfutabile merito di C. Perrier l'enunciazione di condizioni generali, anche se necessariamente generiche, per l'isomorfismo tra solidi cristallini da un punto di vista moderno non puramente geometrico.

Tale enunciazione fu fornita in una recentissima ed

(¹) Allo studio teorico dei cristalli misti come miscele solide omogenee disordinate sono stati recentemente dedicati e dal punto di vista classificativo e dal punto di vista termodinamico-statistico, fondamentali lavori; debbo alla cortesia del Prof. ROLLA e del Prof. IANDELLI, che tengo a ringraziare, la conoscenza e la possibilità di consultare due memorie particolarmente importanti sull'argomento, dovute rispettivamente al LAVES ed allo SCHOTTKY; F. LAVES, *Uebergang zwischen Ordnung und Unordnung in Ionenkristallen*, Zs. f. Elektrochemie 45 (1939), 2; W. SCHOTTKY, *Statistik und Thermodynamik der Unordnungs-zustände in Kristallen*, Zs. f. Elektrochemie 45 (1939), 33.

importante Nota Lincea ⁽²⁾ in cui l'illustre Scomparso si ricollegava ad una classica memoria del Suo Maestro Ferruccio Zambonini ⁽³⁾.

Scopo del presente lavoro è quello di fornire una giustificazione termodinamica qualitativa delle condizioni richieste per la formazione di cristalli misti per pura vicarianza, costituite precisamente dalle condizioni di isomorfismo di Zambonini-Perrier, e di compiere su di esse alcune osservazioni.

1) Giustificazione termodinamica delle condizioni di Zambonini-Perrier.

È ben noto che in un sistema termodinamico a due componenti la fase stabile in corrispondenza ad ogni valore della temperatura, pressione e composizione, che costituiscono le tre variabili indipendenti atte ad individuare lo stato termodinamico di una fase del sistema, è quella per cui il potenziale termodinamico, o energia libera di Gibbs, per unità di massa

$$G = U - TS + pv$$

(U = energia interna ; T = temperatura assoluta ; S = entropia ; p = pressione ; v = volume) è minimo. In quanto detto è implicita l'ipotesi di considerare fasi su cui agisca solo una pressione idrostatica e che subiscano solo deformazioni consistenti in un semplice cambiamento di volume. Per i nostri scopi tali circostanze sono pienamente sufficienti.

⁽²⁾ C. PERRIER, *Regola di Zambonini e condizioni di isomorfismo*, Rend. Acc. Lincei s. VIII, vol. II, fasc. 3, pag. 246 (1947).

⁽³⁾ F. ZAMBONINI, *L'isomorfismo dell'albite con l'anortite*, Rend. Acc. Lincei s. V, vol. XXXI, fasc. 8, pag. 295 (1922).

A pressioni di poche atmosfere la differenza tra G ed $F = U - TS$ (energia libera di Helmholtz) è molto piccola per fasi solide, dimodoche, in condizioni di questo genere, F e G possono essere usate indifferentemente. E' per questo che spesso la condizione di equilibrio per una fase solida in date condizioni termodinamiche è espressa tramite il minimo di F .

Vogliamo ora chiederci quando, dal punto di vista termodinamico, due fasi solide distinte potranno sincristallizzare, dando cristalli misti per pura vicarianza.

Bisognerà che l'energia libera F per unità di massa della soluzione solida considerata, sia inferiore alla energia libera per unità di massa di miscele di due fasi solide nel rapporto in cui queste intervengono nel cristallo misto.

E' ben noto che esiste una *entropia di miscela*, vale a dire che la miscelazione di fasi distinte con formazione di una nuova unica fase accresce l'entropia del sistema; ciò è anche facilmente intuibile qualora si tenga presente la definizione statistica dell'entropia.

Pertanto per quanto concerne il secondo addendo dell'energia libera di Helmholtz, due fasi solide tendono sempre a sincristallizzare.

Interessa esaminare il comportamento del primo; bisognerà che esso non subisca nella formazione del cristallo misto un aumento tale da più che compensare l'aumento di S .

Ogni leptone nell'interno di una delle due fasi solide determina attorno a sè un certo campo di forze; perchè la sostituzione di un leptone del reticolo di una delle fasi con un leptone del reticolo dell'altra non faccia variare sensibilmente l'energia interna, e soprattutto, non la faccia aumentare, occorre che l'azione legante esercitata dal campo di forza del leptone vicariante sui leptoni vicini sia comparabile a quella esercitata dal campo di forza del leptone sostituito.

Circostanze del genere possono verificarsi in *linea*

generale solo se il tipo del campo di forza è lo stesso e se l'intensità di tali campi è comparabile a distanze comparabili.

Sono precisamente queste le condizioni dell'isomorfismo formulate da C. Perrier: che in esse restino contenute anche le condizioni dell'omeomorfismo si comprende in quanto che se attorno ai singoli leptoni corrispondenti agiscono nelle due fasi solide campi di forza del tutto comparabili, la struttura di tali fasi, la quale non è che una manifestazione geometrica conseguente da essi, sarà naturalmente strettamente analoga.

Volendo scendere a maggiori dettagli possiamo osservare che l'energia libera di Gibbs, eguale alla energia libera di Helmholtz, di una fase solida formata da due costituenti elementari a e b in due certe concentrazioni $c_a = x$, $c_b = 1 - x$ è data da (4)

$$(I) \quad G = F = \frac{Ns}{2} \left[x E_{aa} + (1-x) E_{ab} + 2x(1-x) \left(E_{ab} - \frac{E_{aa} + E_{bb}}{2} \right) \right] + \\ + \int_0^T C_p dT + NkT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

dove N è il numero totale di atomi delle due specie, s il numero di coordinazione, E_{aa} l'energia di interazione di una coppia di 2 leptoni a , E_{ab} e E_{bb} le analoghe energie per le coppie a, b e b, b , tutte negative.

Considerando i tre casi

$$(II) \quad E_{ab} - \frac{E_{aa} + E_{bb}}{2} > 0$$

(i leptoni a e b si attraggono fra loro meno che leptoni della stessa specie)

$$(III) \quad E_{ab} - \frac{E_{aa} + E_{bb}}{2} = 0$$

(4) SLATER, Chemical Physics (1939).

(l'attrazione è comparabile)

$$(IV) \quad E_{ab} - \frac{E_{aa} + E_{bb}}{2} < 0$$

(i leptoni a e b si attraggono tra loro più che i leptoni della stessa specie) si trova che tanto nel secondo come nel terzo caso la $G = F$ della fase solida a composizione variabile è sempre minore della $G = F$ della miscela di due fasi solide; non così nel primo caso. Solo nel secondo e nel terzo caso si ha formazione in esteso rapporto di cristalli misti per vicarianza.

2) Osservazioni sulle condizioni di isomorfismo.

A. - *La possibilità di trasformazioni disordine-ordine non esercita sensibile influenza.*

La discussione più sopra svolta della formazione di cristalli misti fa evidentemente riferimento a soluzioni solide in senso proprio, vale a dire, a cristalli misti *disordinati* ⁽⁵⁾.

È però ormai ben nota l'esistenza delle cosiddette *soprastrutture*, ossia la possibilità per le fasi disordinate di presentarsi in una forma ordinata ⁽⁶⁾.

Bragg ⁽⁷⁾ nonché Hume Rothery e Powell ⁽⁸⁾ hanno mostrato che la disposizione in queste soprastrutture è regolata dalla tendenza degli atomi del soluto ad essere separati il più possibile; ciò allo scopo che lo stato di ten-

⁽⁵⁾ Nel caso (IV) vi sarà, in realtà, tendenza a formazione di soprastrutture; ecco perchè nell'enunciato delle condizioni di isomorfismo, in cui si pensa sempre ai cristalli misti come a miscele omogenee disordinate, si fa riferimento solo alle circostanze del caso (III).

⁽⁶⁾ EVANS, *Crystal Chemistry* (1946).

⁽⁷⁾ W. L. BRAGG, *Nature* **131** (1933), 749.

⁽⁸⁾ HUME ROTHERY a. POWELL, *Zs. f. Kryst.* **91** (1935), 23.

sione prodotto dall'introduzione di un leptone estraneo sia distribuito al massimo, col che la struttura acquista in stabilità.

Naturalmente più simili sono i leptoni vicarianti, minore è lo sforzo locale prodotto e quindi minore la stabilità relativa della soprastruttura rispetto alla soluzione solida. In ogni caso tale stabilità è sempre limitata, poichè la sola energia di agitazione termica è sufficiente a realizzare il passaggio allo stato disordinato.

La possibilità di una trasformazione ordine-disordine va considerata per ogni soluzione solida formatasi per vicarianza, poichè è essenzialmente legata solo al fatto che entrambi i leptoni vicarianti possono occupare la stessa posizione. Si possono definire con Bragg e Williams⁽⁹⁾ due temperature limite al disotto e al disopra delle quali lo stato di vero equilibrio rappresentato da un certo grado di ordine, relativo alle condizioni termodinamiche del sistema, non è mai raggiunto od è raggiunto istantaneamente. Accanto a queste due temperature limite, Bragg e Williams definiscono anche una temperatura critica al disopra della quale non è possibile l'esistenza della fase ordinata.

Non si potranno evidentemente avere soprastrutture per tutte e sole quelle soluzioni solide per vicarianza per cui la temperatura critica è molto al disotto delle due temperature limite; circostanze di questo genere sono quelle che si verificano quando gli elementi vicarianti sono proprio praticamente identici come accade ad es. nel sistema Ag-Au.

Ad ogni modo importa rilevare che si può dimostrare^(*) che il trascurare le trasformazioni ordine-disordine nello studio degli equilibri tra le fasi di un sistema a due componenti non comporta sensibili errori, poichè, benchè vi siano variazioni apprezzabili tanto di energia interna che

(⁹) BRAGG e WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. (A) 145 (1934), 699; 151 (1935), 540.

di entropia nel passaggio dallo stato ordinato allo stato disordinato, queste variazioni influiscono con segno opposto sulla energia libera, la quale perciò è solo lievemente influenzata dal grado di ordine.

B. - Predominanza delle condizioni fisiche sulle condizioni geometrico-strutturali.

Il non fissarsi troppo rigidamente sui fattori geometrico-strutturali dando netta predominanza alle condizioni termodinamiche, che si esprimono poi essenzialmente attraverso alle condizioni fisiche su ricordate, è richiesto dalla reale formazione di cristalli misti in estesi rapporti anche tra fasi solide di struttura diversa; valga l'esempio del AgBr (struttura B_1 ; tipo NaCl), AgJ (struttura B_3 ; tipo blenda).

Dal punto di vista fisico la formazione di cristalli misti in esteso rapporto di AgJ in AgBr (fino al 70 %) ⁽¹⁰⁾, cui non corrisponde una comparabile miscibilità di AgBr in AgJ, riesce infatti pienamente spiegabile.

Ritenendo agenti nell'interno di questi reticoli solo forze elettrostatiche attrattive e repulsive, vale a dire rifacendosi alla primitiva espressione dell'energia di reticolati di Born e Landé, si ricade nel campo di validità dei cosiddetti quozienti limiti di Goldschmidt ⁽¹¹⁾. Da questo punto di vista tanto l'AgBr che l'AgJ dovrebbero presentare struttura B_1 .

In realtà però la conformazione non tipo gas raro dello jone Ag fa sì che esso eserciti una forte azione polarizzante che tende a spostare la natura del legame da ionica ad omeopolare; man mano che il raggio dell'anione cresce il legame è sempre più omeopolare. Ciò determina la struttura B_3 del AgJ.

Il tipo di legame è però perfettamente analogo nei

⁽¹⁰⁾ BARTH a. LUNDE, Norsk Geol. Tidskr. 8 (1926), 293.

⁽¹¹⁾ C. PERRIER, Corso di Mineralogia, p. III, cap. V.

due sali AgBr ed AgJ ed anche quantitativamente non presenta particolari differenze; logica quindi la formazione di cristalli misti.

Si spiega altresì facilmente il fatto che sia specialmente l'AgBr a sciogliere AgJ e non viceversa. Infatti l'AgJ non è ancora del tutto omeopolare, come conferma la sua conducibilità ionica allo stato solido, e allora la sua struttura B_3 è energeticamente di poco più stabile della struttura B_1 ; l'AgBr è invece ancora ben stabile nella sua struttura B_1 .

E' quindi logico che sia maggiore la tendenza dell'AgJ ad acquistare in sostanza una struttura B_1 , che non quella dell'AgBr ad acquisire in sostanza una struttura B_3 .

C. - *La distorsione del campo di forza nei cristalli misti per vicarianza.*

Va tenuto presente che anche nel caso più ideale di formazione caotica di cristalli misti per vicarianza (es. Au-Ag) si ha sempre una distorsione del campo di forza vigente entro il reticolo, come prova irrefutabilmente la esistenza stessa di quel tipo di proprietà fisiche dei cristalli misti che C. Perrier propose (12) di chiamare *stechiometricamente sensibili*.

Fra esse merita una citazione la cosiddetta resistività residua, che mostra, per il sistema Ag-Au, al variare della composizione, un andamento a campana con massimo al 50%. Il fatto che la resistenza residua sia proprio dovuta alla distorsione del campo di forza interleptonico trova la migliore conferma nel suo variare all'incirca col quadrato della differenza di valenza del metallo solvente e del metallo soluto.

(12) C. PERRIER, *Proprietà fisiche dei cristalli misti*, Rend. Acc. Lincei, s. VIII, vol. III, pag. 457-463 (1947).

D. - *Genericità delle condizioni di isomorfismo di Zambonini-Perrier.*

È bene rilevare come la generalità delle condizioni di isomorfismo di Zambonini-Perrier comporti purtroppo una certa genericità, di modo che in casi specifici soccorrono utilmente altri criterii più particolari.

Così ad es. nel campo delle soluzioni solide tra elementi metallici, è stato riconosciuto da Hume Rothery e dalla sua scuola ⁽¹³⁾ che formano in generale soluzioni solide fra loro quei metalli i cui diametri differiscono per meno del 15 %; si è però osservato più tardi ⁽¹⁴⁾ come a questa condizione vada aggiunta anche quella di una somiglianza di struttura cristallina e di una relativa vicinanza nella serie elettrochimica degli elementi.

Quest'ultimo criterio si mostra valido anche nelle leghe interstiziali, poichè solo i metalli di transizione formano soluzioni solide di questo tipo con gli elementi metalloidici H, C, N, B, che possiedono dimensioni sufficientemente piccole ⁽¹⁵⁾; gli elementi alcalini e alcalino terrosi, molto più lontani dagli elementi metalloidici ricordati nella serie elettrochimica, formano con questi veri composti, come ad es. CaC_2 .

Si osservi che i più dettagliati criterii sopra ricordati non sono in ogni caso che forme particolari del più generico criterio espresso dalle condizioni di isomorfismo di Perrier.

⁽¹³⁾ Cfr. ad es. HUME ROTHERY, *The Structure of Metals and Alloys* (1936).

⁽¹⁴⁾ Cfr. ad es. SEITZ, *Physics of Metals* (1943).

⁽¹⁵⁾ Accurate indagini sulle leghe interstiziali si devono a G. HÄGG, *Zs. f. physik. Chem.* 6 (B), 221 (1929); 7 (B), 339 (1930); 8 (B), 445 (1930); 12 (B), 33 (1931); il quale ne ha anche fornito una classificazione basata sul tipo di interstizi occupati in un dato tipo di reticolo, vale a dire sulla natura del reticolo metallico e sul numero di coordinazione degli atomi non metallici.

Naturalmente per giustificare particolari risultanze sperimentali nel campo delle soluzioni solide occorreranno a maggior ragione considerazioni più specifiche; così ad es. Bernal⁽¹⁶⁾ ha potuto giustificare il diverso potere solvente relativo di metalli dissimili di valenza diversa partendo dal concetto che nelle strutture metalliche vi sia una tendenza verso legami omeopolari.

E. - Condizioni di isomorfismo e teoria dei solidi.

Le condizioni fisiche di isomorfismo che siamo stati condotti a formulare al N. 1 equivalgono alle espressioni più complesse che, per le condizioni stesse, fornisce la teoria generale dei solidi, fondata sulle bande di energia.

Il Seitz⁽¹⁴⁾ da' ad es. la formulazione in oggetto nella forma « le bande di energia non mutano sensibilmente al variare della composizione chimica di una soluzione solida entro il campo in cui non muta la struttura ».

Su questo asserto ipotetico si fondano del resto diversi lavori di teoria delle leghe, tendenti appunto a giustificare le proprietà fisiche delle leghe stesse in base all'assunto che i cambiamenti di proprietà di una lega entro i limiti di solubilità derivano principalmente da un diverso riempimento dei livelli elettronici delle bande. Per questa via ad es. Jones⁽¹⁷⁾ è giunto a giustificare le regole di Hume Rothery, valide, secondo Evans⁽⁶⁾ per i composti intermetallici tra elementi di transizione e Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb.

3) Altri tipi di cristalli misti.

Nel caso dei cristalli misti con formazione o riempimento di posti vacanti e di tipo interstiziale non sono ov-

⁽¹⁶⁾ BERNAL, Trans Farad. Soc. 25 (1929), 367.

⁽¹⁷⁾ JONES, Proc. Roy. Soc. (A) 144 (1934) 225; 147 (1934), 396; Proc. Phys. Soc. 49 (1937), 243.

viamente più applicabili direttamente le considerazioni del N. 1.

Bisogna pensare che l'introduzione di leptoni negli interstizi del reticolo o la variazione del numero di posti vacanti in una impalcatura reticolare eserciti sia pur deboli effetti sulla coesione dell'edificio cristallino, in maniera tale da diminuire o almeno lasciar costante l'energia interna del sistema.

Non sarebbe però facile precisare in linea generale attraverso quale meccanismo questa azione legante sia esercitata ⁽¹⁸⁾: lo studio di questi cristalli misti esula ad ogni modo dallo scopo che ci siamo prefisso qui.

Genova, Luglio 1948.

⁽¹⁸⁾ Per quanto concerne la formazione di cristalli misti con creazione di posti vacanti è possibile formulare una ipotesi (sorta durante una discussione col prof. IANDELLI dell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Genova) che sembra atta a giustificare i risultati di MAZZA e IANDELLI sugli spettri di riflessione degli ossifluoruri di terre rare e di WAGNER e ZIMENS sulla solubilità del $PbCl_2$ in cristalli di $AgCl$ impuri di $CdCl_2$; basta ritenere, che la formazione di tali cristalli misti sia dovuta ad una azione legante conseguente dallo scambio fra leptoni e posti vacanti caoticamente distribuiti nel reticolo.