
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

RICCARDO FERRO, RENZO CAPELLI, ALDO BORSESE,
GABRIELE CENTINEO

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

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 45 (1968), n.1-2, p. 54-59.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_1-2_54_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.* XIII. — *Calori di formazione delle leghe alluminio-platino* (*). Nota (**) di RICCARDO FERRO, RENZO CAPELLI, ALDO BORSESE e GABRIELE CENTINEO, presentata dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The heats of formation of the aluminium-platinum alloys have been measured with a small-furnace calorimeter. The plot of $-\Delta H$ versus the atomic composition results in a maximum (at about 25 Kcal/g.at.) for the Al_3Pt_2 and $AlPt$ compounds. The results have been obtained by preparing about 20 samples which were then checked by the methods of chemical analysis, micrographic and X-ray examination.

Sono molto scarsi in letteratura i dati disponibili relativi a proprietà termochimiche di leghe dei metalli nobili. I sistemi di leghe di tali elementi (specie tanto più quanto maggiore è il carattere elettropositivo del secondo metallo) appaiono peraltro interessanti, oltre che per le caratteristiche strutturali delle fasi intermedie, anche per la notevole stabilità di queste, i loro legami chimici particolarmente intensi ed i conseguenti elevati calori di formazione. Nel quadro di ricerche sistematiche sull'argomento, in precedenti lavori sono stati riportati i risultati ottenuti nella misura dei calori di formazione nei sistemi alluminio-oro [1] ed alluminio-palladio [2]. Nel corso di questa nota vengono riportati risultati relativi al sistema alluminio-platino.

Il sistema Al—Pt è caratterizzato dall'esistenza delle seguenti fasi [3], corrispondenti idealmente alle seguenti composizioni: $Al_{21}Pt_5$, $Al_{21}Pt_8$, Al_2Pt , Al_3Pt_2 , Al_3Pt , Al_2Pt_3 , Al_3Pt_5 , $AlPt_3$, Al_3Pt_{13} e soluz. sol. Pt. Per quanto è noto sono composti a fusione congruente Al_3Pt_2 , $AlPt$ ed $AlPt_3$, mentre per le altre fasi sono interessati numerosi equilibri peritettici.

Per quanto riguarda la misura dei calori di formazione di sostanze di questo tipo è intanto da premettere che sono necessari in generale dispositivi appositamente costruiti tenendo conto delle particolari proprietà delle leghe in esame. Si può ritenere che i vari metodi di misura adatti al caso si possano sostanzialmente ridurre a due tipi:

a) Misura, a temperatura sufficientemente elevata, del calore di soluzione, rispettivamente dei metalli puri e delle leghe, in un solvente costituito da un opportuno metallo liquido (scelto in modo da garantire, oltre ad una reazione di soluzione completa e ben definita, anche uno sviluppo di calore

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

(**) Pervenuta all'Accademia il 20 luglio 1968.

di soluzione dello stesso ordine di grandezza di quello di reazione: condizione, quest'ultima difficile ad ottenersi con altri più convenzionali solventi).

b) Misura diretta del calore di reazione facendo avvenire la reazione stessa tra i metalli nell'interno del calorimetro. A questo scopo, specie per reazioni esotermiche, in diversi casi può essere usato un calorimetro che contenga, nel suo interno, un piccolo forno elettrico che consenta di portare il campione alla temperatura di innesco della reazione.

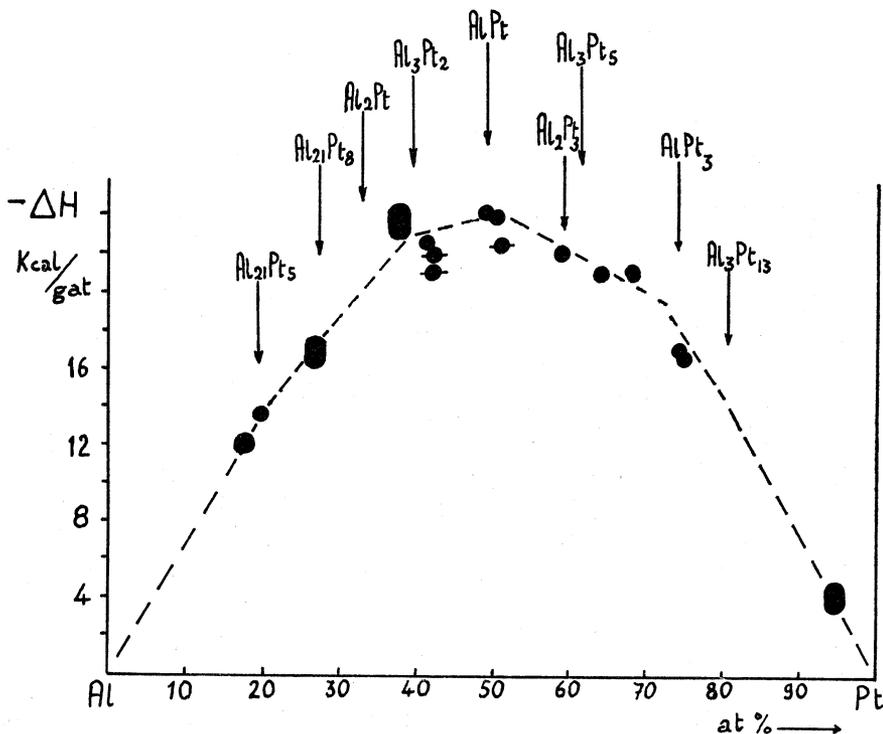


Fig. 1. — Calori di formazione delle leghe Al—Pt. In ordinate sono riportati i valori, negativi, del ΔH . Le dimensioni dei singoli segni indicano approssimativamente l'errore. I segni con un trattino orizzontale sono relativi a leghe non perfettamente in equilibrio: hanno perciò solo valore indicativo di limite. La linea tratteggiata è stata tracciata tenendo conto anche del diagramma di stato: in generale infatti le maggiori discontinuità nell'andamento dei calori di reazione corrispondono a composti a fusione congruente.

In pratica, soprattutto per il fatto che in ogni caso è necessario operare a temperature elevate, ognuno dei due metodi è soggetto a varie, se pur diverse cause di errore ed appare conveniente confrontare i risultati ottenuti con ambedue i metodi. Per questo, mentre da una parte si sta approntando un calorimetro a soluzione che consenta di lavorare almeno a 7–800° e con il quale verranno rimisurati indipendentemente i calori di soluzione delle varie leghe, si è ritenuto utile, d'altra parte, effettuare le misure col metodo diretto

su accennato, anche per le leghe Al—Pt, non ostante che in questo caso le difficoltà incontrate siano state veramente notevoli.

Il tipo di calorimetro impiegato è già stato descritto precedentemente: in sintesi il suo principio di funzionamento è il seguente: i due metalli, finemente suddivisi ed opportunamente mescolati, vengono compressi in un certo numero di pastiglie. Queste vengono introdotte nel centro del calorimetro, costituito da un blocco di alluminio, sospeso al centro di un recipiente, in cui è mantenuto un vuoto di circa 10^{-5} mm e che, a sua volta, è immerso in un ultratermostato. Nel centro del calorimetro è contenuto inoltre il fornello (circa 100 W) che viene usato per portare (per mezzo di una energia elettrica misurata) il campione alla temperatura di innesco della reazione. Il calore dissipato (calore di reazione più energia elettrica di riscaldamento) riscalda il blocco calorimetrico la cui temperatura è seguita nel tempo per mezzo di una batteria di termocoppie. La curva temperatura/tempo del blocco viene quindi confrontata con una serie di altre curve analoghe ottenute inviando (dopo che tutto è ritornato in equilibrio termico coll'ultratermostato) opportune quantità di energia elettrica.

L'unica modificazione apportata, in questo caso, al dispositivo calorimetrico, è consentita nell'aver fatto ricorso ad una disposizione differenziale, disponendo in opposizione le batterie di termocoppie di due calorimetri uguali (di cui uno solo in corso di funzionamento): questo ha consentito di ottenere un più stabile valore dello zero anche per lunghi tempi ed una migliore riproducibilità delle curve temperatura/tempo.

Come si è accennato, in questo caso particolare le proprietà generali delle leghe hanno reso particolarmente difficile l'esecuzione delle misure ed hanno costretto a scartare parecchi risultati spuri. Nella parte del diagramma, infatti, ricca in Al si ha una successione di trasformazioni peritettiche: conseguentemente può capitare che le leghe, che all'atto della reazione fondono per l'improvviso sviluppo di calore e poi si raffreddano rapidamente, non riescano a mettersi in equilibrio nell'attraversare i vari equilibri peritettici. Le leghe ricche in Pt, peraltro, caratterizzate da alti valori dei punti di fusione e relativamente bassi valori del calore di reazione, non sempre sono riuscite a fondere all'atto della reazione: questo ha consentito solo raramente di disporre di campioni utilizzabili ed effettivamente corrispondenti ad una reazione completa. Inconvenienti di altro genere si sono infine avuti per le leghe aventi composizioni prossime alla equiatomica: l'elevato calore di reazione porta infatti in questo caso ad un fortissimo aumento locale di temperatura (fin verso 2000°): questo spesso volte ha provocato schizzi di metallo fuso e, purtroppo, reazioni dello stesso coi materiali costruttivi del calorimetro.

Per i motivi suddetti, dopo la misura del calore svolto e dopo un primo esame dello stato del calorimetro e del lingotto metallico, quest'ultimo veniva sottoposto ad una serie di esami e controlli. In generale ogni lingotto veniva diviso in tre porzioni (per poter avere un migliore controllo e dell'uniformità di composizione e dello stato di equilibrio) e ciascuna porzione sottoposta ad analisi chimica, metallografica e coi raggi X.

L'*analisi chimica* è stata effettuata, dopo dissoluzione con acqua regia, determinando il Pt per via elettrolitica e l'Al ponderalmente precipitandolo con idrossichinolina.

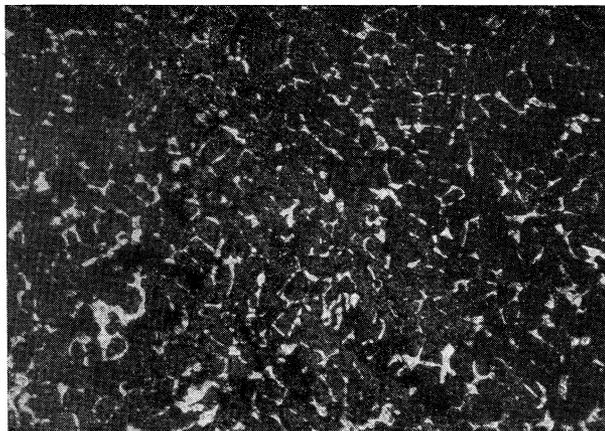


Fig. 2. - Microfotografia della lega al 41,0 at. % Pt - $100\times$ ($\text{Al}_3\text{Pt}_2 + \text{AlPt}$).

L'*esame metallografico* è stato eseguito, su superfici più grandi possibili dei diversi campioni, attaccando, dopo aver usato le consuete tecniche di politura, elettroliticamente o con acqua regia. (Nelle figg. 2-3 sono riportati alcuni esempi di tipiche micrografie).

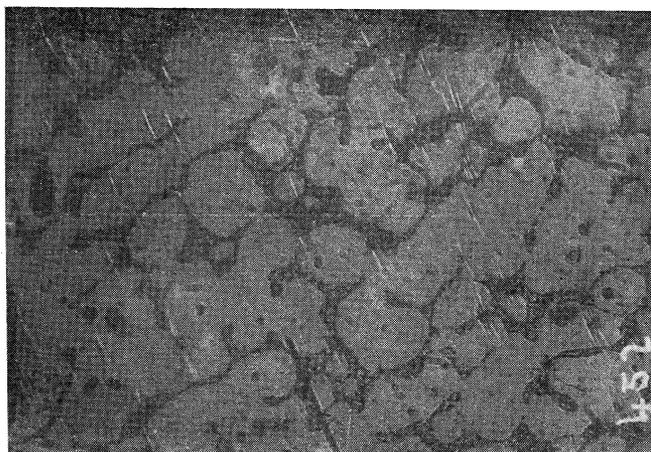


Fig. 3. - Microfotografia della lega al 50,2 at. % Pt - $200\times$ (AlPt quasi puro).

L'*esame coi raggi X* è stato eseguito con la tecnica delle polveri (radiazione K_αCu) ed i vari fotogrammi sono stati confrontati (sia visualmente che misurandoli) con quelli ottenuti da campioni standard, di composizione e struttura controllate, delle varie fasi intermedie del sistema, preparate per fusione sotto argon in forno ad induzione e quindi ricotte in modo da averle in equilibrio.

TABELLA I.
Dati termochimici sulle leghe Al—Pt.

Pt at. %	$-\Delta H$ (Kcal/g.at.) $\pm 0,5$	OSSERVAZIONI
$17,7 \pm 0,5$	$12,0 \pm 0,3$	
$19,8 \pm 0,2$	$13,7 \pm 0,4$	
$26,5 \pm 1,0$	$17,0 \pm 1,0$	
$37,4 \pm 0,2$	$24,0 \pm 1,0$	
$41,0 \pm 0,5$	$22,7 \pm 0,3$	È riportata la micrografia
~ 42	> 21	} Queste due leghe non erano in equilibrio
~ 42	> 22	
$48,7 \pm 0,3$	$24,3 \pm 0,5$	
$50,2 \pm 0,3$	$24,0 \pm 0,5$	È riportata la micrografia
$\sim 50,5$	$> 22,6$	Lega quasi (non perfett.) in equilibrio
$58,5 \pm 0,2$	$22,2 \pm 0,5$	
$63,8 \pm 0,3$	$21,0 \pm 0,5$	
$67,8 \pm 0,5$	$21,1 \pm 0,7$	
$74,0 \pm 0,5$	$17,0 \pm 0,6$	
$74,7 \pm 0,3$	$16,7 \pm 0,5$	
$94,2 \pm 0,5$	$4,4 \pm 0,5$	

I vari dati ottenuti sono riportati nella Tabella I ⁽¹⁾, in cui sono elencati tutti i campioni ottenuti in equilibrio ed in assenza di apprezzabili reazioni secondarie; sono stati aggiunti anche alcuni dati relativi a leghe non in equilibrio, in quanto possono servire come indicatori di valori limite inferiori per i calori di reazione. Le composizioni indicate sono quelle analitiche, per ciascuna è stata stimata la possibile incertezza tenendo conto dei dati analitici relativi ad Al e a Pt ottenuti per ciascun campione e degli scarti di composizione osservati tra i diversi campioni prelevati da ciascuna lega e tra questi e la composizione di partenza. Per ogni lega è riportata il valore del ΔH con l'errore valutato tenendo conto sia dell'andamento della misura calorimetrica sia dell'incertezza di composizione (e conseguentemente del valore del grammo atomo medio). Gli errori sistematici sono naturalmente più difficili da valutarsi ($\pm 0,5$ Kcal/g.at.?) ed in parte possono ricondursi soprattutto a pro-

(1) I metalli impiegati erano di purezza superiore al 99,99%.

cessi di degassaggio del campione quando reagendo giunge ad alta temperatura, a reazioni secondarie ed all'eventualità che lo stato osservato a temperatura ambiente corrisponda in realtà ad equilibri congelati da più elevate temperature.

Nella fig. 1 è riportato l'andamento dei calori di formazione in funzione della composizione; si osserva, pur nei limiti di errore descritti, la forma tipica del grafico con il massimo in corrispondenza ad Al_3Pt_2 o $AlPt$, similmente a quanto fu osservato per le leghe Al—Pd. Anche i valori del ΔH misurati, appaiono, come era prevedibile dello stesso ordine di grandezza (piuttosto alto tra le fasi intermetalliche) di quello osservato nell'altro analogo sistema.

Questo lavoro è stato eseguito usufruendo di un contratto di ricerca del Consiglio Nazionale delle Ricerche, che qui si ringrazia (contratto N. 115/786/467).

BIBLIOGRAFIA.

- [1] R. FERRO, R. CAPELLI e R. MARAZZA, « Rend. Acad. Naz. Lincei », ser. VIII, 41, 85 (1966).
- [2] R. FERRO e R. CAPELLI, « Rend. Acad. Naz. Lincei », ser. VIII, 34, 659 (1963).
- [3] R. HUCH e W. KLEMM, « Z. Anorg. Chem. », 329, 123 (1964); L. E. EDHAMMAR, « Acta Chem. Scandinavica », 20, 2683 (1966).