

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

GIACOMO BRUZZONE

**Alcuni composti intermetallici  $MX_2$  formati dal Ca,  
Sr e Ba. Nota I**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 48 (1970), n.2, p. 235–241.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1970\\_8\\_48\\_2\\_235\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1970_8_48_2_235_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.** — *Alcuni composti intermetallici MX<sub>2</sub> formati dal Ca, Sr e Ba* (\*). Nota I di GIACOMO BRUZZONE, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Some intermetallic compounds of the formula MX<sub>2</sub> with M = Ca, Sr, Ba and X = I-II-III-IV group B element have been prepared and studied structurally.

The following phases crystallize in the CeCu<sub>2</sub> type of structure: CaAu<sub>2</sub>, SrAu<sub>2</sub>, BaCd<sub>2</sub>, SrHg<sub>2</sub>, BaHg<sub>2</sub>, BaIn<sub>2</sub>; while for BaAu<sub>2</sub> the AlB<sub>2</sub> type occurs.

The crystal structure of the isomorphous SrGe<sub>2</sub> and BaGe<sub>2</sub> phases shows the orthorhombic symmetry of the Pnma (D<sub>2h</sub><sup>16</sup>) space group. The SrCu<sub>2</sub> composition does not correspond to a homogenous phase.

#### INTRODUZIONE.

I composti intermetallici di formula MX<sub>2</sub> sono tra i più frequenti nei sistemi binari. Nel presente lavoro sono state preparate e studiate strutturalmente le seguenti leghe con questa composizione: SrCu<sub>2</sub>, CaAu<sub>2</sub>, SrAu<sub>2</sub>, BaAu<sub>2</sub>, BaCd<sub>2</sub>, SrHg<sub>2</sub>, BaHg<sub>2</sub>, BaIn<sub>2</sub>, SrGe<sub>2</sub>, BaGe<sub>2</sub>.

#### PARTE SPERIMENTALE.

I metalli impiegati nella preparazione dei composti erano: Au al 99,99 % di purezza, della Soc. Johnson e Matthey (G.B.); Cd e Ge al 99,999 %, della Soc. Koch-Light (G. B.); Ba al 99,6 %, Sr al 99,8 %, Ca al 99,9 % e In al 99,99 %, della Soc. Fluka (Svizzera); Cu elettrolitico al 99,99 % e Hg al 99,999 %.

Tutti i composti sono stati preparati per sintesi diretta dagli elementi. I componenti della lega venivano ridotti in limatura, mescolati, compressi e fusi in atmosfera di argon purissimo entro crogioli di materiale diverso a seconda della reattività dei componenti della lega.

L'omogeneità dei prodotti è stata controllata con esame metallografico (quando era possibile) e la loro composizione con l'analisi chimica. Campioni dei composti preparati sono stati chiusi sotto vuoto in capillari di vetro ed esaminati con i raggi X mediante il metodo delle polveri o su cristalli singoli, usando le radiazioni K alfa di ferro, rame e cromo, secondo i casi. Per il calcolo delle intensità delle riflessioni è stato utilizzato un programma prepa-

(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Genova, con l'aiuto finanziario del C.N.R.

(\*\*) Nella seduta del 14 febbraio 1970.

rato da Shiono [1] per il calcolatore elettronico 20 IBM1620 ottenendo i valori dei parametri riportati nella Tabella I che forniscono un buon accordo tra le intensità calcolate e quelle osservate, che sono state stimate visivamente. I dati relativi alle intensità per i composti studiati sono disponibili su richiesta presso questo laboratorio.

TABELLA I.

*Dati cristallografici (Å) per i composti MX<sub>2</sub> studiati.*

Comp.	Strutt. crist.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>z<sub>M</sub></i>	<i>y<sub>X</sub></i>	<i>z<sub>X</sub></i>
SrCu <sub>2</sub>	non esiste	—	—	—	—	—	—
CaAu <sub>2</sub>	tipo CeCu <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	4,600	7,085	8,055	0,55	0,05	0,17
SrAu <sub>2</sub>	tipo CeCu <sub>2</sub>	4,700	7,489	8,234	0,55	0,06	0,16
BaAu <sub>2</sub>	tipo AlB <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>	4,804	—	4,119	—	—	—
BaCd <sub>2</sub>	tipo CeCu <sub>2</sub>	5,170	8,383	8,658	0,55	0,07	0,17
SrHg <sub>2</sub>	tipo CeCu <sub>2</sub>	4,934	7,697	8,472	0,55	0,055	0,16
BaHg <sub>2</sub>	tipo CeCu <sub>2</sub>	5,102	8,063	8,700	0,55	0,06	0,16
BaIn <sub>2</sub>	tipo CeCu <sub>2</sub>	5,225	8,439	8,439	0,55	0,07	0,17
SrGe <sub>2</sub>	ortor. Pnma	8,63	6,80	11,15	—	—	—
BaGe <sub>2</sub>	ortor. Pnma	8,97	7,08	11,53	—	—	—

(1) Ortorombico - Gr. Sp.  $D_{2h}^{28}$ —Imma; N. 74:

(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2) +

4 Ce in 4 (*e*): 0, 1/4, *z*; 0, 3/4,  $\bar{z}$ ;

8 Cu in 8 (*h*): 0, *y*, *z*; 0,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$ ; 0, 1/2 + *y*,  $\bar{z}$ ; 0, 1/2 - *y*, *z*.

(2) Esagonale—Gr. Sp.  $D_{6h}^1$ —P6/*mmm*; N. 191:

1 Al in 1 (*a*): 0, 0, 0;

2 B in 2 (*d*): 1/3, 2/3, 1/2; 2/3, 1/3, 1/2.

Tra i casi esaminati soltanto nel sistema Sr—Cu la fase 1 : 2 non esiste. L'analisi micrografica e roentgenografica dei campioni preparati per riscaldamento a 1200°C e raffreddati lentamente ha mostrato l'esistenza di grani della fase SrCu<sub>5</sub> (avente struttura esagonale del tipo CaCu<sub>5</sub> [2]) dispersi nella matrice. Neppure Ca e Ba formano con il Cu la fase 1 : 2 [3].

L'esistenza dei composti CaAu<sub>2</sub>, SrAu<sub>2</sub> e BaAu<sub>2</sub> era stata riportata da differenti Autori [4] [5]. CaAu<sub>2</sub> presenta una trasformazione a 700°C, ma

le prove di tempra da 900° C non hanno permesso di ottenere la fase stabile ad alta temperatura, i fotogrammi delle polveri dei campioni temprati contenendo sempre le stesse riflessioni di quelli ricotti. SrAu<sub>2</sub> e BaAu<sub>2</sub> sono stati fusi a 1200° C e raffreddati lentamente (6 giorni) fino a 600° C. I tre composti con l'Au hanno aspetto cristallino con lucentezza metallica e sono di colore giallo (più chiaro CaAu<sub>2</sub>); sono mediamente fragili e sono alterabili all'aria. La struttura cristallina di CaAu<sub>2</sub> e SrAu<sub>2</sub> è del tipo CeCu<sub>2</sub> ortorombica (gruppo sp. D<sub>2h</sub><sup>28</sup>—Imma), mentre BaAu<sub>2</sub> è del tipo AlB<sub>2</sub> esagonale (gruppo sp. D<sub>6h</sub><sup>1</sup>—P6/m). I valori delle costanti reticolari e dei parametri atomici sono raccolti nella Tabella I.

Le fasi BaCd<sub>2</sub>, SrHg<sub>2</sub>, BaHg<sub>2</sub>, BaIn<sub>2</sub> sono state preparate per fusione sotto argon a 900° C, in crogioli di ferro saldati, e raffreddate lentissimamente fino a 300° C. I composti hanno colore grigio ferro con lucentezza metallica e sono molto fragili e alterabili all'aria. La loro struttura cristallina è del tipo CeCu<sub>2</sub> (ved. Tabella I). BaIn<sub>2</sub> era già stato indentificato nello studio del sistema Ba—In [6] come fase a fusione congruente (875° C). Dati preliminari ottenuti su cristalli singoli avevano mostrato che il composto possedeva simmetria ortorombica con una cella elementare delle seguenti dimensioni:  $a = b = 5,94 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,225 \text{ \AA}$ . Effettuando una diversa scelta degli assi cristallografici, e cioè  $a' = c = 5,225 \text{ \AA}$ ;  $b' = c' = a\sqrt{2} = 8,439 \text{ \AA}$ , le intensità delle riflessioni sui fotogrammi si accordano con quelle calcolate per una struttura tipo CeCu<sub>2</sub>. I dati strutturali finali per BaCd<sub>2</sub>, SrHg<sub>2</sub>, BaHg<sub>2</sub> e BaIn<sub>2</sub> sono raccolti nella Tabella I.

I composti SrGe<sub>2</sub> e BaGe<sub>2</sub> sono stati preparati per fusione dei due componenti in crogioli di tantalio chiusi in contenitori di ferro saldati sotto argon. La temperatura di fusione di SrGe<sub>2</sub> è intorno a 1000° C. La lega è stata raffreddata molto lentamente. Essa ha colore grigio scuro ed è molto alterabile all'aria. Da un campione che, in base all'analisi chimica, era risultato di composizione Sr<sub>1</sub>Ge<sub>1,96</sub> e che appariva praticamente omogeneo al microscopio, sono stati isolati cristalli singoli laminari ed esaminati ai raggi X. La simmetria è ortorombica e le estinzioni osservate sui fotogrammi Weissenberg ( $0\ k\ l$  presenti solo per  $k + 1 = 2n$ ;  $h\ k\ 0$  presenti solo per  $h = 2n$ ) sono caratteristiche del gruppo spaziale *Pnma*. Mediante picnometro è stata determinata la densità, ottenendo un valore  $d_{20^\circ\text{C}} = 4,69 \text{ gr/cc}$  che è in buon accordo con la presenza di otto unità di formula per cella ( $d_{\text{teor.}} = 4,72 \text{ gr/cc}$ ).

Andranov e Coll. [7], in un lavoro sul sistema Ba—Ge, hanno riportato di aver trovato una fase BaGe<sub>2</sub> avente simmetria cubica (gruppo sp. P<sub>41</sub> 32 o P<sub>43</sub> 32), ma i fotogrammi X da cristalli singoli di questa composizione mostrano chiaramente che si tratta di una fase ortorombica isomorfa con SrGe<sub>2</sub>. Le costanti reticolari di SrGe<sub>2</sub> e BaGe<sub>2</sub> sono riportate nella Tabella I. Mentre questo lavoro era in corso sono stati pubblicati i risultati ottenuti da Schäfer e Coll. [8] per le stesse fasi: essi confermano l'appartenenza della struttura di SrGe e BaGe<sub>2</sub> (isomorfe con BaSi<sub>2</sub>) al gruppo spaziale *Pnma*.

## RISULTATI.

Gli elementi X che formano le fasi intermetalliche conosciute  $MX_2$  con Ca, Sr e Ba sono quelli indicati nella Tabella II secondo la loro posizione nel sistema periodico.

Gli elementi dell'ottavo gruppo (Rh, Ir, Pd, Pt) formano composti 1 : 2 che cristallizzano tutti nel tipo cubico  $MgCu_2$ ; con gli elementi del gruppo IB (Ag e Au) e del gruppo IIB (Zn, Cd, Hg) prevale la struttura tipo  $CeCu_2$ ; con quelli del gruppo IIIB si trovano prevalentemente le strutture cristalline tipo  $AlB_2$  e  $CaIn_2$ . Per il gruppo IVB sono stabili diversi tipi di struttura:  $CaSi_2$ ,  $SrSi_2$ ,  $BaSi_2$ , che verosimilmente hanno gli atomi di metalloide legati fra loro da legami covalenti.

TABELLA II.

					C
			Mg	Al	Si
			Zn	Ga	Ge
Rh	Pd	Ag	Cd	In	
Ir	Pt	Au	Hg	Tl	

Le strutture cristalline più frequenti sono dunque quelle delle fasi di Laves  $MgCu_2$  e  $MgZn_2$  (16 composti) e i tipi  $CeCu_2$  (12 composti) e  $AlB_2$ — $CaIn_2$  (9 composti). I dati cristallografici e le varie distanze interatomiche di tutti i composti conosciuti appartenenti a questi tipi di struttura sono stati raccolti nelle Tabelle III e IV. In esse è riportata anche la contrazione percentuale di volume ottenuta dalla differenza fra i volumi atomici di 1 M e 2 X e il volume per unità di formula determinato dalla cella elementare. Si può osservare che la contrazione volumetrica per i composti dello Sr è sempre più alta di quella dei composti di Ca e Ba con lo stesso elemento X. Questo fatto appare abbastanza singolare, in quanto tutti i fattori che si ritengono responsabili della formazione dei composti intermetallici corrispondono a proprietà (come le dimensioni atomiche, il numero di elettroni di valenza, la elettronegatività) che nel caso del Ca, Sr e Ba variano con continuità dal primo al terzo o sono costanti. Solo nel caso dell'energia di coesione si ha per lo Sr un valore più basso che per il Ca e il Ba, ma una relazione tra questa e la contrazione di volume indicata non risulta facilmente comprensibile.

Considerando invece i composti  $MX_2$  formati da uno stesso alcalino terroso con i vari elementi X si osserva che la contrazione di volume aumenta con l'aumentare della differenza di elettronegatività fra M e X.

TABELLA III (1).

*Composti MX<sub>2</sub> tipo MgCu<sub>2</sub>, MgZn<sub>2</sub>, AlB<sub>2</sub>, CaIn<sub>2</sub>.*

Comp.	Strutt. tipo	<i>a</i>	<i>c</i>	Vol.	$\frac{\Delta V}{V} 100^{(2)}$	$d_{M-M}^{(3)}$	$d_{M-X}^{(3)}$	$d_{X-X}^{(3)}$
						(4)	(12/6)	(6)
CaRh <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,525	—	426,11	24,24	3,26	3,12	2,66
SrRh <sub>2</sub>		7,695	—	455,64	31,72	3,34	3,19 <sub>5</sub>	2,72
BaRh <sub>2</sub>		7,852	—	484,11	31,45	3,40	3,26	2,78
CaIr <sub>2</sub>		7,545	—	429,51	25,12	3,27	3,13	2,67
SrIr <sub>2</sub>		7,849	—	483,55	28,41	3,40	3,26	2,77
CaPd <sub>2</sub>		7,665	—	450,33	22,47	3,32	3,18	2,72
SrPd <sub>2</sub>		7,826	—	479,31	29,80	3,38	3,25	2,76
BaPd <sub>2</sub>		7,953	—	503,03	30,29	3,44	3,30	2,82
CaPt <sub>2</sub>		7,598	—	438,63	25,31	3,30	3,16 <sub>5</sub>	2,70
SrPt <sub>2</sub>		7,777	—	470,37	31,75	3,36	3,23	2,76
BaPt <sub>2</sub>		7,920	—	496,79	31,77	3,42	3,28 <sub>5</sub>	2,80
CaAl <sub>2</sub>		8,038	—	519,33	15,03	3,47	3,33	2,84
							(4)	(8/6)
CaMg <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>	6,232	10,120	340,38	5,04	3,80	3,64	3,10
SrMg <sub>2</sub>		6,439	10,494	376,79	7,96	3,93	3,76	3,21
BaMg <sub>2</sub>		6,649	10,676	408,73	4,68	4,04	3,87	3,30
CaCd <sub>2</sub>		5,993	9,654	300,27	13,12	3,65	3,49	2,98
						(4)	(12/6)	(3)
CaHg <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	4,887	3,573	73,90	20,00	3,57	3,34	2,82
CaGa <sub>2</sub>		4,323	4,323	69,96	15,08	4,32	3,30	2,50
SrGa <sub>2</sub>		4,344	4,732	77,33	18,71	4,34	3,44	2,51
BaGa <sub>2</sub>		4,432	5,063	86,13	13,85	4,43	3,60	2,56
BaAu <sub>2</sub>		4,804	4,119	82,32	13,07	4,12	3,46	2,77
						(2)	(12/6)	(3)
CaGa <sub>2</sub>	CaIn <sub>2</sub>	4,461	7,359	126,82	23,04	3,68	3,18	2,85
CaIn <sub>2</sub>		4,895	7,750	160,81	15,70	3,87	3,44	2,98
SrIn <sub>2</sub>		5,000	8,021	173,65	19,69	4,01	3,33	2,98
SrTl <sub>2</sub>		5,074	8,217	183,20	19,09	4,11	3,37	3,10
BaTl <sub>2</sub>		5,220	8,437	199,09	15,68	4,22	3,48	3,10

(1) I dati sono in Å.

$$(2) \frac{\Delta V}{V} 100 = \frac{(V_M + 2V_X) - \frac{1}{n} \cdot V_{\text{cella elem.}}}{(V_M + 2V_X)} \cdot 100; n = \text{numero di unità di formula}$$

per cella elementare.

(3) Nel caso dei composti tipo CaIn<sub>2</sub> le distanze iteratomiche  $d_{M-X}$  e  $d_{X-X}$  riportate corrispondono a valori medi per distanze differenti tra loro solo del 10%, o a valori minimi, che rappresentano sicuro contatto tra gli atomi.

Il numero in parentesi indica la coordinazione rispetto al primo atomo.

(4) Per CaHg<sub>2</sub> e BaAu<sub>2</sub> il n.c. = 2; per CaGa<sub>2</sub> il n.c. = 8; per SrGa<sub>2</sub> e BaGa<sub>2</sub> il n.c. = 6.

TABELLA IV (1).  
Composti  $MX_2$  tipo  $CeCu_2$ .

	CaAg <sub>2</sub>	SrAg <sub>2</sub>	BaAg <sub>2</sub>	CaAu <sub>2</sub>	CrAu <sub>2</sub>	CaZn <sub>2</sub>	SrZn <sub>2</sub>	SrCd <sub>2</sub>	BaCd <sub>2</sub>	SrHg <sub>2</sub>	BaHg <sub>2</sub>	BaIn <sub>2</sub>
<i>a</i> . . . . .	4,68	4,817	4,958	4,600	4,700	4,591	4,779	5,046	5,170	4,934	5,102	5,225
<i>b</i> . . . . .	7,26	7,710	8,063	7,085	7,489	7,337	7,795	8,008	8,383	7,697	8,063	8,439
<i>c</i> . . . . .	8,14	8,263	8,453	8,055	8,234	7,667	7,820	8,451	8,658	8,472	8,700	8,439
<i>z</i> <sub>M</sub> . . . . .	0,55	0,55	0,56	0,55	0,55	0,55 <sub>8</sub>	0,55 <sub>2</sub>	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
<i>y</i> <sub>X</sub> . . . . .	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,057	0,061	0,05 <sub>5</sub>	0,07	0,05 <sub>5</sub>	0,06	0,07
<i>z</i> <sub>X</sub> . . . . .	0,17	0,16	0,17	0,17	0,16	0,16 <sub>5</sub>	0,16 <sub>5</sub>	0,16 <sub>5</sub>	0,17	0,16	0,16	0,17
V . . . . .	276,57	306,88	337,92	262,52	289,80	258,25	291,31	341,49	375,24	321,74	357,62	372,11
( $\Delta V/V$ ) 100 <sup>(2)</sup> . . . . .	10,62	14,85	11,03	14,88	19,59	12,29	15,66	13,90	9,80	23,50	18,70	17,65
<i>d</i> <sub>M-M</sub> (2) . . . . .	3,72	3,94	4,16	3,63	3,83	3,76	3,98	4,09	4,28	3,94	4,12	4,30
<i>d</i> <sub>M-M</sub> (2) . . . . .	4,01	4,09	4,05	3,96	4,05	3,79	3,91	4,22	4,32	4,19	4,31	4,27
<i>d</i> <sub>M-X</sub> (2) . . . . .	3,42	3,57	3,67	3,37	3,51	3,12	3,37	3,61	3,61	3,63	3,73	3,54
<i>d</i> <sub>M-X</sub> (4) . . . . .	3,28	3,34	3,54	3,23	3,25	3,26	3,28	3,48	3,54	3,39	3,49	3,54
<i>d</i> <sub>M-X</sub> (2) . . . . .	3,26	3,33	3,33	3,10	3,33	3,29	3,28	3,43	3,61	3,39 <sub>5</sub>	3,55	3,58
<i>d</i> <sub>M-X</sub> (4) . . . . .	3,34	3,46	3,58	3,28	3,43	3,33	3,52	3,64	3,86	3,53	3,69	3,88
<i>d</i> <sub>X-X</sub> (2) . . . . .	2,68	2,82 <sub>5</sub>	2,83	2,64	2,78	2,64	2,74	2,90 <sub>5</sub>	2,94	2,90	2,99	2,95
<i>d</i> <sub>X-X</sub> (1) . . . . .	2,90	3,08	3,22	2,83	2,67	2,67	2,95	3,12	3,02	3,00	3,06	3,04
<i>d</i> <sub>X-X</sub> (1) . . . . .	2,86	2,75	2,99	2,83 <sub>5</sub>	2,83	2,83	2,75	2,92 <sub>5</sub>	3,18	2,84	2,94	3,11

(1) I dati sono in Å.

(2) Ved. Tabella III.

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] R. SHIONO, *IBM 1620 Program Library Abstracts*, Crystall. Laboratory, Univ. di Pittsburg, 13 Pa.
- [2] G. BRUZZONE, « *Rend. Acc. Naz. Lincei* », (8), 41, 90 e sgg. (1966).
- [3] M. HANSEN e K. ANDERKO, *Constitution of binary alloys*, Ed. McGraw-Hill Co., New York 1958.
- [4] W. B. PEARSON, *A handbook of lattice spacings and structure of metals and alloys*, Ed. Pergamon Press, Vol. I (1958); Vol. II (1967).
- [5] T. HEUMANN e M. FELLER-KNEPMEIER, « *Zeit. Metallk.* », 51 (7), 404 (1960).
- [6] G. BRUZZONE, « *Journ. of Less-Common Metals* », 11, 249 (1966).
- [7] V. G. ANDRANOV, K. A. GOLIAKOV, F. B. SOKOLOV, A. V. GHIRKIN e P. E. FEDOROV, « *Neorg. Mater.* », 11, 2064 (1966).
- [8] A. BETZ, H. SCHÄFER, A. WEISS e R. WULF, « *Zeit. Naturf.* », 23 b (6), 878 (1968).