
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

RICCARDO FERRO, RENZO CAPELLI, RINALDO MARAZZA

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

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.1-2, p. 85-89.*
Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_1-2_85_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_1-2_85_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.* — X. *Calori di formazione delle leghe alluminio-oro* (*). Nota (**) di RICCARDO FERRO, RENZO CAPELLI e RINALDO MARAZZA, presentata dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The values of the formation heat of 15 aluminium-gold alloys have been determined. The measurements were carried out by use of a "small furnace calorimeter" in which compacts of the mixed powders of the metals were heated electrically until the strong exothermic reaction set in.

The results are plotted in a graph and briefly discussed. Typical values are:

$$\text{AuAl}_2 : \Delta H = -10.1 \text{ Kcal/g.at.}$$

$$\text{AuAl} : \Delta H = -9.2 \text{ Kcal/g.at, and}$$

$$\text{Au}_2\text{Al} : \Delta H = -8.3 \text{ Kcal/g.at. } (\pm 0.5).$$

The different alloys were checked against chemical alterations and composition changes carrying out, on several portions of each sample, chemical analysis and micrographic and X-ray examination. The data are reported and some microphotographs are included.

Nel corso di precedenti lavori sono stati riportati i risultati ottenuti nello studio di varie leghe dei metalli nobili ed, in particolare, sono stati descritti i primi dati ottenuti nella misura dei calori di formazione di alcune leghe di questo tipo (1). Per caratterizzare le proprietà generali delle diverse fasi intermedie esistenti nei sistemi di leghe dei metalli nobili con gli elementi più elettropositivi, è apparso infatti conveniente completare i dati ottenuti nello studio degli equilibri di fase oltre che con la determinazione delle strutture cristalline anche con una sistematica misura di grandezze termodinamiche.

Proseguendo in tale linea di ricerca, in questa Nota sono riportati i risultati ottenuti nella determinazione dei calori di formazione delle leghe alluminio-oro.

Il diagramma di stato Al—Au è abbastanza ben conosciuto (2) anche nei suoi dettagli e corrisponde all'esistenza delle seguenti fasi (a partire dall'alluminio puro):

- AuAl₂ (a fusione congruente, che forma coll'Al un eutettico molto ricco in tale elemento);
- AuAl (peritettico);
- Au₂Al (a fusione congruente);
- ~ Au₅Al₂ (peritettico);

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Università di Catania.

(**) Pervenuta all'Accademia l'1 agosto 1966.

(1) R. FERRO e R. CAPELLI, « Rend. Acad. Naz. Lincei », ser. VIII, 34, 659 (1963).

(2) *Constitution of binary alloys*, by M. Hansen and K. Anderko, McGraw Hill 1958 (Londra).

- fasi β e μ (modificazioni, rispettivamente stabili ad alta e bassa temperatura, dello stretto campo di soluzioni solide di composizione $\sim \text{Au}_4\text{Al}$);
- Soluzione solida terminale di Al in Au.

Il valore più alto per le temperature di fusione si ha in corrispondenza di AuAl_2 (1060°C).

Fra le strutture delle diverse fasi appare caratteristica quella tipo CaF_2 di AuAl_2 . Questo composto è singolare per il suo colore intensamente violetto.

MISURA DEI COLORI DI FORMAZIONE.

La misura dei calori di formazione è stata effettuata utilizzando due calorimetri costruiti secondo lo schema descritto da Kubaschewski e Dench ⁽³⁾. Come più in dettaglio è già stato precedentemente descritto, la lega viene preparata nel calorimetro stesso facendo reagire in esso un opportuno miscuglio delle polveri dei due metalli. La reazione viene innescata per mezzo del riscaldamento provocato, con corrente continua, in un fornetto contenuto nel calorimetro. L'energia corrispondente, nota attraverso le misure della intensità di corrente e della tensione (effettuate a brevi regolari intervalli di tempo con un potenziometro) e la misura del tempo di riscaldamento, viene dissipata lentamente in un blocco calorimetrico di alluminio insieme al calore liberato nella reazione. La temperatura del blocco calorimetrico (mantenuto, per tutta la durata dell'esperienza, sotto un vuoto dell'ordine di $5 \cdot 10^{-5}$ mm in un ultratermostato a $28 \pm 0,01^\circ\text{C}$) viene letta per mezzo di una batteria di termocoppie.

Per la taratura, dopo ogni prova di reazione, vengono eseguite in generale quattro o cinque prove di calibratura fornendo al calorimetro opportune note quantità di energia elettrica fino ad ottenere una curva temperatura/tempo paragonabile a quella di reazione. La buona sovrapposizione delle curve temperatura/tempo (di reazione e di taratura) lungo tutto il loro decorso (dell'ordine di diverse ore) permette di controllare se non si sono avute variazioni nelle caratteristiche del calorimetro (variazioni nel vuoto del recipiente contenente il blocco calorimetrico e conseguenti variazioni negli scambi termici coll'ultratermostato, eventuali derive di questo, ecc.). Se questa costanza di condizioni si verifica, il valor massimo raggiunto dalla temperatura del blocco calorimetrico è una funzione continua dell'energia complessiva fornita. Per interpolazione grafica tra i dati di taratura si può perciò ricavare l'energia complessiva dissipata nel corso della reazione (energia impiegata per l'innescare della reazione più calore di reazione). Al momento del raggiungimento della temperatura massima del blocco calorimetrico, sia questo che il campione posto nel suo interno, si trovano in generale ad una temperatura intorno ai $100-120^\circ\text{C}$: i calori di reazione devono perciò intendersi misurati a tale temperatura.

(3) O. KUBASCHEWSKI e W. DENCH, « Acta Met. » 3, 339 (1955).

PREPARAZIONE E CONTROLLO DEI SINGOLI CAMPIONI.

Per ogni singolo campione venivano introdotti nel calorimetro, in un contenitore di Al_2O_3 , 10–12 grammi dei due metalli (Al 99,995 %, Au 99,99 %), suddivisi in una diecina di pastiglie, tutte della stessa composizione, preparate comprimendo fini limature ben mescolate. Nel corso della reazione si ha, di solito, un forte riscaldamento locale, sufficiente a fondere completamente i due metalli.

Per controllare lo stato di equilibrio del campione così preparato, per tener conto di eventuali sedimentazioni delle fasi di diversa densità e per controllarne la composizione media, il lingotto ottenuto veniva di solito diviso, nel senso dell'altezza, in tre porzioni ognuna delle quali era sottoposta all'analisi chimica, metallografica e coi raggi X. Le tecniche usate sono le seguenti:

Analisi chimica. I campioni venivano sciolti in acqua regia, l'Au precipitato come solfuro, ridisciolti, precipitato con acido ossalico e pesato come metallo. L'Al, nel filtrato dell'Au, veniva determinato con ossina.

Esame metallografico. Il provino, inglobato per stampaggio a caldo in melamina, veniva levigato, polito a secco con allumina e biossido di titanio ed attaccato con acqua regia di opportuna concentrazione. Nelle Tavole I e II sono riportate le microfotografie di alcuni tipici campioni.

Esame coi raggi X. Metodo delle polveri, radiazione $K_\alpha\text{Cu}$.

Salvo pochi casi, citati nel seguito, le leghe sono apparse in equilibrio, secondo i dati prevedibili in base al diagramma di stato ed in corrispondenza ad una completa reazione dei due metalli. Per un ulteriore controllo gli aspetti X e metallografici delle leghe provenienti dal calorimetro sono stati confrontati con quelli ottenuti su lingotti campione, preparati in modo convenzionale (fusione sotto vuoto in forno ad induzione, seguita da lunghe ricotture a temperature progressivamente decrescenti); in alcuni casi dubbi le leghe preparate nel calorimetro sono state successivamente sottoposte ad opportune ricotture in modo da osservare, coi raggi X, l'eventuale ulteriore avanzamento verso lo stato di equilibrio.

In nessun caso è stata osservata apprezzabile reazione dei metalli con i materiali di supporto presenti nel calorimetro.

L'intero sistema di leghe è stato esaminato per mezzo di 15 leghe, i cui dati sono riportati in Tabella I. Il campione 12 non era in equilibrio completo e perciò il corrispondente valore del calore di reazione è da considerarsi un limite inferiore. Non sono riportati dati relativi a leghe nell'intervallo di composizione AuAl_2 — AuAl in quanto non è apparso possibile ottenere qui campioni in equilibrio, in conseguenza dell'ampio intervallo di temperature (sopra il peritettico di formazione di AuAl), in cui coesistono liquido ed AuAl_2 ed alla notevole tendenza di questi a separarsi per differenza di densità. Non è apparso infine conveniente esaminare campioni a composizione ancora più ricca in Au rispetto all'ultima lega riportata, dati gli errori molto forti che erano da attendersi (in relazione sia ai bassi valori dei calori di reazione, sia alla crescente incertezza risultante nella composizione atomica sulla base di un certo errore analitico).

TABELLA I.

Lega N.	Compos. at% Au	$-\Delta H$ (400° K) kcal/gr; at $\pm 0,3$	Aspetto micrografico	Fasi le cui righe si osservano nel fotgr. Debye
1	6,7 \pm 0,5	1,2 \pm 0,3	ved. Tav. I, fig. 1	Al + AuAl ₂
2	19,8 \pm 0,3	6,7 \pm 0,3	bifasica, forte prevalenza di AuAl ₂	AuAl ₂
3	27,5 \pm 0,3	8,4 \pm 0,2	AuAl ₂ + poco Al.	AuAl ₂
4	29,6 \pm 0,5	8,1 \pm 0,3	id. c.s.	AuAl ₂
5	33,5 \pm 0,5	9,9 \pm 0,2	AuAl ₂ praticamente puro (Tav. I, fig. 2)	AuAl ₂
6	34,0 \pm 0,3	10,3 \pm 0,3	AuAl ₂ + AuAl	AuAl ₂
7	49,7 \pm 0,3	8,7 \pm 0,4	pratic. omogenea, ved. Tav. I, fig. 3	AuAl
8	57,3 \pm 0,2	8,9 \pm 0,3	bifasica, ved. Tav. II, fig. 1	Au ₂ Al
9	60,6 \pm 0,3	8,3 \pm 0,3	bifasica	Au ₂ Al
10	66,3 \pm 0,3	8,4 \pm 0,4	praticamente omogenea	Au ₂ Al
11	67,7 \pm 0,5	8,5 \pm 0,3	praticamente omogenea	Au ₂ Al
12	~68,5	6,0 ?	(non in equilibrio)	(~ Au ₅ Al ₂)
13	72,5 \pm 0,5	6,4 \pm 0,3	bifasica	(~ Au ₅ Al ₂ + ~ Au ₄ Al)
14	76,0 \pm 1,0	6,0 \pm 0,4	eutett. + eccesso fase bianca	(~ Au ₄ Al)
15	83,0 \pm 1,5	5,4 \pm 0,5	quasi pura, piccolo eccesso di Au ved. Tav. II, fig. 2	(~ Au ₄ Al) + Au

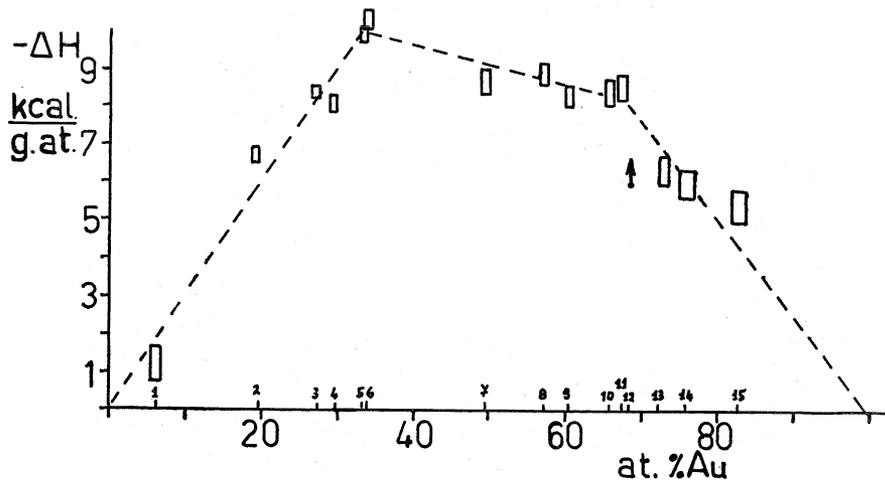


Fig. 1. - Calori di formazione delle leghe alluminio-oro.

Sono indicati i numeri d'ordine progressivi dei diversi campioni preparati e descritti in Tabella I.

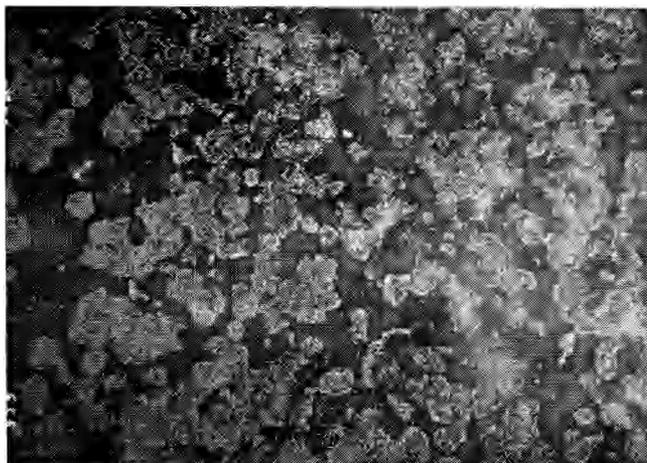


Fig. 1. - Lega N. 1. 6,7 at% Au. 200 \times .

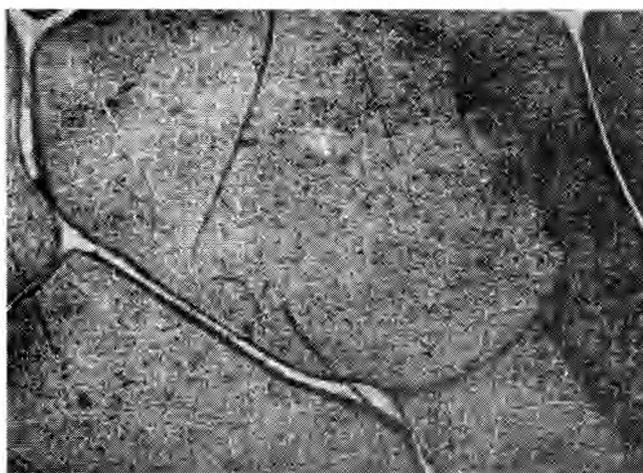


Fig. 2. - Lega N. 5. 33,5 at% Au. Au/Al₂ quasi pura. 200 \times .



Fig. 3. - Lega N. 7. 49,7 at% Au. 500 \times .

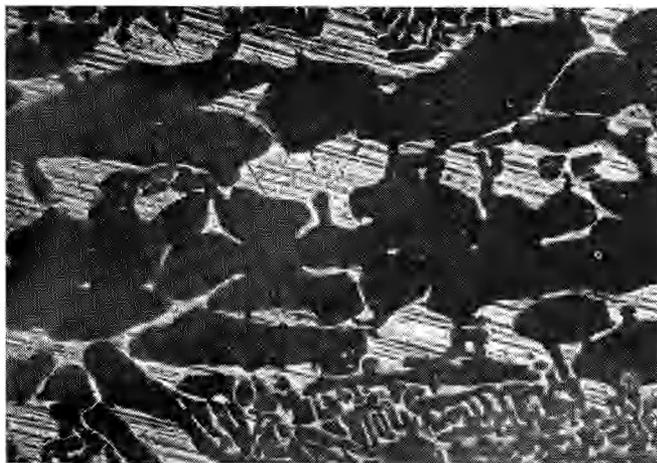


Fig. 1. – Lega N. 8. 57,3 at % Au $\text{AlAu} + \text{AlAu}_2$. 200 \times .

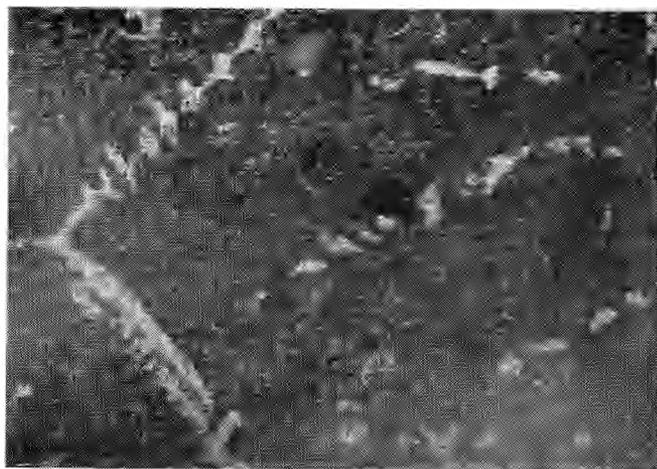


Fig. 2. – Lega N. 15. 83,0 at % Au. 200 \times .

Accanto ad ogni dato sono riportati gli errori relativi più probabili valutati per ogni singolo campione sulla base dell'andamento delle misure, della quantità di calore liberato, della incertezza della composizione, etc.; a questi è certamente da sommare un certo errore sistematico, di più difficile valutazione ma che per analogia con altre misure simili può mediamente stimarsi nell'ordine di circa $\pm 0,3$ kcal/gr.at.

Nella fig. 1 sono riassunti i valori dei calori di formazione in funzione della composizione: per interpolazione si ricavano come valori abbastanza attendibili per le fasi AuAl_2 , AuAl e Au_2Al : $-\Delta H$ rispettivamente di 10.1, 9.2 e 8.3 (Kcal/gr.at.). L'andamento del grafico è tipico: si noti il valor massimo in corrispondenza di AuAl_2 (che è la fase che presenta la massima stabilità alla fusione) e la discreta discontinuità in corrispondenza di Au_2Al (che è l'unica altra fase intermedia a fusione congruente).

Nel chiudere ci è gradito ringraziare il Dr. O. Kubaschewski del Nat. Phys. Laboratory di Teddington per i preziosi consigli ed il cortesissimo costante incoraggiamento.

Questo lavoro è stato eseguito utilizzando parte di un contributo finanziario del C.N.R. (assegnazioni 03/76/4/3342 e 03/115/5/1108).