
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

RICCARDO FERRO, RENZO CAPELLI, ALDO BORSESE,
STEFANO DELFINO

Misura di calori di formazione nel sistema Platino-Stagno

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 54 (1973), n.4, p. 634–636.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_54_4_634_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. — *Misura di calori di formazione nel sistema Platino-Stagno.* Nota (*) di RICCARDO FERRO, RENZO CAPELLI, ALDO BORSESE e STEFANO DELFINO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The general trend of the exothermic heat of formation of the Pt-Sn alloys has been outlined by using a "direct calorimeter". Typical values of the $\Delta H_{\text{form}}^{298^\circ\text{K}}$ are the following: Pt₃Sn — 12.0 ± 0.5 , PtSn — 14.0 ± 0.5 , Kcal/g.at.

In un precedente lavoro [1], descrivendo un nuovo tipo di calorimetro diretto, è stata messa in evidenza l'utilità di poter disporre di più metodi complementari per la misura dei calori di formazione di leghe metalliche. In particolare, confrontando tra di loro il metodo di calorimetria in soluzione di metalli fusi ed i metodi diretti si nota che il primo metodo ha il vantaggio di operare su campioni opportunamente preparati in anticipo e dei quali può essere, precedentemente alla misura, controllato lo stato di equilibrio, mentre, nella reazione di sintesi della lega condotta direttamente nel calorimetro secondo l'altra tecnica, non sempre è possibile ottenere un ben definito stato d'equilibrio. I metodi diretti, d'altra parte, appaiono preziosi quando non siano possibili soddisfacenti reazioni di soluzione in metalli fusi e la forma del diagramma di stato delle leghe in studio garantisca il raggiungimento dell'equilibrio anche durante la rapida sintesi condotta nel calorimetro. Non sono rari infine i casi in cui i due tipi di tecniche sono utilizzabili ed è perciò possibile ottenere dalla doppia misura una maggiore sicurezza sui risultati.

L'apparecchiatura per calorimetria diretta, precedentemente descritta, ha consentito di ottenere soddisfacenti risultati nello studio di leghe Pd-Sn ed è sembrato utile esaminare anche il sistema Pt-Sn, sia per un migliore controllo delle possibilità d'impiego dello strumento sia in vista dell'utilità generale di conoscere i dati termochimici delle leghe dello Sn (per le quali diverse tecniche calorimetriche sono, in linea di principio, applicabili comprese quelle a soluzione, dato che lo Sn liquido è molto spesso impiegato a tale scopo come solvente).

Il calorimetro citato è essenzialmente costituito da un piccolo forno a resistenza di tantalio, chiuso in un involucro a tenuta, ed immerso in un bagno d'olio (circondato, a sua volta, da un ultratermostato mantenuto a 25.00°C) la cui temperatura è misurata per mezzo di una batteria di termocoppie.

I metalli da esaminare (in questo caso Pt e Sn di purezza superiore a 99,9%) finamente polverizzati, mescolati nel rapporto stechiometrico desiderato e pressati in pastiglie per un peso complessivo di 7-8 grammi, vengono introdotti nel fornetto che è quindi immerso nel bagno.

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

(**) Nella seduta del 14 aprile 1973.

TABELLA I

*Calori di formazione
di leghe Pt/Sn.*

Composizione analitica at% Sn	ΔH (Kcal/g.at $\pm 0,5$) a 298 °K
13,2	— 5,4
16,2	— 7,9
26,3	— 11,5
35,9	— 13,2
46,4	— 13,8
55,7	— 13,2
56,0	— 14,0
69,4	— 12,3
(75,2)	(— 6,2) (*)
(83,0)	(— 4,9) (*)
91,0	— 1,9

(*) Questi risultati sono probabilmente leggermente bassi in valore assoluto, in quanto la reazione di sintesi non è giunta a termine in maniera assolutamente completa.

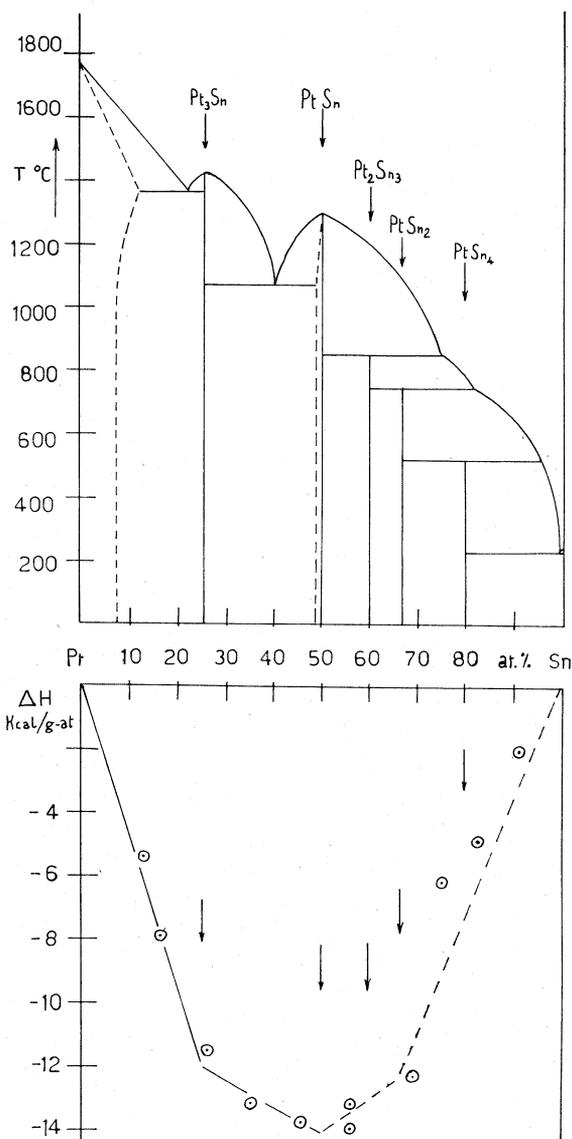


Fig. 1. — Diagramma di stato Pt/Sn e andamento, per le stesse leghe, del ΔH di formazione a 298 °K.

Dopo raggiunta l'equilibratura termica di tutta l'apparecchiatura, viene innescata la reazione di sintesi riscaldando elettricamente il fornello ed il calore totale svolto (energia elettrica dissipata più calore di reazione) viene valutato dall'elevazione di temperatura del bagno. Attraverso una successiva serie di riscaldamenti effettuati coll'esclusivo impiego di energia elettrica è ottenuta quindi la taratura del calorimetro.

Dopo ogni misura ogni lega, estratta dal calorimetro, deve naturalmente essere esaminata sia per controllarne la composizione che l'effettivo raggiungimento dello stato di equilibrio. Nel caso in esame le leghe Pt-Sn sono state analizzate sciogliendole (in recipiente munito di refrigerante a ricadere) con

acqua regia. Dopo svaporamento con H_2SO_4 ed aggiunta di $(COOH)_2$ il Pt è stato determinato elettroliticamente e, nel filtrato, lo Sn come SnO_2 . Ogni campione è stato inoltre esaminato col microscopio metallografico e coi raggi X (metodo delle polveri), tenendo conto della forma del diagramma di stato (fig. 1) [2] e dei dati strutturali relativi alle varie fasi esistenti. Sono infatti note [3] le seguenti strutture: soluzione solida (Pt, Sn) cubica tipo Cu $a = 3,924-3,930 \text{ \AA}$ (satura con circa 8 at % Sn), Pt_3Sn cubico tipo $AuCu_3$ $a = 3,993$, PtSn esagonale tipo NiAs $a = 4,111$, $c = 5,439$, Pt_2Sn_3 esagonale con struttura riferibile al tipo Ni_2In $a = 4,334$, $c = 12,960$, $PtSn_2$, cubico tipo CaF_2 $a = 6,426$, $PtSn_4$ rombico tipo $PtSn_4$ $a = 6,397$, $b = 6,426$, $c = 11,381$.

Nella Tabella I e nella stessa fig. 1 sono riportati i dati ottenuti per un gruppo di leghe per le quali è stato possibile ottenere completamente, o quasi completamente, lo stato di equilibrio e che, generalmente, si presentavano come masse fuse e compatte.

È da osservare che nella Tabella non sono state riportate tutte le leghe preparate in quanto in un certo numero di casi non è stato osservato l'effettivo raggiungimento dello stato di equilibrio: per questo leghe perciò i dati ottenuti hanno consentito di ricavare solo dei limiti inferiori per il calore di formazione. (In certo senso si può dire che il sistema Pt-Sn appare al limite delle possibilità di misura con un calorimetro diretto del tipo descritto: infatti gli alti punti di fusione ed i calori di reazione non elevatissimi che si hanno nella parte ricca in Pt non sempre consentono di ottenere una massa completamente fusa all'atto della sintesi, d'altra parte, per le leghe ricche in Sn, la successione di trasformazioni peritettiche, che il campione attraversa nel corso del raffreddamento successivo alla reazione di formazione, può condurre per esempio alla formazione di leghe trifasiche).

Nel concludere, si può mettere in evidenza che l'ordine di grandezza dei calori di formazione per questo sistema è paragonabile a quello osservato per il citato sistema Pd/Sn e dai dati ottenuti di possono interpolare per le fasi intermedie i seguenti valori del ΔH di formazione (a 298 °K): $Pt_3Sn - 12,0 \pm 0,5 \text{ Kcal/g.at}$, $PtSn - 14,0 \pm 0,5$. I seguenti valori indicativi $- 13,0$; $- 12,5$; $- 6,5$ sono assegnabili a Pt_2Sn_3 , $PtSn_2$ e rispettivamente $PtSn_4$.

Nel corso dell'esecuzione del presente lavoro sono stati utilizzati contributi assegnati dal C.N.R. (contratti 115-786 - 69.01790 e 70.00117).

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. FERRO, R. CAPELLI e A. BORSESE, « J. of Sci. Instr. », in corso di stampa.
- [2] Si veda HANSEN M. e ANDERKO K., *Constitution of binary alloys*, II ed. McGraw Hill, New York 1958.
- [3] Si veda: LANDOLT-BRNSÖTEIN, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series Group III, Vol. 6, *Structure Data of Elements and Inter-metallic Phases*, by P. ECKERLING and H. KANDLER, Springer Verlag, Berlin-New York 1971.