
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIORGIO L. OLCESE

Sul comportamento magnetico del Cerio nei composti intermetallici. - I. I sistemi Ce-Cu, Ce-Ag, Ce-Au

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.6, p.
642-647.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_6_642_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. — *Sul comportamento magnetico del Cerio nei composti intermetallici.* — I. *I sistemi Ce—Cu, Ce—Ag, Ce—Au* (*). Nota di GIORGIO L. OLCESE, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

È noto che, nella famiglia delle Terre Rare, le strutture elettroniche più stabili sono quelle presentate dagli ioni trivalenti di Lantanio, Gadolinio e Lutezio, il cui stato fondamentale è uno stato S. Infatti La^{3+} ha la stessa configurazione elettronica dello Xenon, e, non avendo elettroni $4f$, ha nulli i momenti orbitale e di spin, per cui si trova nello stato fondamentale 1S_0 ; per Gd^{3+} , che ha i livelli $4f$ semioccupati, secondo la regola di Hund, la molteplicità è massima ($2S+1=8$), il momento orbitale è nullo per il principio di esclusione di Pauli, il momento di spin è $S=7/2$: stato fondamentale $^8S_{7/2}$; infine Lu^{3+} presenta i livelli $4f$ completi di 14 elettroni: $L=0$, $S=0$, stato fondamentale 1S_0 .

A queste tre configurazioni elettroniche stabili tendono gli elementi vicini delle Terre Rare, ed è perciò che alcuni di essi presentano altre valenze, oltre la 3. Questo comportamento è mostrato dal grafico di fig. 1, dovuto a Klemm, nel quale lo spessore delle linee che rappresentano le valenze diverse da 3, è in relazione alla loro stabilità relativa.

Per gli elementi delle Terre Rare il numero degli elettroni $4f$, e quindi la valenza che essi presentano, è determinabile mediante lo studio delle proprietà magnetiche. Infatti, a differenza di quanto avviene per la maggior parte degli altri elementi, i valori delle suscettività e dei momenti magnetici presentati dallo ione di una Terra Rara in due diversi stati di valenza sono così differenti fra loro da poter essere assunti come prova della valenza presentata dall'elemento stesso.

Per questa ragione è particolarmente utile lo studio delle proprietà magnetiche nelle indagini sulle T.R. e sui loro composti. In particolare esso può fornire utili indicazioni per i composti con carattere metallico.

A questo scopo da alcuni anni, nell'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Genova, è stato intrapreso lo studio delle proprietà strutturali e magnetiche dei composti intermetallici di quelle T.R. che possono avere valenza diversa da tre [4].

I dati di questa Nota fanno parte di un'indagine sistematica sui composti del Cerio con gli elementi dei sottogruppi B del Sistema Periodico.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Genova col contributo finanziario del C.N.R. La ricerca riportata è stata in parte finanziata dall'Office Chief of Research and Development, U.S. Department of the Army, tramite il suo ufficio europeo di ricerca.

(**) Nella seduta del 13 giugno 1963.

Il Cerio, che presenta, nei composti con ioni Ce^{3+} , un momento magnetico $\mu_B = 2,56$ ed una suscettività molare a 298°K di $2500 \cdot 10^{-6} \text{u.e.m.}$, dovrebbe – secondo la Regola di Sommerfeld e Kossel – essere diamagnetico nello stato tetravalente, essendo isoelettronico con La^{3+} . Invece Ce^{4+} presenta un leggero paramagnetismo indipendente dalla temperatura ($X_A^{298^\circ \text{K}} = 22 \cdot 10^{-6} \text{u.e.m.}$) che è spiegabile ammettendo che sia positivo il termine indipendente dalla temperatura nella formula di van Vleck, come si verifica anche in altri casi. Oltre a questi due tipi di comportamento magnetico, il Cerio ne può presentare un terzo che è stato riscontrato in alcune fasi metalliche. Infatti, nello studio del sistema Ce–Th, Weiner, Freeth, Evans e Raynor [1], hanno trovato che le leghe ricche di torio devono contenere ioni Ce^{4+} (in percentuali crescenti con la diluizione del Cerio) per spiegare i valori delle costanti reticolari. D'altra parte, Bates e Newmann [2] hanno riscontrato che le leghe di tale sistema, al diminuire della percentuale atomica del Cerio, presentano valori delle suscettività e dei momenti magnetici crescenti e molto elevati (il valore estrapolato di μ_B al tendere a zero della % at. Ce è 3,65 – valore teorico di μ_B per Pr^{3+} $\mu_B = 3,62$).

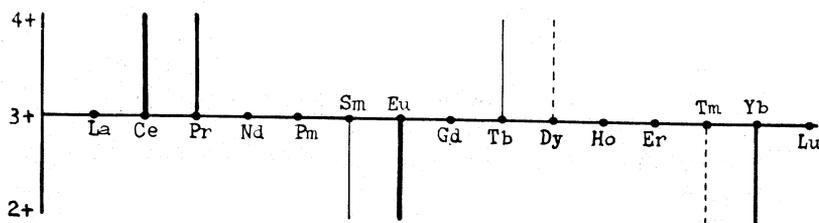


Fig. 1.

Per spiegare questa anomalia, essi hanno proposto la possibilità di un accoppiamento di risonanza fra gli elettroni $4f$ del Cerio e gli elettroni della banda di conducibilità; ciò che produrrebbe la polarizzazione di questi ultimi in vicinanza degli atomi di Cerio, causando un apparente incremento del loro momento magnetico.

Un comportamento magnetico analogo è stato pure riscontrato per le leghe del sistema Ce–La (μ_B estrapolato per % at. Ce tendente a zero $\mu_B = 4,5$) [3].

È dunque prevedibile, sulla base di questi dati, una doppia possibilità di comportamento del Cerio tetravalente in fasi metalliche: il suo momento magnetico effettivo può essere nullo, oppure presentare valori anormalmente elevati.

Le misure di suscettività magnetica sono state fatte mediante una bilancia magnetica del tipo di Föex e Forrer, già descritta da [4], usando un campo magnetico costante di 8200 Oers, su campioni chiusi sotto vuoto in provini di vetro tarati in precedenza.

Per passare dai valori ottenuti della suscettività per grammo di sostanza a quelli per grammomolecola (riferiti a un grammo atomo di Cerio), occorre

conoscere l'esatta composizione della lega considerata. Quindi è stato necessario effettuare un'analisi chimica precisa per ogni campione, ed inoltre un controllo micrografico, per accertare la presenza nella lega di una sola fase, e röntgenografico per confrontare i dati strutturali con quelli esistenti nella letteratura.

In questa Nota sono riferiti i dati relativi ai sistemi: Ce—Cu, Ce—Ag, Ce—Au.

I metalli usati sono: Cerio Lindsay al 99,9%, contenente tracce di Nd, di Cu e di Mg, 0,1% di ossigeno (susceptività per grammo atomo a temperatura ambiente $X_A = 2384 \cdot 10^{-6}$ u.e.m.); Rame al 99,99% con $X_A = +0,7 \cdot 10^{-6}$ u.e.m.; Argento al 99,995% con $X_A = -8 \cdot 10^{-6}$ u.e.m.; Oro al 99,998% con $X_A = -12,5 \cdot 10^{-6}$.

La preparazione dei vari composti è stata fatta per fusione dei due elementi mescolati, sotto forma di trucioli, in quantità stechiometriche e compressi in pastiglie cilindriche. Tale fusione è stata fatta avvenire, nel caso delle fasi intermedie dei sistemi Ce—Cu e Ce—Ag, in crogiolini di pythagoras saldati, sotto vuoto, in tubi di quarzo, e, nel caso dei composti fra Cerio e Oro, in crogiolini di pythagoras chiusi, sotto argon, in bombe di ferro.

IL SISTEMA CERIO—RAME.

Il diagramma di stato di questo sistema è stato determinato da F. Hanaman nel 1915 [5], e più recentemente, ristudiato da T. B. Rhinehammer, D. Etter e L. V. Jones (1961) [6].

Seguendo tale diagramma di stato, il trattamento termico dei vari composti è consistito di un riscaldamento fino a fusione (circa 1000°C), seguito da raffreddamento lento per CeCu₂ e CeCu₆ che sono a massimo; da tempra e successiva ricottura per 48 ore a 500° e a 700°C rispettivamente per CeCu e CeCu₄ che si decompongono prima di fondere.

L'aspetto delle leghe ottenute è - in ogni caso - d'un blocchetto di fusione, ben cristallizzato, di colore argenteo tendente all'argenteo rosato con l'aumentare del tenore in Cu. CeCu è molto tenace ed alterabile all'aria; gli altri composti sono duri, fragili e poco alterabili.

I fotogrammi delle polveri, effettuati usando la radiazione K_{α} del Ferro e del Rame, hanno fornito fotogrammi ricchi di riflessioni deboli su fondo intenso, anche dopo prolungata ricottura, sotto vuoto, delle polveri da esaminare. In nessun caso è stato possibile lo studio della struttura (sono già note dalla letteratura le strutture dei quattro composti [7] [8]).

Dei vari composti è stata fatta l'analisi chimica, determinando il Cerio come ossido ed il Rame elettroliticamente. La Tabella I ne mostra i dati.

Misure di susceptività magnetica, fra 473° e 73° K, hanno mostrato che ogni composto segue la legge di Curie-Weiss con un momento magnetico molto vicino a quello caratteristico dello ione Ce³⁺.

La Tabella I ed il grafico di fig. 2 ne riuniscono i dati ⁽¹⁾.

TABELLA I.

Composto Ce _x M _y	% Ce trov. (teor.)		% M trov. (teor.)		Composizione effettiva	X _M ^{298°K} · 10 ⁶ u.e.m.	μ _B	θ _C °K
CeCu	68,67	(68,80)	31,03	(31,20)	CeCu	2550	2,60	-38
CeCu ₂	53,19	(52,44)	46,81	(47,56)	CeCu _{1,94}	2433	2,59	-48
CeCu ₄	35,06	(35,54)	65,45	(64,46)	CeCu _{4,1}	2370	2,60	-55
CeCu ₆	26,54	(26,88)	72,45	(73,12)	CeCu ₆	2580	2,59	-30
CeAg	52,88	(56,50)	46,28	(43,50)	CeAg _{1,14}	2577	2,56	-19
CeAg ₂	38,82	(39,27)	60,45	(60,63)	CeAg ₂	2632	2,41	+14
CeAg ₃	28,80	(30,22)	70,51	(69,78)	CeAg _{3,16}	2778	2,58	-2
Ce ₂ Au	58,54	(58,80)	41,46	(41,30)	Ce ₂ Au _{1,01}	2577	2,60	-32
CeAu	40,79	(41,54)	59,21	(58,46)	CeAu _{1,03}	2500	2,60	-38
CeAu ₂	25,00	(26,21)	74,25	(73,79)	CeAu _{2,09}	2941	3,03	-92
CeAu ₃	17,80	(19,50)	82,20	(80,85)	CeAu _{3,33}	2532	2,42	+6

IL SISTEMA CERIO-ARGENTO.

Per la preparazione dei tre composti presenti in questo sistema, ci siamo attenuti al diagramma di stato determinato da R. Vogel e T. Heumann nel 1943 [9], e ridiscusso ancora da R. Vogel e H. Klose nel 1954 [10].

I miscugli stechiometrici dei trucioli dei metalli di partenza sono stati fusi a circa 1000°C. CeAg e CeAg₃ sono stati poi raffreddati lentamente; CeAg₂, che è a massimo nascosto, è stato temprato e poi ricotto a 750°C per tre giorni.

I composti ottenuti sono fusi, ben cristallizzati, non alterabili all'aria, abbastanza tenaci, di colore argenteo.

La Tabella I riunisce i dati dell'analisi chimica, effettuata determinando Ag come cloruro, e Ce come ossido.

I fotogrammi delle polveri (preventivamente ricotte a 350°C (nel vuoto effettuati usando la radiazione K_α del Rame, hanno permesso di determinare

(1) Per ottenere dai grafici di fig. 2 i valori di 1/X_M, basta moltiplicare per 40 le ordinate in mm. L'origine delle ordinate del primo composto di ogni sistema è segnata in figura. Per tutti gli altri composti dello stesso sistema, essa è spostata verso l'alto di 10 mm al fine di poter distinguere le varie curve. Anche le temperature sono riportate con scala millimetrica: 100° = 25 mm.

soltanto la struttura di CeAg - c.c.c. tipo CsCl con $a = 3,756 \pm 0,002 \text{ \AA}$, in buon accordo con i dati della letteratura [11]. Le strutture dei composti CeAg_2 e CeAg_3 non sono state determinate. CeAg_2 non sembra isomorfo con CeCu_2 , mentre può forse esserlo con CeAu_2 . CeAg_3 sembra isomorfo con CeAu_3 .

La Tabella I ed il grafico di fig. 2 mostrano i dati delle misure di suscettività magnetica fra 473° e 73° K . Come si vede, tutti i composti del sistema seguono la legge di Curie-Weiss, presentando il momento magnetico tipico del Cerio trivalente.

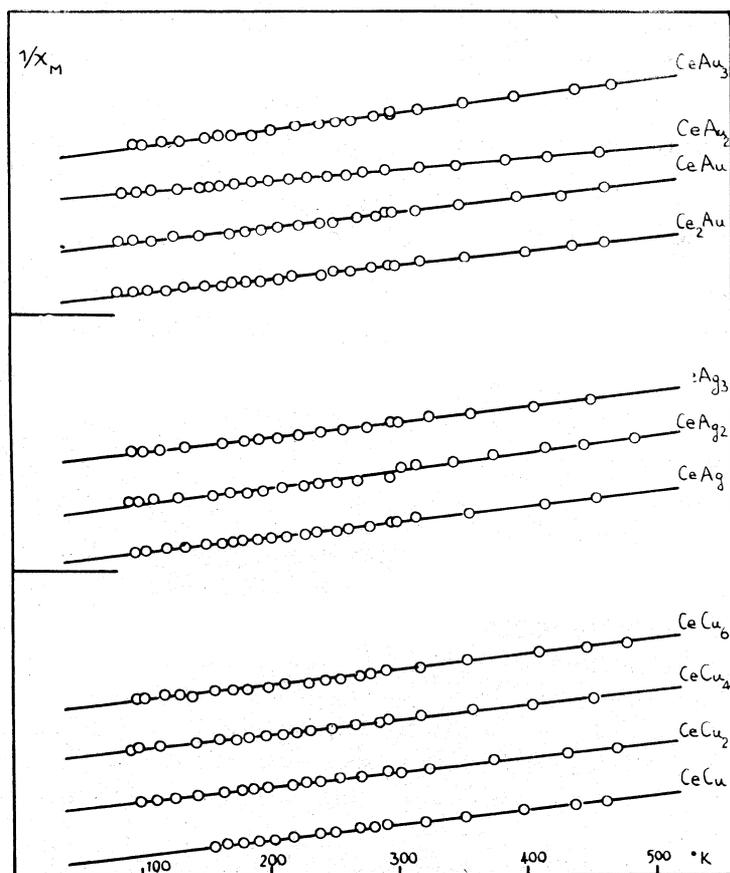


Fig. 2.

IL SISTEMA CERIO-ORÒ.

Le fasi intermedie di questo sistema sono quattro e corrispondono alle formule Ce_2Au , CeAu , CeAu_2 e CeAu_3 .

Il trattamento termico, a cui sono stati sottoposti i trucioli dei metalli di partenza, è stato diverso per ogni composto, secondo le indicazioni del diagramma di stato di R. Vogel e T. Heumann [9]. Nel caso di Ce_2Au , esso

è consistito d'un riscaldamento fino a circa 900°C, seguito da una tempra da 700°C ed, infine, da una ricottura a 580°C per 65 ore.

Il riscaldamento è stato spinto fino 1400°C per CeAu, ed a 1200°C per CeAu₂ e CeAu₃. In tutti e tre questi casi il raffreddamento è stato lento.

Ogni lega ottenuta ha l'aspetto d'un blocchetto di fusione argenteo ben cristallizzato, duro, fragile, non alterabile all'aria (solo Ce₂Au è leggermente alterabile). Nella massa di CeAu fanno spicco delle grosse squame cristalline molto riflettenti, di colore argenteo-rosato.

I fotogrammi X, effettuati su polveri sottoposte a diverse ricotture, usando la radiazione K_α del Rame, non hanno permesso, in nessun caso, la risoluzione delle strutture cristalline dei composti di questo sistema, essendo praticamente illeggibili.

L'analisi chimica è stata effettuata separando Au con idrogeno solforato e precipitandolo allo stato elementare con idrochinone. Il Cerio è stato determinato come ossido (ved. Tabella I).

I dati magnetici, riuniti nella Tabella I ed in fig. 2, mostrano che tutti i composti di questo sistema seguono la legge di Curie-Weiss. Ce₂Au, CeAu e CeAu₃ hanno valori del momento magnetico corrispondenti a quello dello ione ceroso. CeAu₂, di cui si sono effettuate diverse preparazioni, mostra, invece, valori di X_M e di μ_B più elevati. Questo comportamento si differenzia da quello di tutti gli altri composti del Cerio con i metalli B del 1° Gruppo, i quali mostrano - in ogni caso - proprietà magnetiche corrispondenti all'esistenza in essi di ioni Ce³⁺. Per CeAu₂, d'altronde, sono state fatte misure di suscettività con campi magnetici diversi. Poiché i valori ottenuti sono praticamente costanti, si può escludere che le tracce di Ferro contenute nel Cerio di partenza (0,012% Fe) si siano separate nella lega allo stato ferromagnetico, causando gli alti valori di X_M e, quindi, del momento magnetico apparente.

Su questo argomento si tornerà comunque in seguito.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] R. T. WEINER, W. E. FREETH, G. V. RAYNOR, « Jour. Inst. Metals », 86, 185 (1957);
D. S. EVANS e G. V. RAYNOR, « Jour. Less-Common Metals », 4, 181 (1962).
- [2] L. F. BATES e M. N. NEWMANN, « Proc. phys. Soc. », 72, 345 (1958).
- [3] L. M. ROBERTS e J. M. LOCK, « Phil. Mag. », 2, 811 (1957).
- [4] A. IANDELLI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », XXX, 201 (1961).
- [5] F. HANAMAN, « Intern. Z. Metallog. », 7, 174 (1915).
- [6] T. B. RHINEHAMMER, D. ETTER, L. V. JONES, *The Cerium-Copper binary system, MLM*, 1102 (1961).
- [7] A. C. LARSON, D. T. CROMER, « Acta Cryst. », 14, 73 (1961).
- [8] A. BYSTRÖM, P. KIERKEGAARD, O. KNOP, « Acta Chem. Scand. », 6, 709 (1952).
- [9] R. VOGEL, T. HEUMANN, « Z. Metallk. », 35, 29 (1943).
- [10] R. VOGEL, H. KLOSE, « Z. Metallk. », 45, 670 (1954).
- [11] A. IANDELLI, « Atti Congr. Intern. Chim. », 10° Congr. Roma, 2, 688 (1938).