
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

RICCARDO FERRO, RENZO CAPELLI

**Ricerche sulle leghe dei metalli nobili con gli
elementi più elettropositivi. - VII. Calori di
formazione delle leghe alluminio-palladio**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.6, p.
659-664.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_6_659_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.* — VII. *Calori di formazione delle leghe alluminio-palladio* (*). Nota di RICCARDO FERRO e RENZO CAPELLI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

In precedenti lavori è stata avviata una ricerca sistematica sulle leghe dei metalli nobili con quelli più elettropositivi, esaminandone le relazioni di equilibrio e le strutture cristalline. La notevole stabilità di molte delle fasi intermedie di questo tipo, le forti contrazioni osservate nelle distanze interatomiche ed il regolare andamento che tali contrazioni mostrano per diverse fasi di analoga struttura fanno ritenere di notevole interesse il poter correlare queste osservazioni con dati termochimici. Dato che nella letteratura appaiono pochi riferimenti a misure di questo genere su leghe del tipo detto ne è stata iniziata l'esecuzione.

Se anche da un punto di vista generale è di massimo interesse il poter disporre di dati termochimici comparativi per esempio di vari composti di analoghe formule e strutture formati da diversi elementi, considerazioni di attendibilità sperimentale impongono di esaminare volta per volta complessivamente l'intero sistema di leghe binarie formate dagli stessi due metalli in modo da poter meglio controllare i dati dal confronto dei risultati ottenuti su composizioni gradualmente variate. In questa nota sono intanto riportati i risultati ottenuti nell'esame delle leghe dell'alluminio col palladio.

Il diagramma di stato Al—Pd, già noto [1], indica la presenza di quattro fasi intermedie la cui struttura è in parte nota (per esempio Al_3Pd , Al_3Pd_2 ed AlPd nella modificazione stabile ad alta temperatura), ed in parte è attualmente in corso di studio. Di queste quattro fasi due si formano dal liquido per reazione peritettica (Al_3Pd ed Al_3Pd_2) mentre due fondono senza decomporsi (AlPd ed AlPd_2 , ambedue presentanti una certa solubilità allo stato solido): la massima temperatura di fusione (circa 1650°C) è raggiunta per la composizione AlPd (1). Tali caratteristiche del diagramma di stato hanno imposto particolari accorgimenti nell'esecuzione delle misure calorimetriche condotte con il calorimetro isoperibolico ad alta temperatura, precedentemente descritto [2], derivato da quello progettato da Kubaschewski e Dench [3]. Sono già state descritte le caratteristiche generali di tale calorimetro, le considerazioni che ne permettono di valutare la precisione strumentale ed il modo di esecuzione della misura (Riscaldamento sotto vuoto, con

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

(**) Nella seduta del 13 giugno 1963.

(1) A bassa temperatura sembra inoltre esistere un'altra fase leggermente più ricca in Pd, rispetto ad AlPd.

una quantità di energia elettrica misurata, in un fornello posto nel calorimetro, delle compresse dei metalli in esame fino a che avviene la reazione, dissipazione del calore totale svolto, - di reazione più quello di riscaldamento elettrico - in un blocco di alluminio di cui viene misurata la variazione di temperatura, variazione che successivamente viene riprodotta con solo riscaldamento elettrico in modo da ricavare per differenza la grandezza che interessa). Può essere utile invece accennare all'influenza che le proprietà delle leghe in esame hanno sull'attendibilità dei dati ottenuti. Particolari complicazioni sono state presentate dalle leghe ricche in Al data la presenza delle due abbastanza vicine reazioni peritettiche e in corrispondenza della parte centrale del sistema data l'estrema violenza della reazione: per quest'ultima composizione,

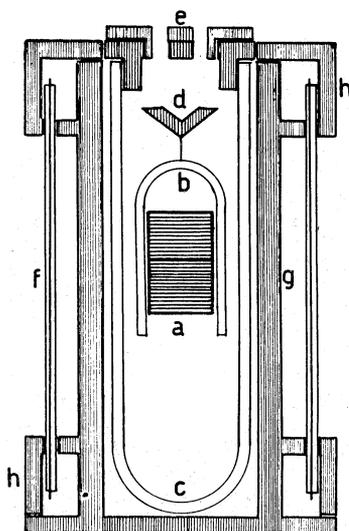


Fig. 1. - Fornello interno del calorimetro (diametro circa 40 mm).

a) Campione; *b)* e *c)* Crogioli refrattari; *d)* ed *e)* Tappi forati a labirinto; *f)* Tubicini refrattari contenenti il filo riscaldante e sistemati tutto intorno al corpo *g)* di steatite cotta (in cui sono praticate ampie aperture non visibili in figura) per mezzo degli anelli *h)* pure di steatite.

infatti, all'atto della sintesi, la temperatura passa bruscamente (in un tempo dell'ordine dei secondi o forse di frazioni di secondo) dal valore di innesco di circa 600°C ad almeno 1700° con conseguente rapidissima fusione e proiezione di liquido, sia pure seguito da un rapido raffreddamento. Per cercare di contenere l'andamento di tali fenomeni è stato ritenuto utile da una parte disporre il campione dentro un opportuno sistema di crogioli di forma e disposizione tali da permettere di raccogliere il metallo in un unico massello con un minimo di dispersione (si veda la fig. 1) e d'altra parte rifare nel calorimetro diversi riscaldamenti con la stessa quantità di energia in modo da controllare attraverso un'eventuale differenza di risposta nella temperatura del blocco calorimetrico l'eventuale svolgimento da parte della lega di altre piccole quantità di calore oltre a quello sviluppato nel corso del 1° riscaldamento.

Per quanto riguarda infine eventuali reazioni della lega con i materiali circostanti, si è cercato di minimizzare i relativi errori, tanto più alti quanto più elevata è la temperatura raggiunta, sia sospendendo il campione in modo da ridurre il contatto con materiali estranei sia attraverso una opportuna scelta dei materiali stessi. Si sono dovuti scartare rivestimenti metallici, per esempio di tantalio o molibdeno, convenienti per un rapido scambio termico, in quanto fortemente aggrediti, è stato invece particolarmente conveniente l'impiego di contenitori di Al_2O_3 che in parecchi casi non è apparsa praticamente attaccata. Anche crogioli di Pythagoras o di steatite cotta, molto comodi data la loro lavorabilità, hanno dato buoni risultati almeno per leghe non situate nella parte centrale del sistema.

Per valutare l'influenza di tali fattori sono state rifatte prove su simili composizioni, con diversi materiali come è indicato, per un caso, nella successiva tabella.

Un controllo generale delle caratteristiche delle leghe è stato effettuato infine attraverso l'analisi chimica (dissoluzione in acqua regia, determinazione del Pd con dimetilgliossina e dell'Al con ossina) mentre l'esame micrografico (pulitura a secco e attacco generalmente con acqua regia) eseguito su una superficie più grande possibile e l'esame coi raggi X (metodo delle polveri, radiazioni $K_{\alpha}Cu$) sono stati effettuati su tutti i campioni per controllarne la uniformità di composizione ed il completo raggiungimento dell'equilibrio: sono riportati a titolo di esempio alcune microfotografie di leghe che ne confermano il buon raggiungimento dello stato di equilibrio. Per quanto riguarda la preparazione dei campioni da introdurre nel calorimetro questa è stata effettuata a partire da Al al 99,99, % e Pd al 99,9, % ridotti in fine limatura. Le polveri di detti metalli, setacciate per avere fini dimensioni uniformi (per un peso complessivo di circa 3 gr), venivano introdotte separatamente nei due rami di un tubo di vetro a forma di Y in modo da poter essere separatamente scaldate a circa $350^{\circ}C$ sotto alto vuoto per cercare di eliminare eventuali impurezze superficiali; quindi, sempre nel detto tubo di vetro scaldato sotto vuoto, venivano lungamente agitate per ottenere un buon mescolamento. Infine, sotto argon, le polveri venivano raccolte nello stampo di una pressa e compresse in un'unica pastiglia compatta: di tali pastiglie ne venivano introdotte nel calorimetro da due a quattro a seconda dei casi, preparate tutte nello stesso desiderato rapporto stechiometrico. Per cercare infine di valutare l'influenza dei gas disciolti nei metalli e di cui si osserva l'evoluzione all'atto della reazione, si è cercato di confrontare i risultati ottenuti su una stessa composizione a partire dai metalli normali o rispettivamente precedentemente degassati per fusione e ulteriore riscaldamento sotto vuoto spinto; pur essendosi, in questo secondo caso, osservato una diminuzione del gas svolto all'atto della reazione non si è riusciti però ad osservare apprezzabili variazioni o comunque a trarne conclusioni sicure. Nella Tabella I sono riportati i risultati ottenuti per le varie leghe, per le quali, tenendo conto sia del peso impiegato sia delle varie considerazioni fatte, si è cercato di valutare l'errore probabile. I valori indicati sono da intendersi per la temperatura di $100^{\circ}C$ essendo questa, approssima-

tivamente, la temperatura massima raggiunta dal blocco calorimetrico per la quale viene fatto il confronto tra i riscaldamenti di reazione e di calibratura e che praticamente coincide con quella raggiunta nello stesso tempo dal fornetto interno e dal campione.

TABELLA I.

Calori di formazione a 100°C delle leghe alluminio palladio.

Al % trovato	Pd % trovato	Pd at %	ΔH in Kcal/gr at	Osservazioni
56,51	43,87	16,41	$- 8,0 \pm 0,6$	
45,10	54,77	23,47	$- 12,0 \pm 0,8$	Ved. microfotografia fig. 1 Tav. I.
24,45	75,29	43,78	$- 20,5 \pm 1,0$	Ved. microfotografia fig. 2 Tav. I.
23,13	76,96	45,40	$- 21,1 \pm 0,7$	
19,40	80,56	51,22	$- 22,7 \pm 1,5$	
18,34	81,96	53,05	$- 22,9 \pm 1,5$	Ved. microfotografia fig. 3 Tav. I (l'Al e il Pd erano stati parzialmente degassati per fusione sotto vuoto)
18,00	82,43	54,28	$- 24,2 \pm 1,5$	Ved. microfotografia fig. 1 Tav. II.
16,32	84,07	56,57	$- 23,4 \pm 1,8$	
14,05	85,44	60,59	$- 23,8 \pm 1,2$	Ved. Microfotografia fig. 2 Tav. II.
13,11	86,96	62,64	$- 21,8 \pm 1,5$	Ved. microfotografia fig. 3 Tav. II.
11,03	89,12	67,14	$- 19,4 \pm 1,2$	(crogiolo di Al_2O_3)
10,87	89,37	67,53	$- 20,2 \pm 1,8$	(crogiolo steatite cotta)
10,75	89,50	67,80	$- 19,1 \pm 1,5$	(crogiolo di Al_2O_3)
(5,24	94,75	82,06	inferiore a 14)	
5,11	94,83	82,48	$- 10,9 \pm 0,8$	
2,21	97,40	91,74	$- 3,8 \pm 0,6$	

Da questi dati si possono dedurre i valori seguenti più probabili per le composizioni corrispondenti ai seguenti composti (in Kcal/gr atomo)

$$Al_3Pd: - 12,2 \pm 0,8 \quad ; \quad Al_3Pd_2: - 19,2 \pm 1,0;$$

$$AlPd: - 24,0 \pm 1,5 \quad ; \quad AlPd_2: - 19,5 \pm 1,0;$$

Nel concludere può essere utile qualche considerazione generale sia pure necessariamente ora solo qualitativa e illustrata dagli andamenti indicati

nella fig. 2 in cui è riportato anche l'aspetto del diagramma di stato. Si osserva che il calore di formazione varia praticamente linearmente, nei limiti degli errori, nell'intervallo 0-50 at Pd % in corrispondenza della stabilità relativamente bassa delle strutture di Al_3Pd e Al_3Pd_2 esistenti in tale intervallo di composizione, fatto confermato dall'andamento dei punti di fusione,

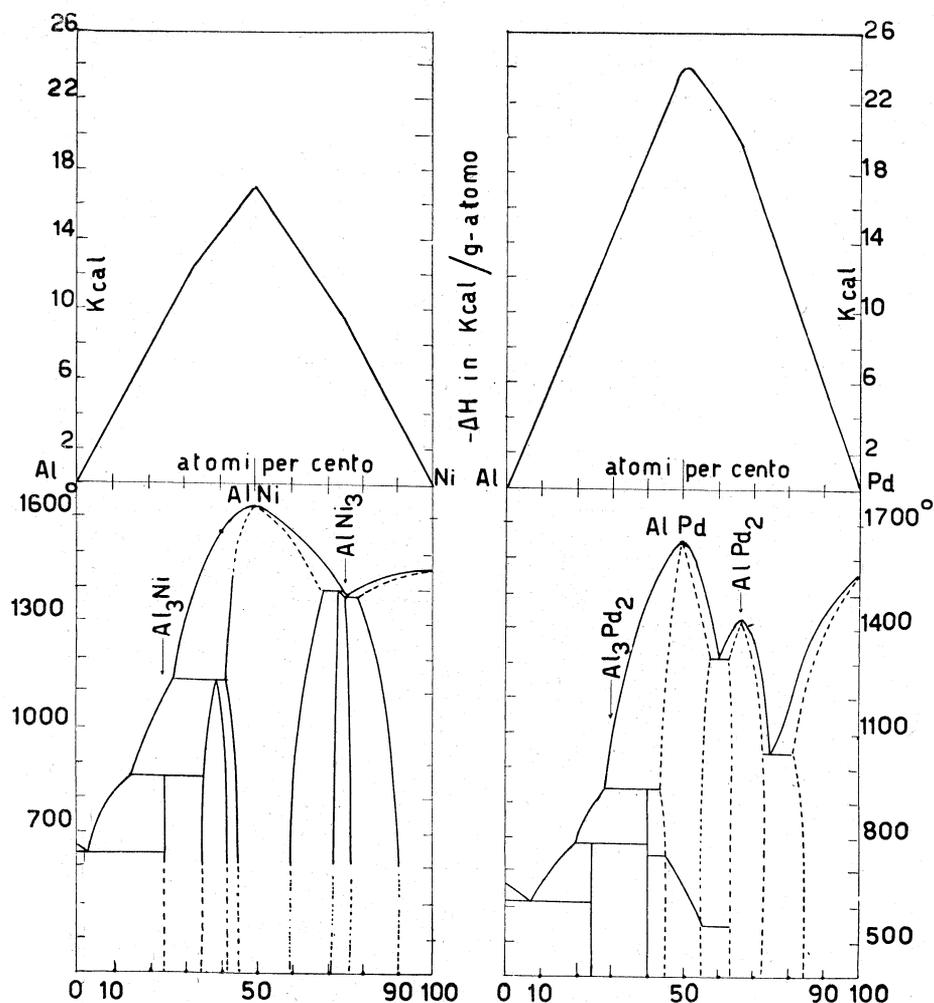


Fig. 2. — Diagrammi di stato e calori di formazione delle leghe Al/Ni e rispettivamente Al/Pd.

mentre discontinuità abbastanza nette appaiono in corrispondenza di AlPd_2 e AlPd (con un massimo accentuato in prossimità di quest'ultimo) caratterizzati da punti di massimo anche nelle temperature di fusione. Nella stessa figura è stato ritenuto utile per confronto riportare anche gli analoghi dati per le leghe Al-Ni [4-5] sia perché il Ni è l'immediato omologo del Pd che per le analogie esistenti tra i due sistemi (stesse formule per i composti ricchi in Al, stesse strutture per Al_2Ni_2 e Al_3Pd_2 e per AlNi e modificazione stabile

ad alta temperatura di AlPd): si osserva un corrispondente andamento per i calori di formazione [6].

Particolarmente elevati nel confronto appaiono comunque i calori di formazione delle leghe Al—Pd e non solo rispetto alle leghe Al—Ni ma anche in generale relativamente ai diversi sistemi metallici non contenenti né metalli nobili né semimetalli: questo comportamento sembra perciò potersi porre prevalentemente in relazione all'elettronegatività che raggiunge valori particolarmente elevati per il palladio, analogamente a quanto avviene per gli altri metalli nobili e gli elementi di passaggio tra metalli e metalloidi.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Riportato da *Constitution of binary alloys*, by M. HANSEN and K. ANDERKO, McGraw Hill 1958 (London).
- [2] R. FERRO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », in corso di pubblicazione.
- [3] O. KUBASCHEWSKI e W. A. DENCH, « Acta Met. », 3, 339 (1955).
- [4] W. OELSEN e W. MIDDEL riportato sul *Thermochemical data of alloys*, by O. KUBASCHEWSKI and J. A. CATTERALL, Pergamon Press 1956 (London).
- [5] Riportato da *Constitution of binary alloys*, op. cit.
- [6] Durante la correzione delle bozze siamo venuti a conoscenza del fatto che O. KUBASCHEWSKI (« Trans. Faraday Society », 54, 814 (1958)) ha rimisurato i calori di formazione Al/Ni, ottenendo valori nel complesso circa 10% più bassi di quelli di W. OELSEN e W. MIDDEL (riportati nella figura), comunque nei limiti di errori stabiliti da questi ricercatori.

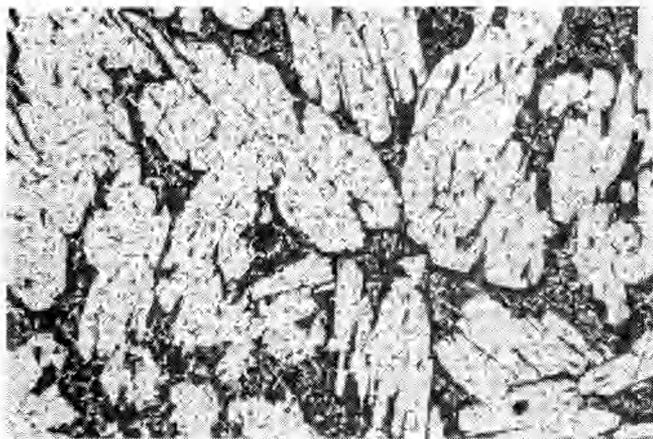


Fig. 1. – Lega al 23,47 at% Pd, 100 \times .

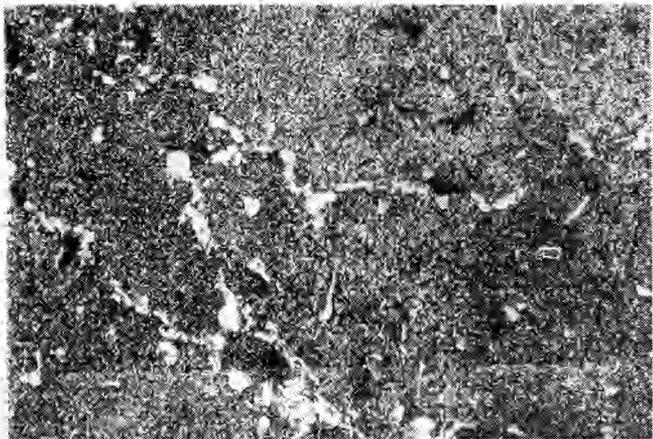


Fig. 2. – Lega al 43,78 at% Pd, 500 \times .

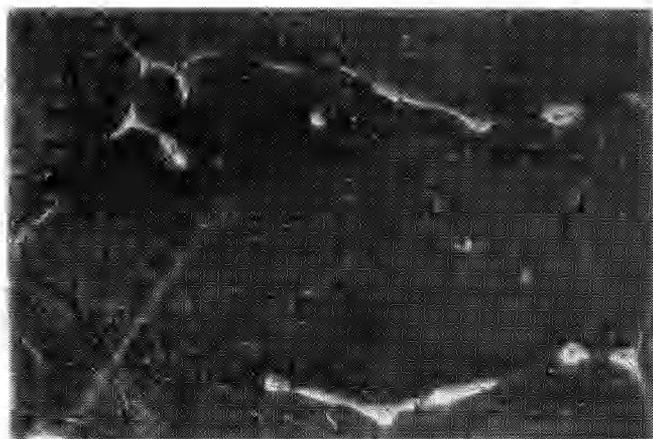


Fig. 3. – Lega al 53,05 at% Pd, 500 \times .

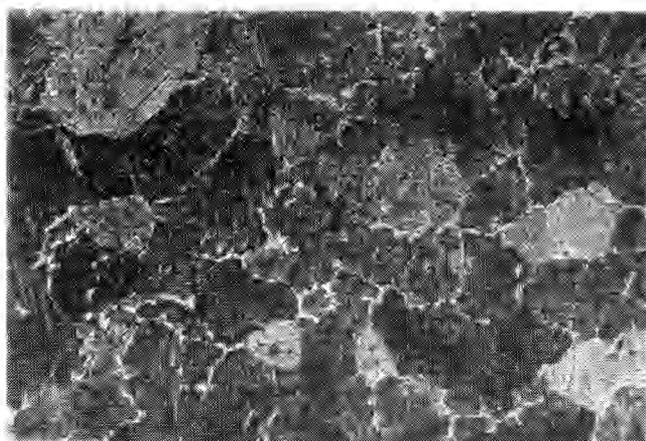


Fig. 1. – Lega al 54,28 at% Pd. 100x.

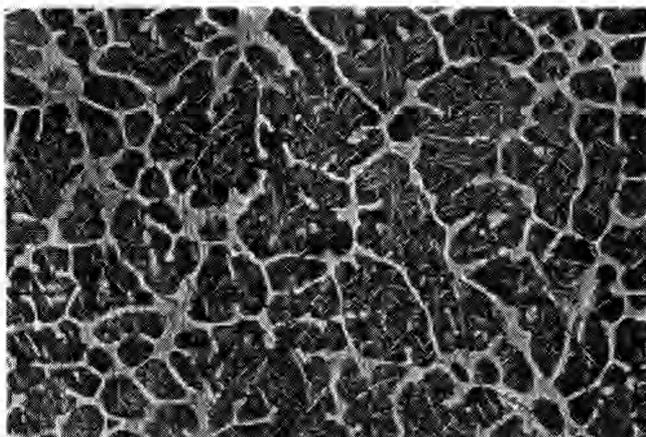


Fig. 2. – Lega al 60,59 at% Pd. 300x.

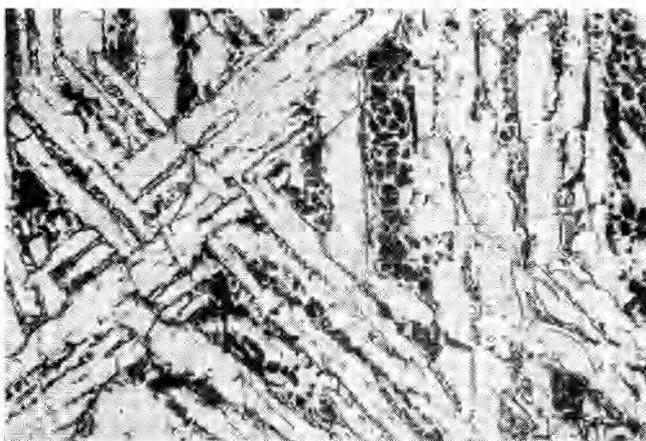


Fig. 3. – Lega al 62,69 at% Pd. 100x.