
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

RICCARDO FERRO, RENZO CAPELLI, STEFANO DELFINO,
GABRIELE CENTINEO

**Ricerche sulle leghe dei metalli nobili con gli
elementi più elettropositivi. XV. - Su alcuni
composti del litio con palladio e platino**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 45 (1968), n.6, p. 564-566.*
Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_6_564_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_6_564_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. XV. — Su alcuni composti del litio con palladio e platino.* Nota di RICCARDO FERRO, RENZO CAPELLI, STEFANO DELFINO e GABRIELE CENTINEO (*), presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The results obtained in the examination of the Li-Pd and Li-Pt alloy systems are reported. The crystal structure data of Li_2Pd , Li_2Pt (hex. AlB_2 type) and LiPd (cubic CsCl type) are discussed.

In diverse precedenti note di questa serie sono state studiate varie proprietà di leghe degli elementi più elettropositivi con i metalli dell'VIII gruppo (in particolare equilibri di fase, strutture cristalline, calori di formazione, etc). Si è iniziata ora l'indagine delle leghe degli elementi della famiglia del platino con i metalli alcalini: dai dati preliminari fin'ora raccolti, in analogia a quanto avviene per esempio per i corrispondenti sistemi dell'oro [1] risulta netta la differenza di comportamento tra gli alcalini pesanti ed il litio che reagisce e si combina molto più facilmente.

Del litio col platino è già noto il composto LiPt_7 [2], e sono già state effettuate alcune misure su LiPd [3].

Nel corso del presente lavoro la tecnica di preparazione delle leghe del litio che, dopo alcune prove preliminari, è stata adottata è la seguente: le quantità pesate dei due metalli venivano introdotte, sotto argon, in un recipiente cilindrico di ferro puro a pareti spesse che veniva quindi chiuso per saldatura elettrica. Il recipiente, quindi, messo in un forno a 1350°C , veniva raffreddato fin verso 900° nel corso di un'ora (l'attacco del ferro da parte della lega liquida non è apprezzabile in queste condizioni), quindi fin verso 200° nel corso di 15 giorni ed infine fino a temperatura ambiente in altri 5-6 giorni. Durante tutto il trattamento termico la lega veniva mantenuta in agitazione in modo da evitare fenomeni di sedimentazione che si manifestano altrimenti per le composizioni in cui coesistono più fasi (necessariamente di punti di fusione e densità piuttosto differenti). La lega veniva poi recuperata assottigliando progressivamente al tornio, sotto argon, le pareti del recipiente fino a scoprire il campione interno.

Le leghe, tutte estremamente ossidabili, sono piuttosto molli fin verso la composizione Li_3Me e poi, per percentuali minori di litio, progressivamente più fragili e dure.

(*) Lavoro eseguito negli Istituti di Chimica Generale delle Università di Genova e Catania.

(**) Nella seduta del 14 dicembre 1968.

Per l'analisi chimica sono stati impiegati i metodi seguenti: dissoluzione con acqua regia, separazione del Pd come solfuro e dosaggio di questo metallo con dimetilglossima (oppure nel caso del Pt separazione e dosaggio per via elettrolitica) e quindi determinazione del litio come solfato. La densità è stata misurata col picnometro usando come liquido picnometrico benzolo. Su tutte le leghe è stato effettuato l'esame coi raggi X, usando il metodo delle polveri (radiazione $K\alpha$ del rame). Sporadiche osservazioni al microscopio metallografico sono state effettuate con campioni, montati su opportuni supporti a circolazione di argon e puliti su abrasivi o secchi o sospesi in diluenti inerti ed anidri.

Nel sistema litio-palladio, accanto ad almeno altre tre fasi più ricche in litio, è stata osservata l'esistenza di Li_2Pd ed $LiPd$.

$LiPd$ è cubico tipo CsCl con $a = 2,986 \text{ \AA}$. Del litio sono conosciuti diversi composti 1 : 1 con vari metalli che si distribuiscono tra i tipi strutturali CsCl e NaTl [4] in relazione sia alla concentrazione degli elettroni di valenza che al rapporto ($R = r_{Li}/r_{Me}$) tra i raggi atomici normalizzati allo stesso valore del numero di coordinazione. Il valore critico di tale rapporto (al di sotto del quale è stabile la struttura tipo CsCl) appare per le leghe coi metalli del III gruppo $\sim 0,975$ ($LiTl$ con $R = 0,97$ è tipo CsCl mentre $LiAl$, $LiGa$ e $LiIn$ con R rispettivamente 1,10-1,08 e 0,98 sono tipo NaTl), mentre per le leghe coi metalli del II gruppo è $\sim 1,025$ ($LiHg$ con $R = 1,02$ è tipo CsCl, $LiCd$ con $R = 1,03$ e $LiZn$ con $R = 1,15$ sono tipo NaTl). Il valore critico di R appare estrapolabile ad almeno $\sim 1,075$ e $1,125$ per i metalli del I gruppo e, rispettivamente, per quelli dell'ultima colonna dell'VIII. Per $AgLi$, $LiAu$ e $LiPd$ per i quali R è rispettivamente 1,07 - 1,075 e 1,12 si trova infatti la struttura tipo CsCl.

Nell'intorno di composizione pari a Li_2Pd esiste una fase esagonale, cui possono essere assegnate le costanti $a = 4,230 \text{ \AA}$, $c = 2,738 \text{ \AA}$, $c/a = 0,647$. La struttura è probabilmente del tipo AlB_2 con 1 Pd in 0, 0, 0 e 2 Li rispettivamente in $1/3$, $2/3$, $1/2$ e $2/3$, $1/3$, $1/2$ (per quanto non sia possibile una esatta localizzazione del litio dato il suo basso fattore atomico di diffusione). La densità calcolata è, per la composizione ideale, $4,71 \text{ g/cm}^3$, sperimentalmente, per la composizione 1 : 2, è stato ottenuto un valore leggermente più elevato: $\sim 4,8$.

Nel sistema litio-platino, accanto ad almeno altri due composti più ricchi in litio, compare una fase isostrutturale alla precedente, alla quale perciò può essere assegnata la formula ideale Li_2Pt . Le costanti sono $a = 4,200 \text{ \AA}$, $c = 2,655 \text{ \AA}$, $c/a = 0,632$.

Per tutte le leghe suddette sono molto elevate le contrazioni di volume nella sintesi: circa il 27 % sia per Li_2Pd che per $LiPd$, mentre per Li_2Pt si raggiunge il 40 %. Questi valori sono comunque paragonabili a quelli che si osservano in altre leghe tra metalli a forte differenza di elettronegatività (per esempio per $LiAu$ si ha circa il 23 e per Li_2Au circa il 31 % di contrazione di volume). È probabile che, come già è stato messo in evidenza per varie leghe di questo tipo, questo sia correlabile alla sovrapposizione a quello metal-

lico di una certa percentuale di legame ionico e che, in un certo senso, gli aururi, platinuri, ecc., descritti siano perciò comparabili a sostanze come i bismuturi, antimoniuri, ecc.

Nel corso del presente lavoro si sono utilizzati finanziamenti ottenuti dal C.N.R. (contratto di ricerca 115/786/4041). Hanno collaborato alla esecuzione delle misure la dott.ssa R. Di Modica e il dott. G. Bruno, titolari rispettivamente di una borsa del C.N.R. e di una del Ministero della P. I.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. KIENAST e J. VERMA «Z. anorg. allg. Chemie» 310, 143 (1961).
- [2] W. BRONGER e W. KLEMM «Z. anorg. allg. Chemie» 319, 58 (1962).
- [3] R. FERRO «Rend. Accad. Naz. Lincei», VIII, 41, 348 (1966).
- [4] Si veda *Kristallstrukturen, zweikomponentiger Phasen*, K. Schubert, Springer Verlag, Berlin 1964.