

239. Etude par analyse thermique différentielle des transformations ordre-désordre dans des alliages or-cuivre riches en or

par H. Lüthy, C. Isler et P. Tissot

Laboratoire de Chimie et Electrochimie Appliquées de l'Université de Genève

(31 VII 71)

Summary. By differential thermal analysis of some Au-Cu alloys the order-disorder transformation AuCu I–AuCu II of the compound AuCu is shown to be a first order transformation accompanied by a variation of enthalpy. This method has also allowed to detect a certain order in alloys with more than 75 at-% Au.

1. Introduction. – Notre but était de tenter de mettre en évidence par analyse thermique différentielle (ATD.) les transformations ordre-désordre du système or-cuivre à teneur en or supérieure à 50 at-%, dans le cadre d'une étude sur les alliages dentaires à base d'or. Les résultats obtenus nous ont incités à examiner par la même méthode l'alliage de composition AuCu.

Les alliages plus riches en Au que Au₃Cu n'ont été étudiés, à notre connaissance, que par *Batterman* [1] qui a trouvé une superstructure chez Au₃Cu mais non chez les alliages plus riches en Au.

Les alliages Au-Cu ne semblent guère avoir été étudiés par ATD., si ce n'est indirectement par *Gantois et al.* [2] dans le cas de l'alliage ternaire Au_{0,5} Cu_{0,46} Ni_{0,04}.

2. Partie expérimentale. – 2.1. *Préparation des échantillons:* Par fusion, sous argon, des deux métaux (Au: 99,999%; Cu: 99,99%) dans un creuset cylindrique en graphite chauffé par haute fréquence. Les alliages sont homogénéisés à 50° au-dessus de la température de cristallisation par agitation fréquente, pendant 30 min, puis laissés se refroidir à la vitesse de 0,6 deg. min⁻¹, soit sous vide, soit sous argon; finalement on donne aux échantillons la forme désirée (fig. 1), par tournage et perçage.

2.2. *Analyse pondérale:* Les tournures obtenues lors de la mise en forme sont analysées par comptage de la radiation γ du ⁶⁶Cu (période: 5,10 min; énergie du rayonnement: 1,039 Mev) formé par 30 min d'irradiation aux neutrons thermiques sous un flux de 10⁹ n cm⁻² s⁻¹. La précision absolue est de $\pm 0,2\%$. L'or est obtenu par différence.

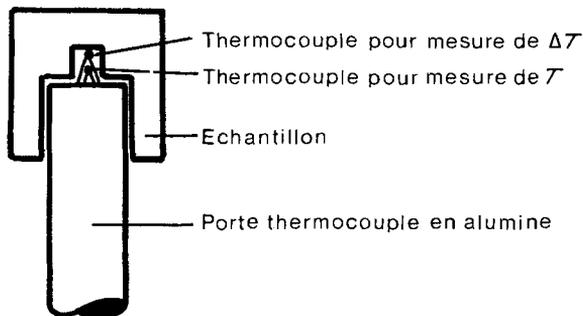


Fig. 1. Forme et disposition de l'échantillon

2.3. *Analyse thermique différentielle*: L'appareillage utilisé, qui a été mis partiellement au point dans notre laboratoire, comprend: a) une tête de mesure permettant l'analyse d'un échantillon. Ce dernier est disposé directement sur la soudure chaude d'un couple thermoélectrique chromel-alumel de 0,3 mm de diamètre maintenu dans une gaine capillaire d'alumine de 2,5 mm de diamètre. Un deuxième couple est utilisé pour la substance de référence. La tête de mesure est disposé dans un bloc cylindrique d'aluminium de 6 cm de diamètre, assurant une température uniforme. – b) Un four à résistance de *Kanthal* à enroulement non inductif. – c) Un dispositif potentiométrique automatique de mesure et d'enregistrement de la température de la référence et du ΔT , de marque *Linseis*.

Conditions de travail: vitesse de chauffage: 8° min^{-1} (sauf pour l'échantillon n° 1: 3° min^{-1}); atmosphère: air; référence: Au 99,999%; poids des échantillons et de la référence: 1 g environ; précision de mesure de la température $\pm 5^\circ$.

3. Résultats et conclusions. – Tous les alliages étudiés donnent au chauffage un pic endothermique correspondant à une transformation ordre-désordre et indiquant un phénomène du premier ordre, c'est-à-dire mettant en jeu une variation d'enthalpie. La grandeur de cette variation est proportionnelle à la surface du pic obtenu par ATD. Cette surface diminue lorsque la teneur en or augmente (voir tableau). La limite de sensibilité de la méthode est atteinte pour l'échantillon No 7. Cependant la présence d'un pic pour tous les alliages étudiés indique qu'il subsiste un certain ordre même lorsque la teneur en or est supérieure à 75 at-% (Au_3Cu). Cet ordre disparaît par une réaction de 1er ordre, la température indiquée représentant une valeur intermédiaire entre le début et la fin de la réaction.

Tableau des résultats

No échantillon	at-% Au	T trans. ($^\circ\text{C}$) (T_c)	Surface pic/ g d'alliage (unité arbitraire)
1	50 (AuCu)	I-II 389	180
		II-D 412	400
2	64	254	–
3	75 (Au_3Cu)	207	–
4	78,5	195	130
5	81,3	190	55
6	86,7	163	12,5
7	91,5	148	<5

Ces résultats infirment ceux de *Batterman* [1] qui par examen aux rayons X n'a pas pu mettre en évidence une transformation pour les alliages plus riches en or que Au_3Cu , même après traitement thermique prolongé.

Les températures de transformation T_c des échantillons 1 à 3 sont en bon accord avec celles données dans le diagramme Au-Cu, d'après *Hansen* [3] (fig. 2a). Quant aux alliages plus riches en or (échantillons 4 à 7), aucune valeur n'a été publiée à notre connaissance. Cependant, nous constatons (fig. 2b) que nos valeurs s'alignent avec celles qu'on obtient par extrapolation des valeurs données par *Batterman* pour des alliages moins riches en or. La température T_c comme ΔH de transformation diminue avec l'augmentation du titre en or.

L'alliage AuCu (échantillon No 1) présente deux transformations successives ordre-désordre. La phase ordonné I se transforme en phase ordonnée II avant de

donner une phase désordonnée D. Le thermogramme de la fig. 3a montre deux pics à 389 et 412°C, tous deux caractéristiques d'une transformation de 1er ordre. Ce résultat est en accord avec les travaux de *Pianelli* [4] et avec le diagramme à deux

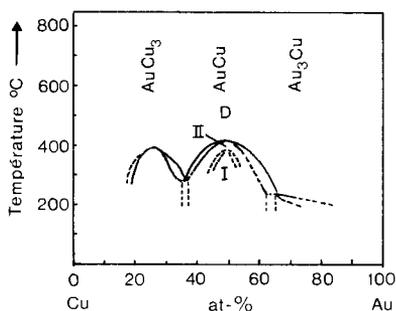


Fig. 2a. Diagramme Au-Cu d'après Hansen [3]

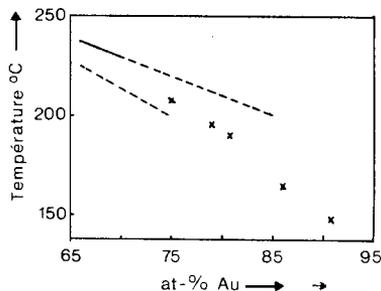


Fig. 2b. Même diagramme agrandi vers les fortes teneurs en Au (x nos valeurs)

lignes généralement admis [3]. La chaleur latente de transformation de AuCu II en AuCu D a été déterminée par plusieurs auteurs; par contre la chaleur latente de la transformation de AuCu I en AuCu II ne l'a jamais été à notre connaissance, et certains auteurs [5] considèrent même que cette réaction est du 2e ordre. Le pic

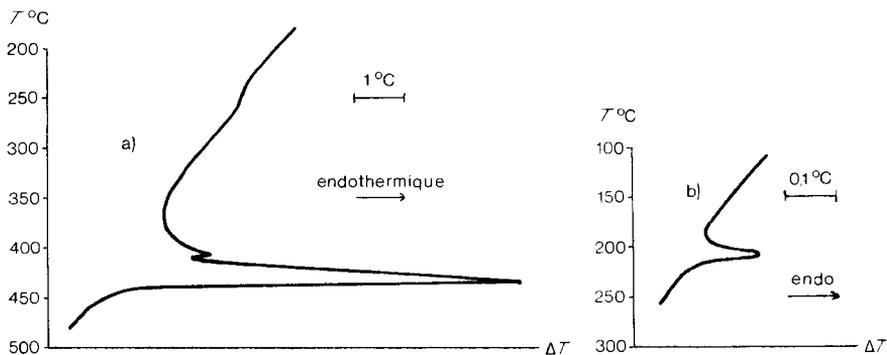


Fig. 3. Courbes obtenues par ATD. d'alliages Au-Cu
a) échantillon n° 1; b) échantillon n° 5

obtenu par ATD. semble contredire cette interprétation. La chaleur latente de transformation de AuCu I en AuCu II est difficile à évaluer, car comme *Gantois* [2] l'a déjà fait remarquer, la courbe obtenue représente la somme de tous les effets thermiques, et en particulier la variation de degré d'ordre vient se superposer à la transformation biphasée.

Sur la figure 3a, se rapportant à l'alliage AuCu, on observe vers 250°C une déviation de la ligne de base. Ce phénomène reproductible semble correspondre au début de la variation de la chaleur spécifique de AuCu. En effet, *Orr* [5] a montré que vers 250°, la chaleur spécifique de AuCu, constante depuis la température ordinaire,

commence à augmenter pour atteindre un maximum entre 380° et 410° et pour diminuer à nouveau aux températures plus élevées.

Pour tenter d'apprécier l'ordre de grandeur des variations d'enthalpie des échantillons à forte teneur en Au, nous avons calculé le rapport surface du pic par g d'alliage. En prenant comme référence le pic de la transformation AuCu II → D et en admettant que sa surface équivaut à 390 cal at g⁻¹ (chaleur latente donnée par Orr [5]), on voit par exemple, que la surface du pic de l'échantillon No 6 est environ 32 fois plus petite, ce qui correspond à une enthalpie de transformation d'environ 12 cal at g⁻¹.

Nous attribuons cette grande sensibilité de l'ATD. au fait que, dans notre dispositif, l'échantillon est directement en contact avec le thermocouple (cf. figure 1).

Nous remercions le Département de Chimie Analytique et Minérale de l'Université de Genève qui a effectué les analyses par activation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. W. Batterman, J. appl. Physics [5] 28, 556 (1957).
- [2] M. Gantois, A. Pianelli & R. Faivre, C.r. hebdom. Séances Acad. Sci. 260, 3463 (1965).
- [3] M. Hansen & K. Anderko, «Constitution of Binary Alloys», p. 198, McGraw Hill, New York 1958.
- [4] A. Pianelli & R. Faivre, C.r. hebdom. Séances Acad. Sci. 245, 1537 (1957).
- [5] R. L. Orr, J. Luciat-Labry & R. Hullgren, Acta metallurg. 8, 431 (1960).

240. Zur Konfiguration von zwei isomeren *rac.*-Cassansäure-Derivaten

3. Mitteilung über Cassain-Analoga [1]

von H. Hauth und D. Stauffacher¹⁾

Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien, SANDOZ AG, Basel

(14. VIII. 71)

Summary. Catalytic hydrogenation of cassenic and isocassenic acid derivatives (**1** resp. **2**) led to a mixture of the two isomers **3** and **4**, which could be separated. The structures of these isomers were confirmed.

Im Rahmen unserer Versuche zur Synthese biologisch aktiver Verbindungen vom Typ der *Erythrophleum*-Alkaloide berichteten wir in vorangegangenen Mitteilungen über die Synthese einiger Grundkörper [2] und deren Konfiguration [1]. Portius & Repke [3] hatten auf Grund ihrer Untersuchungen angenommen, dass die cardiotone Wirkung der *Erythrophleum*-Alkaloide mit der α, β -ungesättigten Carbonyl-Gruppe verbunden ist. Um dies mit unseren Modellverbindungen zu überprüfen, benötigten wir Dihydro-Derivate. Als Ausgangsmaterial wählten wir dafür die beiden stereoisomeren Ketoester **1** und **2** [1] [2]. Die Hydrierung ihrer semicyclischen, konjugierten Doppelbindung mit Pd-Katalysator in Äthanol führte laut Gas-Chromatogramm zum Epimerengemisch **3/4** im Verhältnis von ca. 1:1, einem Verhältnis, das sich auch bei Zusatz von tert. Aminen (Triäthylamin, Diisopropyl-äthylamin) oder durch Hydrie-

¹⁾ Jetzige Adresse: Alusuisse-Forschungsinstitut, Neuhausen am Rheinfl.