
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

RICCARDO FERRO

Ricerche sulle leghe dei metalli nobili con gli elementi più elettropositivi. - XI. Il composto LiPd.

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.5, p. 348–350.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_5_348_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.* — XI. *Il composto LiPd.* Nota di RICCARDO FERRO (*), presentata(**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — LiPd is cubic, CsCl type: $a = 2.986 \text{ \AA}$. The different atomic factors controlling the formation of the CsCl, or NaTl, type structures are compared and briefly discussed for LiPd and other LiMe compounds.

Nel corso delle ricerche sistematiche, attualmente in corso sulle leghe dei metalli nobili con gli elementi più elettropositivi, sono state prese in esame alcune leghe del litio con palladio; platino e rodio. In tali leghe si formano diverse fasi intermedie, per le quali si riferirà in seguito; vengono intanto riportati i risultati ottenuti nella preparazione del composto LiPd che appare, per certi aspetti, interessante.

La preparazione delle leghe è stata effettuata chiudendo, in argon, i due metalli in un crogiuolo di ferro saldato poi all'arco elettrico, riscaldando fin verso 1300° e raffreddando poi, molto lentamente e con frequente agitazione fino a temperatura ambiente. (La purezza dei metalli era circa 99,7% per il Li e 99,95 per il Pd).

Le leghe sono state esaminate ai raggi X col metodo delle polveri (radiazione $K_\alpha\text{Cu}$, disposizione secondo Straumanis). L'analisi chimica è stata effettuata separando il Pd come solfuro dopo dissoluzione in acqua regia, precipitandolo poi con dimetilgliossima; il litio veniva dosato come solfato. Densità sono state misurate col picnometro usando benzolo rettificato su sodio.

Nell'intorno della composizione equiatomica (circa $50 \pm 2 \text{ at. } \%$) è stata osservata la prevalente formazione di una fase cubica con $a = 2,985\text{--}2,986 \text{ \AA}$. Sul fotogramma compaiono tutte le righe di un cubico semplice ed il calcolo delle intensità concorda con l'ipotesi di una struttura tipo CsCl. La densità calcolata per PdLi (pari a 93,9% in peso di Pd) è di $7,07 \text{ gr/cm}^3$ ed è in accordo con l'andamento delle densità picnometriche.

Questa fase si aggiunge ad un certo numero di altri composti 1 : 1 del litio con diversi metalli [1], le cui caratteristiche sono raccolte nella Tabella I. Per ogni composto sono indicate le costanti, il corrispondente volume molare calcolato (V_M) e la contrazione di volume percentuale che si ha nella sintesi ($\Delta V \% = (\Sigma V_A - V_M)/\Sigma V_A$). Nell'ultima colonna sono riportati i valori dei rapporti tra i raggi (normalizzati allo stesso valore del numero di coordinazione) del litio e dell'altro metallo. Come si osserva i composti sono divisi in due gruppi aventi struttura rispettivamente tipo NaTl e CsCl. Sono caratte-

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

(**) Nella seduta del 12 novembre 1966.

TABELLA I.
Composti MeLi.

MeLi	a (Å)	V_M (cm ³)	$\Delta V\%$	r_{Li}/r_{Me}
<i>Tipo NaCl</i>				
Alli	6,373	19,49	14,6	1,08
GaLi	6,208	18,01	27,4	1,10
InLi	6,800	23,67	17,4	0,98
ZnLi	6,232	18,22	17,9	1,15
CdLi	6,701	22,65	12,9	1,03
<i>Tipo CsCl</i>				
PbLi	3,563	27,24	12,9	0,91
TlLi	3,431	24,32	19,6	0,97
HgLi	3,294	21,53	20,7	1,02
AgLi	3,169	19,17	17,3	1,07
AuLi	3,098	17,91	22,9	1,07 ₅
PdLi	2,986	16,04	26,7	1,12

ristiche per queste sostanze le forti contrazioni di volume che accompagnano la sintesi, fra le più alte osservate per composti intermetallici, indicanti legami particolarmente intensi e certamente più o meno fortemente polari. Come è da attendersi data la maggiore simmetria della struttura l'andamento delle contrazioni di volume è più regolare nella serie dei composti tipo CsCl che non in quelli tipo NaCl (per questi sono prevedibili contatti Li—Li, particolarmente in GaLi e ZnLi oppure Me—Me a seconda di quale dei due atomi ha maggiori dimensioni). Per la struttura tipo CsCl si osserva, per i composti MeLi con metalli dello stesso periodo, un incremento del $\Delta V\%$ man mano che ci si sposta indietro verso l'VIII gruppo: si osservino le sequenze formate da AgLi e PdLi e rispettivamente da PbLi, TlLi, HgLi e AuLi. Un incremento in questo senso della forza di legame è probabilmente del suo carattere polare è in accordo per esempio coll'analogo andamento della elettronegatività degli elementi Me. Questo si accorda anche con l'incremento del $\Delta V\%$ che si osserva nel passare da un periodo al successivo (AgLi—AuLi). Questa progressiva intensificazione del legame stabilizza, come è noto, sempre di più

la maggiormente simmetrica struttura tipo CsCl che, come può osservarsi nella fig. 1, diventa preferita per un sempre più ampio intervallo di valori di r_{Li}/r_{Me} . Si osserva che con questo grafico (eseguito secondo Laves [2] riportando il rapporto dei raggi in funzione del numero d'ordine del gruppo di appartenenza di Me) concorda molto bene il fatto che sia del tipo CsCl il composto PdLi.

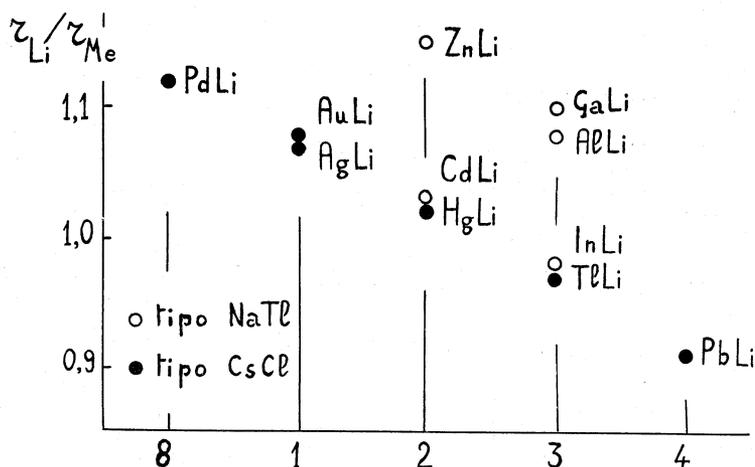


Fig. 1. - Quadro riassuntivo di composti intermetallici del litio aventi strutture tipo NaTl e CsCl.

In ascissa è riportato il numero d'ordine del gruppo di appartenenza del metallo combinato col litio.

Per quanto riguarda quest'ultimo composto può essere utile infine ricordare che il suo elevato valore del $\Delta V\%$ lo inquadra bene nel gruppo dei composti dei metalli nobili con gli elementi più elettropositivi per i quali, di solito, sono appunto caratteristiche le forti contrazione di volumi [3] e gli elevati calori di formazione [4].

Questo lavoro è stato svolto utilizzando contributi del C.N.R. (assegnazioni 03/76/4/3342 e 03/115/5/1108), che qui si ringrazia.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Constitution of binary alloys, by M. HANSEN and K. ANDERKO, and *First Supplement*, by R. ELLIOTT, McGraw Hill, New York (1958 e 1965).
- [2] Si veda *Kristallstrukturen zweikomponentiger* Phasen, von K. SCHUBERT, Springer Verlag, Berlin (1964).
- [3] R. FERRO e G. RAMBALDI, « J. less-common Metals », 2, 383 (1960).
- [4] R. FERRO e R. CAPELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », VIII, 34, 659 (1963).