
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

RINALDO MARAZZA, GABRIELLA RAMBALDI, RICCARDO FERRO

**Fasi intermetalliche ternarie, a rapporto
stechiometrico 1 : 1 : 2, di struttura tipo CsCl o tipo
AlCu₂Mn**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 55 (1973), n.5, p. 518–521.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_55_5_518_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. — *Fasi intermetalliche ternarie, a rapporto stechiometrico 1 : 1 : 2, di struttura tipo CsCl o tipo AlCu₂Mn.* Nota (*) di RINALDO MARAZZA, GABRIELLA RAMBALDI e RICCARDO FERRO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Following compounds have been prepared: ZrInNi₂, HfInNi₂, TiInCu₂, HfInCu₂, ZrAlAu₂, TiAlPd₂, ZrAlPd₂, HfAlPd₂, TiInPd₂, ZrInPd₂ and HfInPd₂. They were found to be of the CsCl or of the AlCu₂Mn types. Geometrical characteristics of all known CsCl and AlCu₂Mn type ternary compounds are summarised and briefly discussed.

Nel quadro di una indagine sistematica dei composti intermetallici ternari, dopo aver studiato composti delle terre rare del tipo T.R. InNi⁶, T.R. InPd⁶ e T.R. TiPd⁷, sono state ora preparate alcune leghe risultate del tipo CsCl o del tipo AlCu₂Mn i cui dati sono riportati nella Tabella I, unitamente a quelli di tutte le altre fasi ternarie già note per questi stessi tipi.

Per la preparazione sono stati impiegati metalli di purezza non inferiore al 99.9 %. Le leghe fuse, sotto argon, in forno ad induzione sono state ricotte a 500° C per 150 ore. I vari campioni sono stati esaminati al microscopio metallografico e coi raggi X (metodo delle polveri, radiazione K_αCu).

Come si vede dal disegno della cella riportata nella fig. 1, la struttura tipo AlCu₂Mn è simile a quella CsCl (le due strutture diventano identiche e lo spigolo della cella si riduce a metà se nel generico composto ABC₂ A e B sono indistinguibili): è presumibile perciò che nella tabella la assegnazione a un tipo piuttosto che all'altro sia in qualche caso errata (specie quando i fattori atomici di diffusione di A e B sono quasi uguali). L'esame di tutti i dati della Tabella, d'altra parte, mette, in alcuni casi, in evidenza la possibilità dell'esistenza, in diverse condizioni ambientali, delle due strutture per lo stesso composto (1).

La distribuzione di tutte le fasi di questo tipo, rappresentata nella fig. 1, indica che per queste strutture la stessa limitazione nei possibili valori dei rapporti tra i raggi atomici è condizione necessaria per la loro esistenza.

Nella Tabella I sono indicati infine i valori percentuali delle contrazioni di volume che molto spesso raggiungono valori discretamente elevati (in particolare si osservino le leghe contenenti Li o Be).

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

(**) Nella seduta del 26 novembre 1973.

(1) O dell'esistenza della struttura tipo W, nel caso che la distribuzione atomica sia completamente disordinata.

TABELLA I.

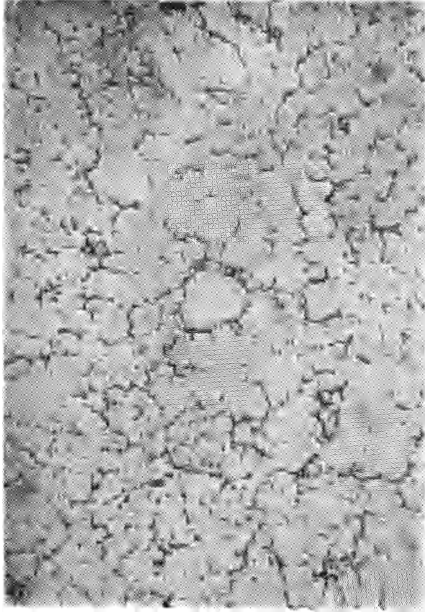
Fasi ternarie tipo AlCu₂Mn (o tipo CsCl o tipo W, se scritte fra parentesi), disposte secondo l'ordine del sistema periodico.
 (Il numero eventualmente scritto dopo la formula indica il riferimento bibliografico, se manca il riferimento è il Landolt [1]. Un asterisco indica i composti preparati nel corso di questo lavoro).

	ABC ₂	a(Å)	ΔV%		ABC ₂	a(Å)	τ _A /τ _C τ _B /τ _C		ΔV%
			(C.N. = 8)	(C.N. = 8)			(C.N. = 8)	(C.N. = 8)	
1	TiGaFe ₂	5,854	17,5	1,10	2	VGaFe ₂	5,777	1,07	15,5
3	TiSnFe ₂	6,064	17,7	1,15	4	VSnFe ₂ [5]	—	1,07	—
5	TiAlCo ₂	5,847	11,1	1,14	6	ZrAlCo ₂	6,081	1,28	9,2
7	HfAlCo ₂	6,009	11,0	1,14	8	NbAlCo ₂	5,946	1,17	7,7
9	TaAlCo ₂	5,927	8,2	1,14	10	MnAlCo ₂	5,756	1,04	6,8
11	TiGaCo ₂	5,848	15,5	1,11	12	VGaCo ₂	5,782	1,08	12,8
13	NbGaCo ₂	5,954	11,9	1,11	14	TaGaCo ₂	5,923	1,16	12,9
15	MnGaCo ₂	5,777	11	1,11	16	BeSiCo ₂	5,37	0,90	22
17	VSiCo ₂	5,659	10,9	1,07	18	MnSiCo ₂	5,670	1,04	15,5
19	BeGeCo ₂	5,46	23	1,11	20	MnGeCo ₂	5,73	1,04	17,4
21	ZnGeCo ₂	5,74	21	1,11	22	TiSnCo ₂	6,06	1,15	16,5
23	ZrSnCo ₂ [4]	6,233	16,6	1,26	24	HfSnCo ₂	6,201	1,26	16,1
25	VSnCo ₂	5,994	14,4	1,26	26	NbSnCo ₂ [4]	6,146	1,17	13,1
27	MnSnCo ₂	5,989	12,3	1,26	28	ScAlNi ₂ (1000°) [2]	6,02	1,29	20
29	TiAlNi ₂	5,87	10	1,15	29a	(TiAlNi ₂)	2,916	1,16	12,5
30	ZrAlNi ₂	6,10	8	1,15	30a	(ZrAlNi ₂)	3,016	1,29	11,9
31	HfAlNi ₂	6,081	8,0	1,15	32	VAlNi ₂	—	1,09	—
33	NbAlNi ₂	5,974	6,0	1,15	34	TaAlNi ₂	5,949	1,17	7,1
35	TiGaNi ₂	5,88	14	1,12	36	HfGaNi ₂	5,945	1,27	18,0
37	VGaNi ₂	5,806	11,6	1,12	38	NbGaNi ₂	5,958	1,18	11,6
39	TaGaNi ₂	5,933	12,4	1,12	40	MnGaNi ₂	5,83-5,86	1,03	7
41	MgInNi ₂	6,167	14	1,26	42	TiInNi ₂	6,099	1,16	13,5
42a	(TiInNi ₂)	3,026	15,5	1,26	43	(ZrInNi ₂) (*)	3,143	1,29	13,0
43a	ZrInNi ₂ (*)	6,287	13,0	1,26	44	(HfInNi ₂) (*)	3,127	1,27	14,0
45	MnInNi ₂	6,051	8,0	1,26	46	BeSiNi ₂	5,43	0,91	20
47	MnGeNi ₂	5,701	18,6	1,11	48	MgSnNi ₂	6,109	1,29	21,0
49	TiSnNi ₂	6,09-6,10	15	1,27	49a	(TiSnNi ₂)	2,956	1,16	22,2

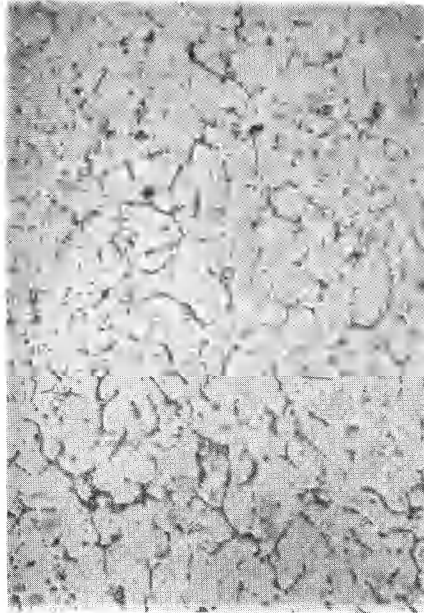
Segue: TABELLA I.

	ABC ₂	a(Å)	τ_A/τ_C		$\Delta V\%$	τ_B/τ_C		a(Å)	τ_A/τ_C		$\Delta V\%$	ABC ₂	a(Å)	τ_B/τ_C		$\Delta V\%$
			(C.N. = 8)	(C.N. = 8)		(C.N. = 8)	(C.N. = 8)									
50	ZrSnNi ₂ [4]	6,27	1,29	1,27	15	1,27	1,27	6,237	1,27	1,27	15,0	HfSnNi ₂ [4]	6,237	1,27	1,27	15,0
52	VSnNi ₂	6,035	1,09	1,27	13,0	1,27	1,27	6,162	1,18	1,27	12,0	NbSnNi ₂ [4]	6,162	1,18	1,27	12,0
54	MnSnNi ₂	6,050	1,05	1,27	9,9	1,27	1,27	6,06	1,29	1,30	26	MgSbNi ₂	6,06	1,29	1,30	26
56	MnSbNi ₂	6,013	1,03	1,30	15,6	1,30	1,12	2,93	1,07	1,12	9,3	(ZnAlCu ₂)	2,93	1,12	1,12	9,3
58	TiAlCu ₂	6,01	1,14	1,12	6	1,12	1,12	2,936	1,14	1,12	12,4	(TiAlCu ₂)	2,936	1,14	1,12	12,4
59	ZrAlCu ₂	6,215	1,26	1,12	5,3	1,12	1,12	3,106	1,26	1,12	6,2	(ZrAlCu ₂)	3,106	1,26	1,12	6,2
60	HfAlCu ₂	6,172	1,14	1,12	7,0	1,12	1,12	5,949	1,02	1,12	—	(ZrAlCu ₂)	5,949	1,02	1,12	—
62	TiInCu ₂	6,222	1,14	1,23	10,5	1,23	1,23	3,111	1,14	1,23	10,5	(TiInCu ₂) (*)	3,111	1,14	1,23	10,5
62b	(TiInCu ₂)	3,016	1,14	1,23	18,4	1,23	1,23	6,37	1,26	1,23	11	ZrInCu ₂	6,37	1,26	1,23	11
64	(HfInCu ₂) (*)	3,159	1,24	1,23	12,6	1,23	1,23	6,20	1,02	1,23	4	MnInCu ₂	6,20	1,02	1,23	4
66	LiSiCu ₂	5,770	1,23	1,05	26,0	1,05	1,05	5,892	1,23	1,09	24,5	LiGeCu ₂	5,892	1,23	1,09	24,5
68	(TiSnCu ₂)	2,956	1,14	1,24	24,1	1,24	1,24	6,173	1,02	1,24	6,0	MnSnCu ₂	6,173	1,02	1,24	6,0
70	MnSbCu ₂	6,097	1,02	1,26	14,0	1,26	1,26	3,206	1,01	0,99	3,6	(TiAlAg ₂)	3,206	1,01	0,99	3,6
72	(ZrAlAu ₂) (*)	3,281	1,11	0,99	4,3	0,99	0,99	6,563	1,11	0,99	4,3	ZrAlAu ₂ (*)	6,563	1,11	0,99	4,3
73	MnAlAu ₂	6,358	0,91	0,99	—	0,99	0,99	3,107	1,06	1,04	6,5	(TiAlPd ₂) (*)	3,107	1,06	1,04	6,5
74a	TiAlPd ₂ (*)	6,214	1,06	1,04	6,5	1,04	1,04	6,394	1,17	1,04	6,0	ZrAlPd ₂ (*)	6,394	1,17	1,04	6,0
76	HfAlPd ₂ (*)	6,367	1,16	1,04	5,9	1,04	1,04	3,217	1,06	1,15	8,8	(TiInPd ₂) (*)	3,217	1,06	1,15	8,8
78	(ZrInPd ₂) (*)	3,277	1,17	1,15	11,0	1,15	1,15	6,555	1,17	1,15	11,0	ZrInPd ₂ (*)	6,555	1,17	1,15	11,0
79	(HfInPd ₂) (*)	3,266	1,16	1,15	11,0	1,15	1,15	6,373	0,96	1,15	4,5	MnInPd ₂	6,373	0,96	1,15	4,5
81	MnGePd ₂ [3]	6,182	0,96	1,01	8,5	1,01	1,01	6,38	0,96	1,16	6	MnSnPd ₂	6,38	0,96	1,16	6
82a	MnSnPd ₂ [3]	6,383	0,96	1,16	6,0	1,16	1,16	6,38	0,96	1,18	10	MnSbPd ₂	6,38	0,96	1,18	10

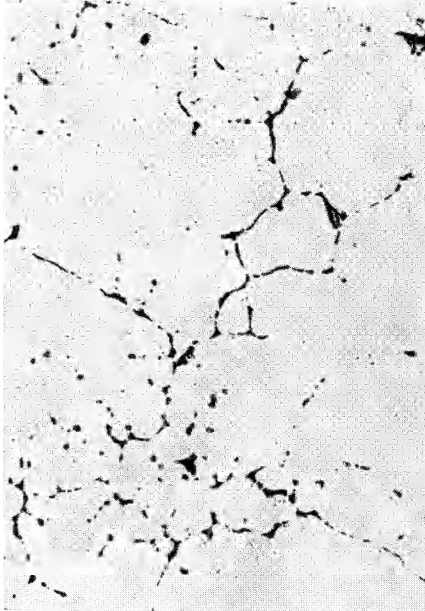
(*) Il calcolo delle intensità permette di assegnare alla struttura tipo AlCu₂Mn le fasi ZrAlPd₂ e HfAlPd₂. La struttura tipo CsCl appare la più corretta per HfInNi₂, TiInCu₂, HfInCu₂, TiInPd₂ e HfInPd₂. Per i composti ZrInNi₂, ZrAlAu₂, TiAlPd₂ e ZrInPd₂ è impossibile distinguere tra le due strutture: sono perciò indicate le due alternative.



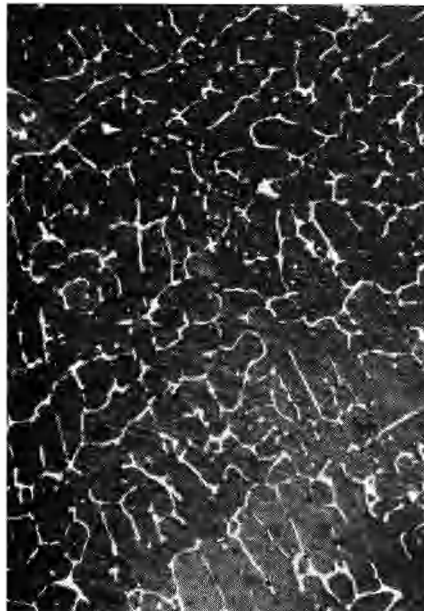
Microfotografia n. 3. - $TiAlPd_2$ - Politura elettrolitica,
attacco: $HF + HNO_3$ + glicerina ($\times 200$).



Microfotografia n. 4. - $HfAlPd_2$ - Attacco:
 $HF + HNO_3 + H_2O$ ($\times 200$).



Microfotografia n. 1. - $ZrInNi_2$ - Attacco:
 $HF + HNO_3 + glicerina$ ($\times 200$).



Microfotografia n. 2. - $HfInCu_2$ - Attacco:
 $HF + HNO_3 + H_2O$ ($\times 200$).

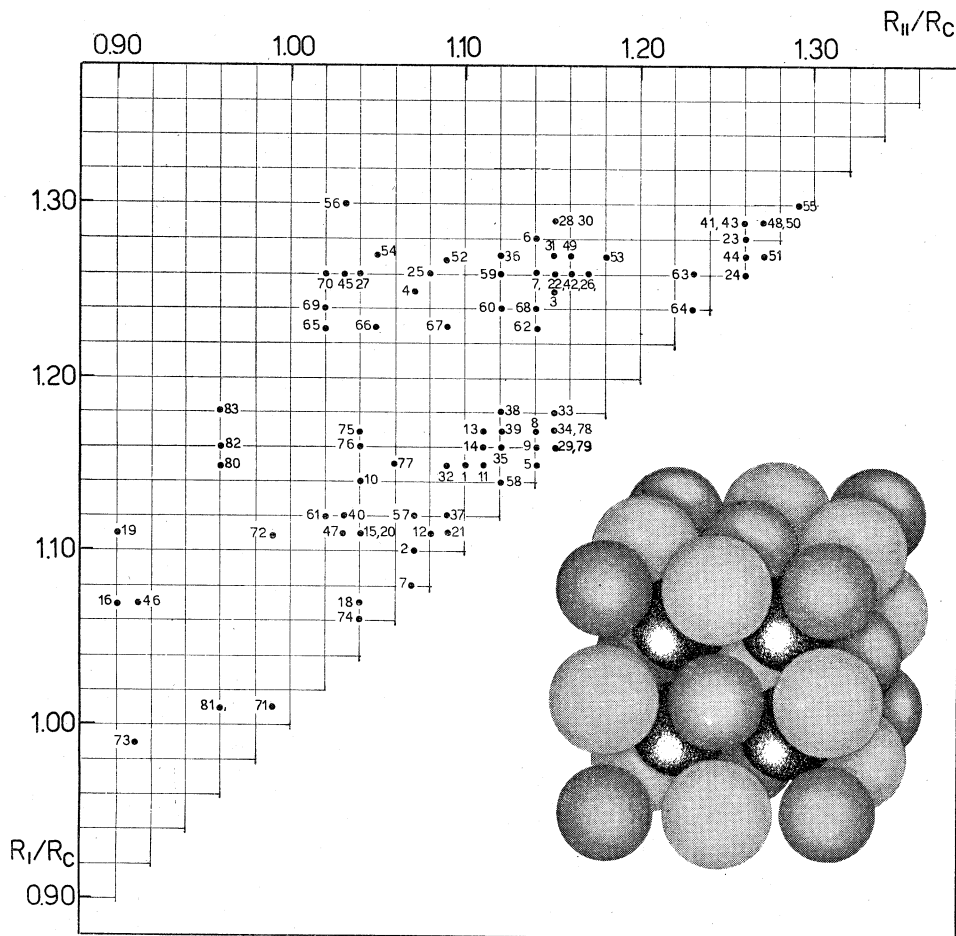


Fig. 1. - Le diverse fasi ternarie tipo CsCl o AlCu_2Mn finora conosciute (i numeri corrispondono alla Tabella I) sono riportate in funzione dei rapporti tra i raggi atomici (a coordinazione 8). Per la fase ABC_2 è riportato in ordinata il maggiore tra i rapporti r_A/r_C e r_B/r_C , in ascissa quello minore. Nella parte destra della figura è schematizzata la cella elementare della struttura AlCu_2Mn (le sfere più scure indicano l'atomo C).

Nel corso del presente lavoro è stato utilizzato un contributo finanziario ottenuto dal C.N.R.

BIBLIOGRAFIA

- [1] LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie Gruppe III*. P. ECKERLIN e H. KANDLER, « Band », 6, *Strukturdaten der Elemente und intermetallischen Phasen*, Springer Verlag, Berlin 1971.
- [2] J. A. GOEBEL e S. ROSEN, « J. less-Comm. Metals », 16, 441 (1968).
- [3] M. G. NATERA, M. R. MURTHY, R. J. BEGUM e N. S. SATYA MURTHY, « Phys. Stat. Sol. » (a) 3, 959 (1970).
- [4] W. JEITSCHKO, « Metall. Trans. », 1, 3159 (1970).
- [5] Y. FUJITA, K. ENDO, M. TERADA e R. KIMURA, « J. Phys. Chem. Solids », 33, 1443 (1972).
- [6] R. FERRO, R. MARAZZA e G. RAMBALDI, « Z. Metallkunde », 65, 37 (1974).
- [7] R. FERRO, R. MARAZZA e G. RAMBALDI, « Z. Metallkunde », 65, 40 (1974).