
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIACOMO BRUZZONE, ASSUNTA FERRO RUGGIERO

**Struttura di alcuni composti intermetallici
dell'ittrio. - II. Composti con Al, Ga, In, Tl, Pb,
Sn. Nota II**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 33 (1962), n.6, p.
465-471.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_33_6_465_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. — *Struttura di alcuni composti intermetallici dell'ittrio.* — II. *Composti con Al, Ga, In, Tl, Pb, Sn* (*). Nota II di GIACOMO BRUZZONE e ASSUNTA FERRO RUGGIERO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

Nel quadro della ricerca intrapresa sono stati studiati altri composti intermetallici dell'ittrio, seguendo il metodo di preparazione descritto nella precedente Nota.

COMPOSTI CON Al. — Il sistema Y—Al è stato oggetto di ricerche da parte di diversi Autori, tuttavia esso non appare ancora sicuramente stabilito. La composizione della fase più ricca in alluminio appare dubbia: secondo Lundin [1] corrisponderebbe infatti alla formula YAl_3 e secondo gli Autori russi Savitskii, Terekova e Tsikalov [2] a Y_2Al_5 .

È stato preparato il composto YAl_2 , che ha struttura tipo Cu_2Mg e per il quale si è ottenuto un valore di α_0 in ottimo accordo col valore riportato dalla letteratura [3], ed è stata esaminata più dettagliatamente la questione della formula del composto finale del sistema, fra YAl_2 e Al. Sono state esaminate con i raggi X e micrograficamente varie leghe preparate nell'intervallo YAl_2 — YAl_4 ottenendo il seguente risultato. Esiste una unica fase intermedia, che non forma soluzioni solide e la sua composizione corrisponde alla formula YAl_3 . Questo composto, cristallizzando facilmente, ha fornito dei buoni cristalli unici che all'esame roentgenografico hanno mostrato una simmetria romboedrica con una cella elementare molto grande. La determinazione della sua struttura sarà oggetto di un successivo lavoro.

COMPOSTI CON Ga, In, Tl, Pb, Sn. — Il composto YGa_2 è stato ottenuto per fusione a $1400^\circ C$.

Con il tallio l'ittrio forma una fase di composizione 1 : 1 la cui temperatura di fusione dovrebbe ritenersi intorno a $1200^\circ C$. Non è stato possibile individuare anche per l'indio l'esistenza di una fase omologa, mentre è stato ottenuto il composto YIn_3 per riscaldamento a $1300^\circ C$. Alla stessa temperatura sono stati ottenuti fusi i composti YTl_3 e YPb_3 . Sono stati preparati anche campioni di composizione 1 : 3 con lo stagno, ma non è stata riscontrata la formazione di una fase omogenea.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica-Fisica dell'Università di Genova, con il contributo finanziario del C.N.R.

(**) Nella seduta del 17 novembre 1962.

RISULTATI. - Mentre YAl_3 presenta una struttura nuova a simmetria romboedrica, tutti gli altri composti esaminati sono isomorfi con gli omologhi delle Terre Rare.

Nella Tabella I sono raccolti i dati trovati per le costanti reticolari.

TABELLA I.

Valori ottenuti per i composti studiati

Composto	Struttura	a_0 (Å)	c_0 (Å)
YAl_2	cub. tipo $MgCu_2$	7,860	—
YAl_3	romboedr.	6,195	21,17
YGa_2	esag. tipo AlB_2 , C 32	4,211	4,112
YIn_3	cub. tipo $AuCu_3$, L 12	4,594	—
YTi	cub. tipo $CsCl$, B 2	3,751	—
YTi_3	cub. tipo $AuCu_3$, L 12	4,680	—
YPb_3	cub. tipo $AuCu_3$, L 12	4,823	—
YSn_3	non omog.	—	—

DISCUSSIONE. - La maggior parte dei composti dell'ittrio studiati in questa e nella precedente Nota è isomorfa con quelli analoghi delle Terre Rare. Un comportamento differente è presentato invece dai composti YCu , YAl_3 e YHg_4 . I composti MCu delle Terre Rare dal La al Sm hanno infatti una struttura complessa, mentre per l'ittrio si trova una struttura semplice (tipo $CsCl$). Questa differenza di comportamento è chiaramente legata al fattore dimensionale, giacché anche per $GdCu$ e $ErCu$ risulta una struttura tipo $CsCl$ [4].

Per il composto con l'alluminio gli effetti del fattore dimensionale sono anche più evidenti. La fase più ricca in alluminio per le prime Terre Rare corrisponde alla formula MAl_4 , che si ritrova anche per gli alcalino-terrosi (Ca, Sr, Ba), mentre per Sm e Gd esiste il composto MAl_3 (con struttura esagonale tipo $MgCd_3$). La stabilità della struttura dei composti MAl_4 è legata quindi a un raggio atomico relativamente grande per il metallo M ($R_M > R_{Sm} \cong 1,80 \text{ Å}$). Il fatto che l'ittrio formi, come Sm e Gd, una fase di composizione 1:3, ma con struttura ancora diversa, potrebbe dipendere dalla ulteriore diminuzione delle dimensioni atomiche del metallo M.

Con il mercurio non è stato possibile ottenere il composto YHg_4 , che invece esiste per le Terre Rare dal La al Sm e ha struttura cubica.

Per i composti a struttura semplice tipo $CsCl$ e $AuCu_3$ è possibile esaminare più dettagliatamente l'influenza delle dimensioni delle due specie ato-

niche confrontando i dati ottenuti per i composti dell'ittrio con quelli isomorfi delle T.R. [5].

TABELLA II.

Composti MX cubici tipo CsCl.

Composti	Cost. ret. (Å)	D_{M-X}	Composti	Cost. ret. (Å)	D_{M-X}
LaZn	3,760	3,256	SmHg	3,744	3,242
CeZn	3,704	3,208	GdHg	3,719	3,211
PrZn	3,678	3,185	YHg	3,682	3,188
NdZn	3,657	3,167			
SmZn	3,622	3,137	LaCd	3,905	3,382
GdZn	3,600	3,118	CeCd	3,865	3,347
YZn	3,578	3,096	PrCd	3,830	3,317
			NdCd	3,810	3,300
LaAg	3,804	3,294	SmCd	3,770	3,266
CeAg	3,758	3,254	GdCd	3,748	3,246
PrAg	3,735	3,235	YCd	3,707	3,210
NdAg	3,711	3,214			
SmAg	3,684	3,190	LaTl	3,922	3,394
GdAg	3,653	3,163	CeTl	3,893	3,370
YAg	3,619	3,134	PrTl	3,869	3,350
			NdTl	—	—
LaHg	3,864	3,346	SmTl	3,813	3,304
CeHg	3,826	3,305	GdTl	3,78	3,27
PrHg	3,799	3,290	YTl	3,751	3,246
NdHg	3,780	3,273			

A) *Composti MX tipo CsCl.* — I valori delle costanti reticolari e delle distanze M—X sono riportati nella Tabella II. Il grafico delle distanze interatomiche D_{M-X} in funzione dei raggi atomici delle Terre Rare e dell'ittrio ha un andamento irregolare. Riportando invece le D_{M-X} in funzione dei raggi ionici trivalenti delle Terre Rare e dell'ittrio si osserva per tutte le serie di composti una variazione lineare (fig. 1). L'inclinazione delle rette estrapolate è comune a tutte le serie di composti e il valore del coefficiente

direttivo è $= 1$, il che equivale a dire che le D_{M-X} si possono assumere come somma di due valori caratteristici (raggi apparenti), delle specie atomiche M e X ($X = Zn, Cd, Hg, Ag, Tl$).

Già per i composti di formula MX formati dalle Terre Rare con S, Se, Te, P, As, Sb, Bi (aventi struttura tipo $NaCl$) era stata riscontrata in una precedente ricerca [5] questa relazione lineare tra le D_{M-X} e i raggi ionici, ma nel caso attuale il verificarsi di questa regolarità appare tanto più singolare

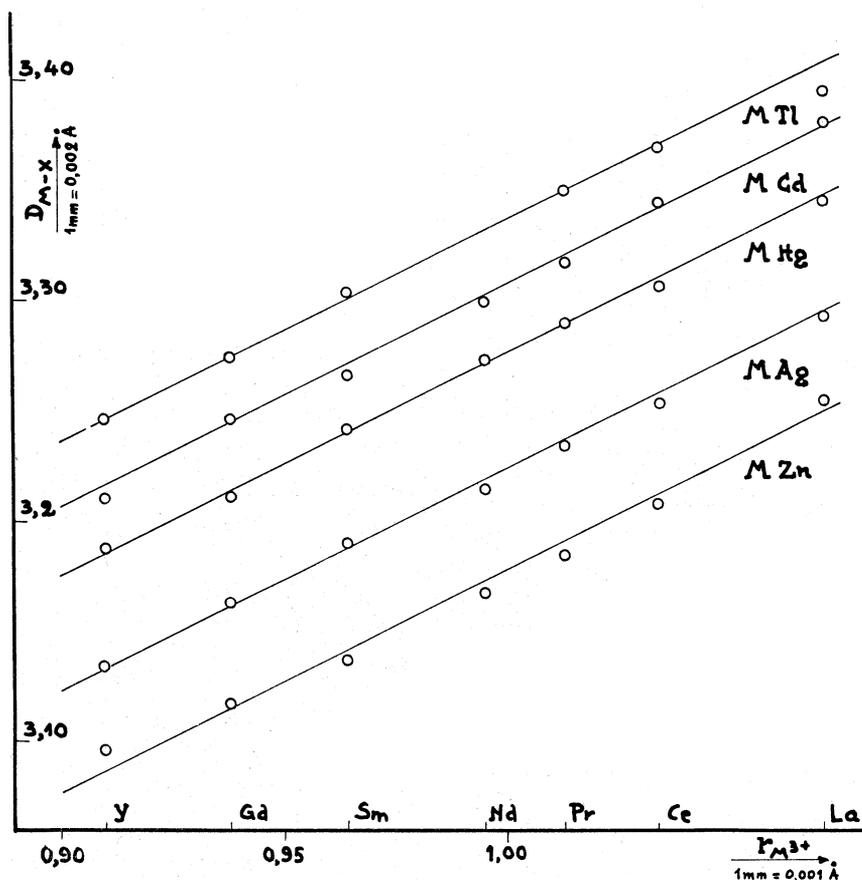


Fig. 1.

in quanto non si può in questo caso, come nel primo, pensare a una valenza, almeno parzialmente, ionica.

B) *Composti MX_3 tipo $AuCu_3$* . - Anche per questi sono state riportate le D_{M-X} in funzione dei raggi ionici delle Terre Rare e dell'ittrio (fig. 2). Le D_{M-X} presentano ancora una certa regolarità, ma non dipendono linearmente dalle dimensioni delle Terre Rare, come per i composti MX , in quanto sono determinate dal contatto tra gli atomi X e quindi l'introduzione di atomi M più piccoli non può portare che una piccola variazione della costante reticolare.

TABELLA III.

Composti MX₃ cubici tipo AuCu₃.

Composti	Cost. ret.	D_{M-X}	$1/2 (M - X) = 1/2 (X - X)$
LaIn ₃	4,732	3,346	1,673
CeIn ₃	4,688	3,314	1,657
PrIn ₃	4,670	3,302	1,651
NdIn ₃	4,655	3,292	1,646
SmIn ₃	4,622	3,268	1,634
GdIn ₃	4,601	3,254	1,627
YIn ₃	4,594	3,248	1,624
LaTl ₃	4,806	3,398	1,699
CeTl ₃	4,767	3,370	1,685
PrTl ₃	4,747	3,358	1,679
NdTl ₃	4,733	3,346	1,673
SmTl ₃	4,708	3,330	1,665
GdTl ₃	4,690	3,316	1,658
YTl ₃	4,680	3,309	1,655
LaPb ₃	4,903	3,466	1,733
CePb ₃	4,874	3,446	1,723
PrPb ₃	4,867	3,440	1,720
NdPb ₃	4,852	3,430	1,715
SmPb ₃	4,835	3,418	1,709
GdPb ₃	4,828	3,414	1,707
YPb ₃	4,823	3,410	1,705

I raggi ionici trivalenti usati per le Terre Rare corrispondono (salvo il caso del La³⁺) ai valori dati da Templeton e Dauben, mentre il valore impiegato per l'ittrio è quello trovato in ricerche laterali sui composti di formula MX formati dall'ittrio con elementi del V e VI gruppo del sistema periodico. Tali valori sono raccolti nella Tabella IV.

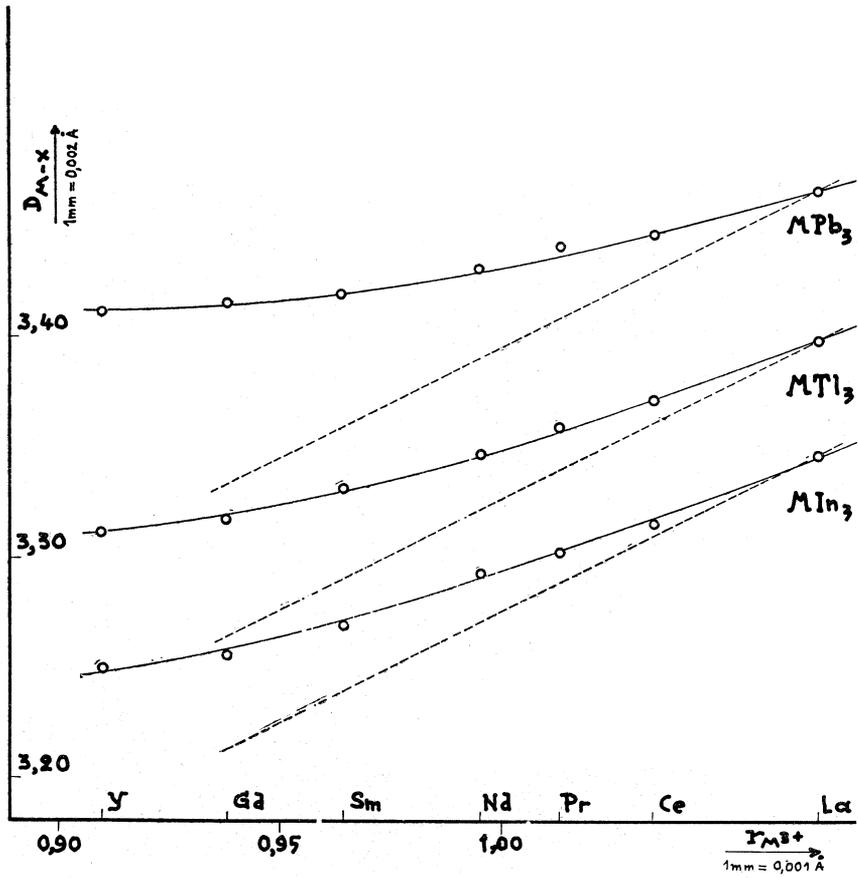


Fig. 2.

TABELLA IV.

Raggi ionici trivalenti delle T. R.

Valori impiegati.

La ³⁺	1,071 Å
Ce ³⁺	1,034
Pr ³⁺	1,013
Nd ³⁺	0,995
Sm ³⁺	0,964
Gd ³⁺	0,938
Y ³⁺	0,910

BIBLIOGRAFIA.

- [1] C. F. LUNDIN, *Rare Earth metal phase diagrams*, R. E. Symposium Annual Meeting Am. Soc. Metals, Chicago (1959), e comunicazioni epistol.
- [2] E. M. SAVITSKII, V. F. TEREKOVA, V. A. TSIKALOV, «Zhur. Neorg. Khim.», 4, 1461; «Eng. Trans.», 657 (1959).
- [3] J. H. WERNICK, S. GELLER, *R. E. Compounds with the MgCu₂ struct.*, «Trans. AIME», 866, V, 218 (1961).
- [4] N. C. BAENZIGER, J. L. MORIARTY Jr., «Acta Cryst.», vol. 14, pp. 9; 948 (1961).
- [5] A. IANDELLI, *Su alcuni composti intermetallici e semimetallici del Gadolinio*, «Atti Acc. Lincei», V, XXIX, p. 62 (1960).