
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

RICCARDO FERRO, RENZO CAPELLI, GABRIELLA
RAMBALDI

**Ricerche sulle leghe dei metalli nobili con gli
elementi più elettropositivi. - VI. Esame
micrografico e roentgenografico di alcune leghe del
sistema alluminio-platino**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.1, p. 45-47.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_1_45_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica inorganica. — *Ricerche sulle leghe dei metalli nobili con gli elementi più elettropositivi.* — VI. *Esame micrografico e roentgenografico di alcune leghe del sistema alluminio-platino* (*). Nota di RICCARDO FERRO, RENZO CAPELLI e GABRIELLA RAMBALDI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

In precedenti lavori di questa serie sono stati riportati i risultati dello studio delle leghe del magnesio col palladio [1], platino [2], rodio [3] ed iridio [4], mentre è stato ora iniziato l'esame degli analoghi sistemi dell'alluminio i quali pure appaiono caratterizzati dalla presenza di un considerevole numero di fasi intermedie, spesso di corrispondenti composizioni.

In questa Nota sono riportati intanto i risultati ottenuti nell'esame di alcune leghe alluminio-platino comprese nell'intervallo di composizioni tra Al_2Pt e AlPt . Per quanto riguarda precedenti informazioni su questo sistema di leghe, Hansen e Anderko [5] riportano che sono stati identificati i composti Al_2Pt , Al_3Pt e forse un'altra fase più ricca in Al (Al_6Pt ?) mentre secondo il riassunto di una conferenza di Klemm, Huch [6] avrebbe identificato le fasi corrispondenti alle formule: Al_4Pt , Al_3Pt , Al_2Pt , Al_3Pt_2 , AlPt , Al_2Pt_3 , Al_3Pt_5 e AlPt_3 .

I dati riportati nel seguito sono stati ottenuti da leghe preparate per sintesi diretta da metalli aventi una purezza di ca. 99,9%. I due metalli, finemente polverizzati, venivano mescolati e lentamente scaldati in atmosfera di argon: a una temperatura compresa tra circa 650° e 950° C (a seconda della finezza e compattezza delle polveri) avveniva allora la reazione con un violento innalzamento della temperatura e conseguente completa fusione del miscuglio. Dopo la fusione il forno veniva ulteriormente scaldato fin verso 1700–1800° C e poi lentamente raffreddato fin verso 1000°. Le leghe, quindi, venivano, sempre in atmosfera di argon, ricotte per un giorno a 1000°, per 3 giorni a 750°, per 7 giorni a 500° ed infine temprate.

Tutte le leghe sono state analizzate chimicamente sciogliendole in acqua regia, precipitando il platino elettroliticamente e determinando poi l'alluminio con tiosolfato. Di tutti i campioni è stata determinata la densità per mezzo di un picnometro che veniva riempito sotto vuoto con benzolo rettificato e disidratato su sodio. L'esame coi raggi X è stato effettuato su polveri ulteriormente ricotte per due giorni a 500° dopo la frantumazione, usando (col metodo di Straumanis) le radiazioni K_α del Fe e del Cu ($\lambda_{K_\alpha} = 1,54051 \text{ \AA}$).

(*) Lavoro eseguito negli Istituti di Chimica Generale e Chimica Fisica dell'Università di Genova.

(**) Nella seduta del 12 gennaio 1963.

Nell'intervallo di composizione indicato sono state preparate una dozzina di leghe del peso di ca. 2-3 gr. ciascuna. L'esame coi raggi X ha dimostrato l'esistenza delle seguenti fasi:

Al_2Pt . - Per questa fase è stata confermata la struttura cubica tipo CaF_2 . Il valore precedentemente noto della costante era $5,910 \text{ kX}$ (cioè $5,922 \text{ \AA}$) [7] mentre ora è stato osservato $a = 5,910 \text{ \AA}$ (questo valore, analogamente a quelli indicati nel seguito è stato ottenuto per estrapolazione con la funzione $1/2 (\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$). Il valore calcolato per la densità è $\rho = 8,02 \text{ gr/cm}^3$, mentre sperimentalmente è stato osservato $8,1_0 \text{ gr/cm}^3$.

Al_3Pt_2 . - Per questa fase è stato possibile dare gli indici alle riflessioni Debye ammettendo una cella *esagonale* con le costanti: $a = 4,208 \text{ \AA}$, $c = 5,172 \text{ \AA}$, $c/a = 1,229$. La struttura si è dimostrata analoga a quella di Al_3Ni_2 o Al_3Pd_2 (tipo $D_{5,13}$) con le seguenti posizioni nel gruppo spaziale D_{3d}^3 :

1 Al in $0, 0, 0$.

2 Al in $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$ 2 Pt in $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$.

Per la scelta dei parametri sono state provate diverse coppie di valori di z_{Al} e z_{Pt} : il miglior accordo tra le intensità calcolate ed osservate è stato ottenuto per $z_{Al} = 0,63$ e $z_{Pt} = 0,16$.

La densità sperimentale, interpolata per Al_3Pt_2 ($10,0 \text{ gr/cm}^3$) si accorda abbastanza bene a quella calcolata per la struttura indicata ($9,87 \text{ gr/cm}^3$): la piccola differenza è probabilmente dovuta a variazioni nelle disposizioni atomiche rispetto a quelle ideali, come di frequente capita per questo tipo di leghe.

Questo tipo di struttura capita frequentemente per le leghe dei metalli del gruppo VIII C del sistema periodico con quelli del gruppo III B; nella Tabella I sono riportati i dati cristallografici [8] di queste sostanze: sono indicati i volumi molari ottenuti sia dalla cella elementare (V_M), sia per addizione dei volumi atomici (ΣV_A); si osservino le forti contrazioni di volume che si hanno nel caso delle leghe del gallio e dell'indio in confronto a quanto accade per quelle dell'alluminio: questo fatto può evidentemente essere posto in relazione alla struttura più o meno compatta del metallo di partenza ed alla tendenza a formare in ogni caso, nelle leghe, aggruppamenti atomici abbastanza densi.

$AlPt$. - Questa fase è risultata cubica tipo $FeSi$ (tipo B20) con costante $a = 4,866 \text{ \AA}$, la densità sperimentale è $12,9_0 \text{ gr/cm}^3$ in buon accordo col valore calcolato ($12,81 \text{ gr/cm}^3$). Le posizioni atomiche, nel gruppo spaziale T^4 , sono le seguenti:

4 Al in x, x, x ; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \bar{x}$;

$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x$; $\frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2} + x$

4 Pt in x, x, x ; \curvearrowright analoghe alle precedenti.

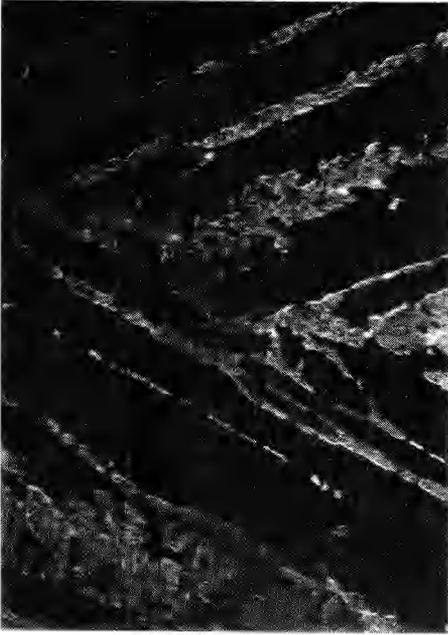


Fig. 2. - Lega al 40,86 at. % Pt - Al_3Pt_2 - AlPt - 150X.



Fig. 4. - Lega al 50,51 at. % Pt - AlPt + piccole quantità della successiva fase più ricca in platino (chiara) - 350X.

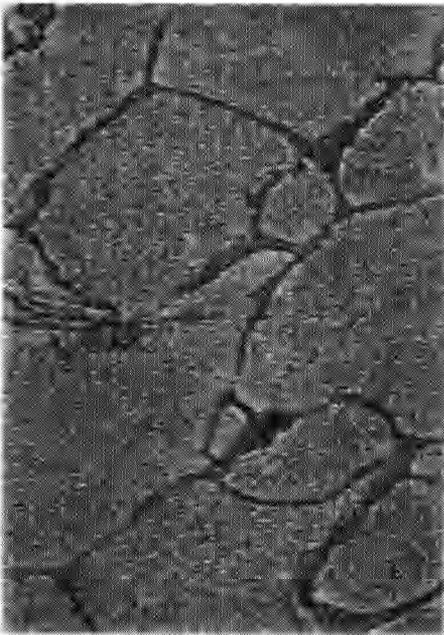


Fig. 1. - Lega al 37,23 at. % Pt - Al_2Pt_3 - Al_3Pt_2 - 200X.

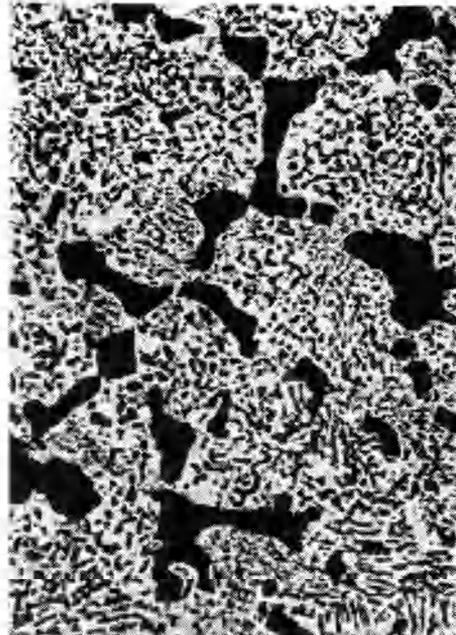


Fig. 3. - Lega al 44,87 at. % Pt - Al_2Pt_3 + AlPt - X 300.

Le intensità, calcolate per diversi valori dei parametri, sono in buon accordo con quelle osservate per $x_{Al} = 0,84_5$ e $x_{Pt} = 0,14_5$. Per quanto riguarda questa fase, può essere utile osservare come la presenza di due metalli quali l'alluminio ed il platino che differiscono *grandemente nei valori dell'elettronegatività* sembri stabilizzare (in confronto a quanto accade per es. nel sistema Al—Ni) questo tipo di struttura caratteristica per sostanze come i silicuri od i germaniuri oltre che per variè leghe dei metalli nobili.

Controllo micrografico. — L'esame micrografico, eseguito dopo pulitura a secco ed attacco con acqua regia calda, ha confermato che, nel campo di composizioni osservato, sono presenti solo le fasi intermedie precedentemente descritte e che ciascuna di esse a bassa temperatura è omogenea solo per un molto ristretto intervallo di composizioni. Le leghe appaiono infatti omogenee per le composizioni corrispondenti a Al_2Pt , Al_3Pt_2 ed $AlPt$, mentre appaiono chiaramente bifasiche per le composizioni intermedie: le figure da 1 a 4 illustrano alcuni caratteristici esempi di aspetti micrografici.

TABELLA I.
Caratteristiche dei composti Me_3X_2 .

Me_3X_2	a (Å)	c (Å)	c/a	V_m	ΣV_A
Al_3Ni_2	4,036	4,900	1,214	41,6	43,2
Al_3Pd_2	4,216	5,166	1,225	47,9	47,7
Al_3Pt_2	4,208	5,172	1,229	47,8	48,2
Ga_3Ni_2	4,060	4,897	1,206	42,1	48,6
Ga_3Pt_2	4,230	5,180	1,223	48,4	53,2
In_3Ni_2	4,387	5,200	1,206	52,2	60,3
In_3Pd_2	4,530	5,500	1,214	58,9	64,9
In_3Pt_2	4,530	5,510	1,216	59,0	65,3

BIBLIOGRAFIA.

- [1] R. FERRO, « J. Less-common Metals », 1, 424 (1959).
- [2] R. FERRO e G. RAMBALDI, « J. Less-common Metals », 2, 383 (1960).
- [3] R. FERRO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 29, 70 (1960).
- [4] R. FERRO, G. RAMBALDI e R. CAPELLI, « J. Less-common Metals », 4, 16 (1962).
- [5] M. HANSEN e K. ANDERKO, *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill Co. New York, p. 127 (1958).
- [6] Citato da W. KLEMM, *Abstracts of scientific papers presented at the XVIIIth International Congress of pure and applied chemistry*, University of Toronto Press (1961).
- [7] E. ZINTL, A. HARDER e W. HAUCKE, « Z. phys. Chem. », B 35, 354 (1937).
- [8] W.B. PEARSON, *A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys*, Pergamon Press, London (1958).