ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIACOMO BRUZZONE

La struttura di due nuove fasi intermetalliche: SrCu_5 e BaPd_5

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.1-2, p. 90-96.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_1-2_90_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. — *La struttura di due nuove fasi intermetalliche: SrCu₅ e BaPd₅* (*). Nota (**) di GIACOMO BRUZZONE, presentata dal Socio GB. BONINO.

SUMMARY. — The existence of MX₅ intermetallic phases formed by Ca, Sr, Ba with VIII, IB, IIB group elements has been investigated for the following compositions: CaCo₅, SrCo₅, BaCo₅, SrNi₅, BaNi₅, CaPd₅, BaPd₅, SrCu₅, BaCu₅, CaAg₅, CaCd₅, SrCd₅, BaCd₅.

The results show the occurrence of the 1 : 5 compound only for SrCu₅, and BaPd₅, having the hexagonal CaCu₅ structure type.

A survey of all available data concerning the behaviour of Ca, Sr, Ba in the formation of 1 : 5 intermetallic compounds shows that the existence of MX₅ phases with the CaCu₅ structure type: *a*) is not exclusively influenced by the dimensional factor (atomic radii ratio); *b*) it seems related to the atomic structure of the partner element X, since it appears only for elements with complete (or nearly complete) *d*-levels.

Tra i fattori che influenzano la formazione dei composti intermetallici quello dimensionale si presta in maniera relativamente semplice a un esame sistematico dei dati strutturali. Allo scopo di ottenere, in base a questo criterio, un quadro generale del comportamento degli elementi alcalino terrosi nella formazione dei composti di formula MX₅, è stata esaminata nel presente lavoro la possibilità di esistenza di fasi di questa composizione per Ca, Sr, Ba nei sistemi con elementi dei gruppi VIII, IB, IIB del sistema periodico, cercando di ottenere le seguenti fasi non ancora conosciute: CaCo₅, SrCo₅, BaCo₅, SrNi₅, BaNi₅, CaPd₅, BaPd₅, SrCu₅, BaCu₅, CaAg₅, CaCd₅, SrCd₅, BaCd₅.

Per la preparazione dei campioni sono stati usati metalli di buona purezza [Ca 99,9%; Sr 99,8%; Ba 99,6%; Co, Ni, Pd, Cu, Ag, Cd 99,99%] che sotto forma di fine tornitura, ottenuta operando sotto gas inerte, sono stati mescolati nel rapporto stechiometrico 1 : 5 (e in alcuni casi anche in rapporti corrispondenti a composizioni diverse) con l'altro elemento, compressi in pastiglie e scaldati fino a fusione, in atmosfera di argon purissimo, a seconda dei casi in forno ad arco elettrico o in crogioli di Al₂O₃ chiusi in bombe di ferro saldate.

Fra tutti i campioni esaminati solo per SrCu₅ e BaPd₅ è stata riscontrata l'esistenza di fasi MX₅. Per quanto riguarda il Co, i fotogrammi delle polveri delle leghe del Ba mostravano sempre le riflessioni dei due componenti; per Ca e Sr sembra esistere una fase intermedia, la cui composizione non è stata definita, ma che non corrisponde al composto 1 : 5 (1). Con il Ni sono stati esaminati campioni di composizione 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6 di Sr e

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Genova, con l'aiuto finanziario del C.N.R. e dell'U.S. Dept. of the Army, attraverso il suo Ufficio Europeo.

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

(1) L'esistenza del composto CaCo₅ riportata su « Struct. Reports » (Vol. XI) si deve a un errore di stampa: CaCo₅ per CeCo₅.

Ba. Entrambi questi alcalino terrosi formano in questo intervallo una fase intermedia di composizione vicina a MNi_2 , ma non la fase MNi_5 .

Campioni di $CaPd_5$, preparati per fusione sia in forno ad arco che in crogiolo di Al_2O_3 con ricottura a $500^\circ C$ (15 giorni) hanno dato una massa eterogenea contenente circa $2/3$ di Pd metallico e $CaPd_2$ [1].

Circa il comportamento del Ba con il Cu sono stati confermati i risultati ottenuti da Braun e Meijering [2]: esiste una sola fase ricca in Cu: $BaCu_{13}$ (avente struttura cubica tipo $NaZn_{13}$).

Dei composti formati dal Ca con l'Ag dei quali è strutturalmente confermata la composizione, quello più ricco in Ag risulta essere Ca_2Ag_7 : anche dopo un lungo periodo di ricottura la composizione corrispondente a $CaAg_5$ è apparsa eterogenea e i fotogrammi delle polveri mostravano le riflessioni del l'Ag metallico.

Per quanto riguarda il Cd, le prove effettuate sulle composizioni 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6 escludono in ogni caso la esistenza dei composti MCd_5 di Ca, Sr, Ba. È stato individuato il composto $BaCd_3$ e dall'esame di cristalli unici sono stati ottenuti, come dati strutturali preliminari, le seguenti costanti reticolari della cella elementare esagonale: $a_0 = 9,228 \text{ \AA}$; $c_0 = 10,301 \text{ \AA}$. In prossimità della composizione $BaCd_4$ dovrebbe esistere un'altra fase intermedia, mentre le composizioni $BaCd_5$ e $BaCd_6$ sono risultate nettamente eterogenee al microscopio.

Il composto $SrCu_5$ è stato ottenuto per riscaldamento a $1100^\circ C$ e ricottura a $500^\circ C$ (7 giorni) in crogiolo di Al_2O_3 sotto atmosfera di argon. La lega è di colore rosato con lucentezza metallica ed è poco ossidabile all'aria. La fase $BaPd_5$ è stata invece ottenuta mediante fusione dei due componenti in forno ad arco. È di colore grigio, anch'esso con lucentezza metallica e scarsamente ossidabile all'aria. Dal controllo dei prodotti ottenuti è stata riscontrata una trascurabile perdita in peso e all'esame metallografico i campioni si presentavano praticamente omogenei. I risultati ottenuti dai fotogrammi delle polveri di entrambi i composti si accordano con la struttura tipo $CaCu_5$ (D_{2d}) a simmetria esagonale. Nella Tabella I sono riportate le intensità osservate e quelle calcolate per questo tipo di struttura, unitamente alle distanze interplanari d_{hkl} determinate sperimentalmente e a quelle calcolate dai valori trovati per le costanti reticolari, che sono i seguenti:

$$SrCu_5 - a_0 = 5,261 \text{ \AA} ; c_0 = 4,058 \text{ \AA}$$

$$BaPd_5 - a_0 = 5,494 \text{ \AA} ; c_0 = 4,344 \text{ \AA}$$

La struttura delle fasi MX_5 tipo $CaCu_5$, caratterizzata da una alta concentrazione di atomi di un tipo (X) e da dimensioni molto grandi degli atomi dell'altro tipo (M), corrisponde ai principi geometrici di massimo riempimento dello spazio presentando un reticolo di atomi X con spazi liberi isolati entro i quali sono sistemati, con alto numero di coordinazione (che può essere considerato = 20), gli atomi di alcalino terroso, per cui il fattore dimensionale dovrebbe giocare un ruolo preminente nella formazione di composti binari di questo tipo.

TABELLA I.

SrCu ₅					BaPd ₅				
<i>h k l</i>	<i>d_{hkl}</i>		<i>I_{oss.}</i>	<i>I_{calc.}</i>	<i>h k l</i>	<i>d_{hkl}</i>		<i>I_{oss.}</i>	<i>I_{calc.}</i>
	calc.	oss.				calc.	oss.		
1 0 1	3,030	3,028	<i>m</i>	24,1	1 0 1	3,209	3,205	<i>m</i>	21,4
1 1 0	2,631	2,620	<i>m</i>	24,7	1 1 0	2,747	2,742	<i>m</i>	22,8
2 0 0	2,278	2,275	<i>m</i> ⁺	32,4	2 0 0	2,379	2,381	<i>m</i> ⁺	31,0
1 1 1	2,207	2,202	<i>ff</i> ⁺	100,0	1 1 1	2,322	2,319	<i>ff</i>	100,0
0 0 2	2,029	2,026	<i>m</i>	26,9	0 0 2	2,172	2,175	<i>m</i>	29,4
2 0 1	1,986	1,982	<i>m</i>	25,7	2 0 1	2,087	2,087	<i>m</i>	30,4
1 0 2	1,853	—	—	1,2	1 0 2	1,976	—	—	1,8
2 1 0	1,722	—	—	0,9	2 1 0	1,799	—	—	1,4
1 1 2	1,606	1,606	<i>m-d</i>	10,0	1 1 2	1,704	1,705	<i>md</i>	10,5
2 1 1	1,585	1,583	<i>d</i>	6,4	2 1 1	1,662	1,659	<i>d</i>	6,0
2 0 2	1,515	1,516	<i>m</i>	16,3	2 0 2	1,604	1,594	<i>m</i>	17,7
3 0 0	1,519				4,1	3 0 0			
3 0 1	1,422	1,422	<i>m</i>	22,0	3 0 1	1,490	1,488	<i>m</i>	23,5
0 0 3	1,353	—	—	0,01	0 0 3	1,448	—	—	0,01
2 1 2	1,313	—	—	0,7	1 0 3	1,385	—	—	1,6
2 2 0	1,315	1,315	<i>m</i>	17,7	2 1 2	1,386	—	—	1,1
1 0 3	1,297	1,299	<i>ddd</i>	1,6	2 2 0	1,374	1,373	<i>m</i>	19,2
3 1 0	1,263	—	—	0,3	3 1 0	1,320	—	—	0,5
2 2 1	1,251	—	—	0,1	2 2 1	1,310	—	—	0,05
3 0 2	1,216	1,216	<i>dd</i>	3,8	3 0 2	1,281	1,280	<i>d</i> ⁺	3,9
3 1 1	1,206	1,204	<i>m</i>	2,5	1 1 3	1,281			
1 1 3	1,203				12,7	3 1 1	1,263	1,263	<i>ddd</i>
2 0 3	1,163	1,164	<i>d</i>	4,1	2 0 3	1,237	1,233	<i>d</i> ⁻	5,1
4 0 0	1,139	1,138	<i>ddd</i>	3,2	4 0 0	1,190	1,192	<i>ddd</i>	3,2
2 2 2	1,104	1,104	<i>m</i> ⁺	21,5	2 2 2	1,161	1,160	<i>m</i>	22,3
4 0 1	1,097				3,5	4 0 1	1,147	1,146	<i>dd</i>
3 1 2	1,073	—	—	0,4	2 1 3	1,128	1,127	<i>ddd</i>	1,7
2 1 3	1,064	1,063	<i>ddd</i>	1,8	3 1 2	1,128			
3 2 0	1,045	—	—	0,2	3 2 0	1,092	—	—	0,3

Segue: TABELLA I.

SrCu ₅					BaPd ₅				
<i>h k l</i>	<i>d_{hkl}</i>		I _{oss.}	I _{calc.}	<i>h k l</i>	<i>d_{hkl}</i>		I _{oss.}	I _{calc.}
	calc.	oss.				calc.	oss.		
0 0 4	1,014	1,010	<i>d</i> ⁺	3,0	0 0 4	1,086	1,069	<i>d</i> _{diff}	3,2
3 2 1	1,012			1,7	3 0 3	1,069			8,5
3 0 3	1,010			8,4	1 0 4	1,059			0,2
4 1 0	0,9942	0,993	<i>d</i> ⁻	2,5	3 2 1	1,059	1,059	<i>ddd</i>	1,5
4 0 2	0,9932			4,9	4 0 2	1,043			4,8
1 0 4	0,9902	—	—	0,01	4 1 0	1,039	1,041	<i>dd</i>	2,3
4 1 1	0,9657	0,9655	<i>d</i> ⁺	8,0	1 1 4	1,010			1,010
1 1 4	0,9465	0,9472	<i>dd</i>	2,5	4 1 1	1,010	—	—	
2 2 3	0,9428	—	—	0,01	2 2 3	0,9966			0,987
3 2 2	0,9292	0,9278	<i>d</i>	0,3	2 0 4	0,9880	0,987	4,5	
2 0 4	0,9267			5,0	3 2 2	0,9754	0,4		
3 1 3	0,9234	—	—	0,9	3 1 3	0,9754	0,976	<i>ddd</i>	1,3
5 0 0	0,9112	—	—	0,01	5 0 0	0,9517			—
4 1 2	0,8928	0,8925	<i>d</i>	5,3	4 1 2	0,9368	0,936	<i>dd</i>	4,4
5 0 1	0,8891	—	—	0,9	2 1 4	0,9297	—	—	0,5
3 3 0	0,8767	—	—	1,3	5 0 1	0,9297	—	—	0,7
2 1 4	0,8741	0,8730	<i>d</i>	3,5	4 0 3	0,9192	0,9200	<i>ddd</i>	3,2
4 0 3	0,8712			3,2	3 3 0	0,9158			1,1
4 2 0	0,8610	0,8590	<i>md</i>	5,7	4 2 0	0,8993	0,897	<i>d</i> ⁺	4,8
3 3 1	0,8571			9,7	3 3 1	0,8961			8,1
3 0 4	0,8436	—	—	0,3	3 0 4	0,8961	0,881	<i>dd</i>	2,3
4 2 1	0,8423	0,8430	<i>d</i>	7,2	4 2 1	0,8806			0,881
3 2 3	0,8271	0,8270	<i>dd</i>	2,4	3 2 3	0,8717	0,872	<i>ddd</i>	1,5
5 1 0	0,8183	—	—	0,3	0 0 5	0,8688	—	—	0,01
0 0 5	0,8116	—	—	0,3	5 1 0	0,8547	—	—	0,3
3 3 2	0,8049	0,8040	<i>mf</i>	8,7	1 0 5	0,8547	0,853	<i>m</i>	0,8
2 2 4	0,8033			31,5	2 2 4	0,8520			20,6
4 1 3	0,8011	0,8000	<i>mf</i>	30,6	3 3 2	0,8439	0,844	<i>m</i> ⁺	5,6
1 0 5	0,7990			1,6	4 1 3	0,8439			19,6

Le strutture dei composti MX_5 conosciuti sono state riportate schematicamente nella Tabella II in funzione del rapporto dimensionale R_M/R_X ⁽²⁾. In ogni colonna della Tabella si ritrovano, nell'ordine dall'alto al basso, i sistemi Ba—X, Sr—X, Ca—X. Su oltre 50 casi esaminati la struttura esagonale tipo $CaCu_5$ [4] si riscontra in 13 casi [5] [6] [7] [8]. I due composti $SrZn_5$ e $BaZn_5$ hanno strutture ortorombiche [9] che possono essere considerate derivate per deformazione dal tipo esagonale $CaCu_5$; uno, $CaAu_5$, presenta struttura cubica tipo $AuBe_5$ ($C15_d$) [10] e $SrIn_5$ [11] e (Sr, Ba) Sn_5 [12] hanno tipi di struttura diversi. Non si hanno dati sul comportamento del Ca, Sr, Ba con Ru, Os, Rh e Ir. Solo per i sistemi Sr—Ir e Sr—Rh [7] è accertato che non esistono le fasi MX_5 , tipo $CaCu_5$. Nel caso del Fe si sa invece che Ca, Sr e Ba non formano alcun composto.

Dalla Tabella II si rileva che l'esistenza delle fasi 1 : 5 corrisponde a valori di R_M/R_X compresi tra 1,37 e 1,70, ma non per tutte le coppie che risultano in questo intervallo, per cui si deve concludere che questi limiti dimensionali rappresentano una condizione necessaria ma non sufficiente per la formazione della fase 1 : 5 da parte di Ca, Sr, Ba. Le condizioni più favorevoli per una struttura tipo $CaCu_5$ sono verificate tra gli elementi dei gruppi VIII C e IB: in questa zona del sistema periodico si può ammettere che Ba—Cu, Sr—Ni, Ba—Ni ($R_M/R_X > 1,70$) e Ca—Au e Ca—Ag ($R_M/R_X \cong \cong 1,37$) non formino le fasi 1 : 5 tipo $CaCu_5$ per semplici ragioni dimensionali. Meno comprensibile appare il fatto di non aver riscontrato l'esistenza di $CaPd_5$. Per $SrZn_5$ e $BaZn_5$ il valore del rapporto R_M/R_X non è tale da escludere la possibilità di esistenza di fasi tipo $CaCu_5$; invece le strutture cristalline di questi due composti hanno simmetria ortorombica e sono rese stabili dalla disposizione degli atomi di Zn in catene a zig zag lungo le quali si riscontra una notevole contrazione atomica. In questi due casi sono dunque in azione dei fattori diversi da quello dimensionale e l'effetto che si verifica è un notevole abbassamento del numero di coordinazione dell'atomo di alcalino terroso, che da 20 (n.c. nel tipo $CaCu_5$) passa a circa 11. Valutare questi fattori non è per ora possibile, ma può essere senz'altro escluso il fattore elettronegatività: infatti la medesima struttura $CaCu_5$ si ha per valori della elettronegatività dell'elemento partner X notevolmente diversi tra loro.

D'altra parte non è neppure possibile utilizzare i dati strutturali per un esame più dettagliato delle variazioni delle distanze interatomiche in funzione delle dimensioni degli atomi componenti, perché in diversi casi (Sr—Au, Sr—Pd, Ba—Au, Ca—Zn) è accertata l'esistenza di soluzioni solide anche molto estese (ad esempio da $BaAu_{3,5}$ a $BaAu_{6,3}$ [13]), e ciò ovviamente costringe alla massima cautela nella utilizzazione dei valori attribuiti alle costanti reticolari dei composti.

(2) I valori dei raggi atomici R_M e R_X degli alcalino terrosi (M) e degli elementi partners (X) utilizzati nella Tabella II sono quelli riportati da F. LAVES in *Theory of alloy phases*, Ed. A.S.M., Cleveland, Ohio, 1956.

TABELLA II.
Composti MX_5 di Ca, Sr, Ba

	VIII-A	VIII-B	VIII-C	I-B	II-B	III-B	IV-B
$\frac{R_M}{R_X}$	Fe Ru Os	Co Rh Ir	Ni Pd Pt	Cu Ag Au	Zn Cd Hg	Al Ga In Tl	Si Ge Sn Pb
↑							
1,80							
	-	-	-	-			
1,70	-	-	-	⊗			
							-
1,60			⊗ ⊗		○	-	-
			⊗ ⊗ ⊗	⊗ ⊗ ⊗	○	-	
1,50	-	-		⊗ ⊗		-	
							-
1,40			- ⊗		⊗	-	E
				- □		- E	E
1,30							
							-
1,20							-
							-
1,10							-

⊗ = Fase MX_5 con struttura esag. tipo $CaCu_5$.

○ = Fase MX_5 con struttura ortoromb. (tipo $CaCu_5$ deform.).

□ = Fase MX_5 con struttura cubica tipo $AuBe_5$.

E = Fase esistente, struttura di altro tipo.

- = Fase non esistente.

In conclusione, l'esame dei composti MX_5 di Ca, Sr, Ba ha mostrato che il fattore dimensionale rappresenta una condizione necessaria ma non sufficiente per la loro esistenza. Va notato piuttosto che la formazione delle fasi tipo $CaCu_5$ è possibile esclusivamente per gli elementi Ni, Cu, Zn; Pd, Ag; Pt, Au e quindi appare legata al fatto che per l'atomo X i livelli d sono appena completi o prossimi al completamento.

Anche per altre fasi tipo $CaCu_5$ di elementi alcalini (come KAu_5 e $RbAu_5$ [14]) e di terre rare la presenza di un elemento del gruppo VIII o IB appare il fattore di maggiore influenza.

L'autore desidera ringraziare il prof. A. Iandelli dal quale è stato costantemente e utilmente consigliato nel corso di questo lavoro.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] E. A. WOOD, V. B. COMPTON, « Acta Cryst. », **II**, 429 (1958).
- [2] P. B. BRAUN, J. L. MEIJERING, « Rec. Travaux Chim. des Pays-Bas », **78**, 71 (1959).
- [3] M. HANSEN, K. ANDERKO, *Constitution of binary alloys*, Ed. McGraw-Hill, N.Y. (1958).
- [4] W. HAUCKE, « Z. Anorg. Chem. », **244**, 17 (1940).
- [5] H. NOWOTNY, « Z. Metallk. », **34**, 247 (1942).
- [6] T. HEUMANN, « Nachr. Akad. Wiss. », Gottingen, **IIA**, 1 (1950).
- [7] T. HEUMANN, M. KNIEPMEYER, « Z. Anorg. Chem. », **290**, 191 (1957).
- [8] T. HEUMANN, M. KNIEPMEYER, « Z. Metallk. », **51**, H7, 404 (1960).
- [9] N. C. BAENZIGER, E. Y. DUWELL, Y. W. CORRANT, « Acta Cryst. », **9**, 361 (1956).
- [10] C. J. RANT, D. C. HAMILTON, « J. Less-Common Metals », **6**, 486 (1964).
- [11] G. BRUZZONE, « J. Less-Common Metals », **II**, 4, 249-258 (1966).
- [12] K. W. RAY, « Ind. Eng. Ch. », **225**, 19 (1930) e « Metals and Alloys », **13**, 15 (1930).
- [13] G. ARRHENIUS, C. J. RANT, D. C. HAMILTON, B. T. MATTHIAS, « Phys. Rev. Letters », **II**, 7, 313 (1963).
- [14] J. RAUB, V. B. COMPTON, « Z. Anorg. Chem. », **332**, 5 (1964).