
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

LUCIANA COLOMBO, GIORGIO L. OLCESE

**Sul comportamento magnetico del Cerio nei
composti intermetallici. - III. I sistemi Ce-Al,
Ce-Ga, Ce-In, Ce-Tl**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.1-2, p. 53-57.*
Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_1-2_53_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_1-2_53_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.* — III. *I sistemi Ce—Al, Ce—Ga, Ce—In, Ce—Tl* (*). Nota di LUCIANA COLOMBO e GIORGIO L. OLCESE, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

In questa Nota sono riferiti i dati riguardanti le proprietà magnetiche delle fasi intermedie dei sistemi Ce—Al, Ce—Ga, Ce—In, Ce—Tl.

IL SISTEMA CERIO—ALLUMINIO.

Il diagramma di stato di questo sistema è stato alquanto discusso. Un primo studio termico e micrografico condusse Vogel [1] ad ammettere l'esistenza di cinque fasi intermedie: $CeAl_4$, $CeAl_2$, $CeAl$, Ce_2Al , Ce_3Al . Ma, in un successivo riesame della regione più ricca in Cerio, lo stesso Vogel e Heumann [2] stabilirono che i composti Ce_2Al (91,22 % Ce) e Ce_3Al (93,97 % Ce) non dovevano esistere, mentre si doveva avere la formazione peritettica a 695°C di Ce_3Al_2 (88,62 % Ce). Al contrario, quasi contemporaneamente, Nowotny [3] trovò che doveva ammettersi l'esistenza della fase Ce_2Al .

Fu infine van Vucht [4] che, nel 1957, riesaminando la regione più ricca di Cerio di tale diagramma, trovò che, dopo il composto $CeAl$, esisteva solo Ce_3Al , che fonde congruentemente a 665°C e presenta due modificazioni α e β .

I risultati di questo studio sono in perfetto accordo con quelli di van Vucht. La preparazione dei composti Ce_3Al_2 e Ce_2Al , infatti, ha mostrato — mediante l'esame micrografico e röntgenografico — che, su tali composizioni, non si hanno le fasi intermedie supposte, bensì una miscela eutettica dei composti Ce_3Al e $CeAl$.

Il trattamento termico dei composti preparati per fusione è stato effettuato in base ai diagrammi di stato di Vogel, per i composti più ricchi in Alluminio, e di van Vucht per gli altri. Per $CeAl_4$, dopo la tempra da 1300°C, si è effettuata una ricottura per cinque giorni a 800°C. La fase ottenuta è perciò quella stabile a bassa temperatura. La forma α di Ce_3Al si è ottenuta per ricottura prolungata (14 giorni) della lega a 200°C. Per ottenere la fase β , la lega è stata ricotta a 800°C per otto giorni e poi temprata velocemente.

Le leghe ottenute sono ben cristallizzate, di aspetto omogeneo, grigio metallico, non alterabili all'aria, fragili, ad eccezione di Ce_3Al .

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

(**) Nella seduta del 13 giugno 1963.

Le costanti reticolari di $\text{Ce}_3\text{Al}\alpha$, $\text{Ce}_3\text{Al}\beta$, CeAl_2 e CeAl_4 sono state determinate con il metodo delle polveri. I risultati, riuniti nella Tabella I, sono in buon accordo con quelli esistenti nella letteratura.

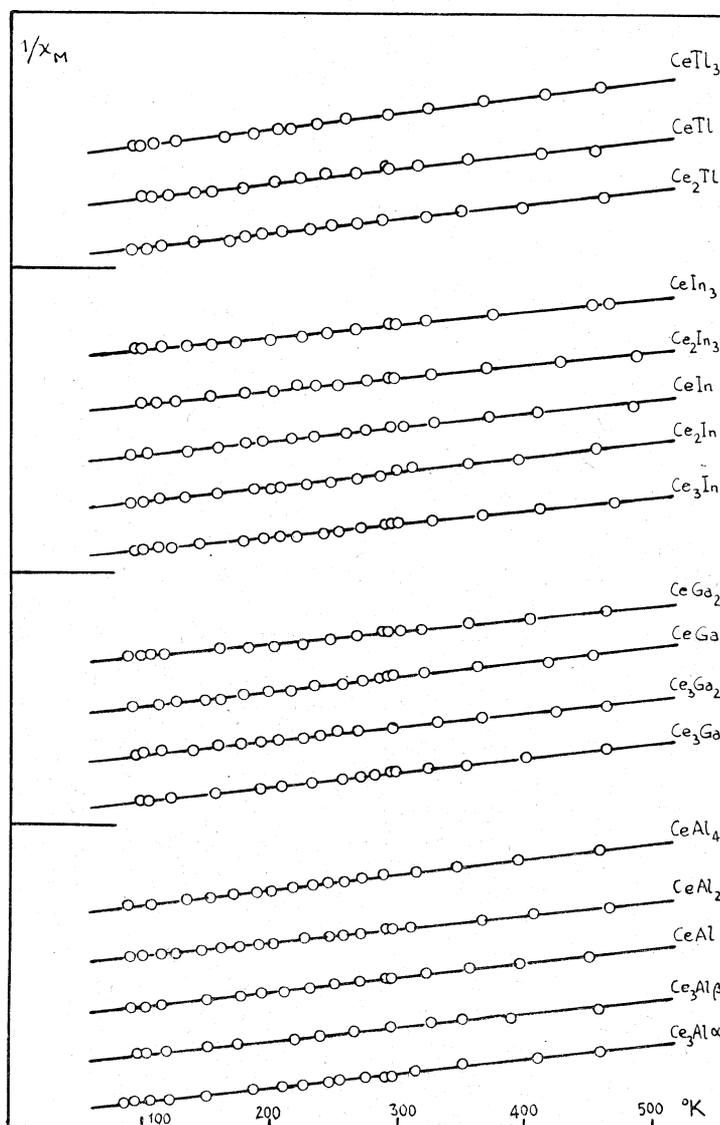


Fig. 1.

La Tabella II mostra i dati dell'analisi chimica delle varie fasi ed i corrispondenti dati magnetici, derivanti da misure di suscettività fra 73°K e 473°K . Questi ultimi sono anche rappresentati nel grafico di fig. 1.

Nell'intervallo di temperatura esaminato, tutti i composti seguono la legge di Curie-Weiss, con un momento magnetico che ha, in ogni caso, un valore vicino a quello teorico corrispondente allo ione Ce^{3+} .

TABELLA I.

Struttura e costanti reticolari dei composti del sistema Ce—Al.

| Composto | Struttura | $a \text{ \AA}$ | $c \text{ \AA}$ | c/a | Valori preesistenti | |
|-----------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-------|----------------------------------|------------------|
| Ce ₃ Al α | esag. tipo Mg ₃ Cd | 7,040 | 5,450 | 0,774 | $a = 7,043$ | $c = 5,451$ [4] |
| Ce ₃ Al β | cubico Cu ₃ Au | 5,013 | — | — | $a = 4,985$ | [4] |
| | | | | | $a = 4,980$ | [6] |
| CeAl | ortorombico | — | — | — | $a = 9,27 ; b = 7,68 ; c = 5,76$ | [4] |
| CeAl ₂ | c.f.c. MgCu ₂ | 8,060 | — | — | $a = 8,055$ | [10] |
| | | | | | $a = 8,11$ | [2] |
| CeAl ₄ | tetrag. c.c. D ₁₃ | 4,380 | 10,030 | 2,290 | $a = 4,383$ | $c = 10,031$ [6] |
| | | | | | $a = 4,374$ | $c = 10,12$ [3] |

IL SISTEMA CERIO-GALLIO.

Il diagramma di stato di questo sistema non è conosciuto. Per la preparazione dei composti Ce₃Ga, Ce₃Ga₂, CeGa, CeGa₂ è stato seguito il diagramma di stato del sistema Pr—Ga di A. Iandelli [5].

I vari composti ottenuti sono ben cristallizzati, di colore grigio metallico, poco alterabili all'aria, abbastanza fragili, ad eccezione di Ce₃Ga.

L'analisi chimica è stata fatta separando il Gallio come canforato e determinandolo poi come ossido. Il Cerio è stato determinato come ossido.

La Tabella II ne riporta i risultati.

L'esame dei fotogrammi X delle polveri ha condotto ai seguenti risultati, in accordo con la letteratura [6], [7], [8]:

Ce₃Ga - cubico tipo Cu₃Au con $a = 5,115 \text{ \AA}$;

CeGa₂ - esagonale tipo AlB₂ con $a = 4,321 \text{ \AA}$, $c = 4,320 \text{ \AA}$,

$c/a = 0,9998$, (valori precedenti $a = 4,312 \pm 5$; $c = 4,316 \pm 5 \text{ \AA}$).

Il grafico di fig. 1 e la Tabella II riportano i dati magnetici dei composti di questo sistema. Come si vede, ciascuno di essi segue la legge di Curie-Weiss, tra +200°C e -200°C, con un momento magnetico attribuibile alla presenza di ioni trivalenti del Cerio.

IL SISTEMA CERIO-INDIO.

Il diagramma di stato, su cui ci si è basati per la preparazione dei vari composti fra Cerio e Indio, è stato determinato nel 1954 da R. Vogel e H. Klose [9].

I dati dell'analisi chimica delle varie fasi ottenute sono riuniti nella Tabella II.

TABELLA II.

| Composto Ce_xM_y | % Ce trov. (teor.) | | % M trov. (teor.) | | Composizione effettiva | $X_M^{298^\circ K} \cdot 10^6$ u. e. m. | μ_B | θ_C °K |
|-----------------------|--------------------|---------|-------------------|---------|---------------------------|--|---------|---------------|
| $Ce_3Al\alpha$ | 93,76 | (93,97) | 5,93 | (6,06) | $Ce_3Al\alpha$ | 2353 | 2,54 | -92 |
| $Ce_3Al\beta$ | 93,76 | (93,97) | 5,93 | (6,06) | $Ce_3Al\beta$ | 2551 | 2,78 | -83 |
| $CeAl$ | 81,65 | (83,85) | 17,60 | (16,15) | $CeAl_{1,1}$ | 2660 | 2,53 | -8 |
| $CeAl_2$ | 70,57 | (72,20) | 30,06 | (27,80) | $CeAl_{2,2}$ | 2857 | 2,77 | -47 |
| $CeAl_4$ | 54,79 | (56,49) | 44,93 | (43,51) | $CeAl_{4,26}$ | 2532 | 2,53 | -17 |
| Ce_3Ga | 85,01 | (85,77) | 13,88 | (14,23) | $Ce_3Ga_{1,02}$ | 2469 | 2,64 | -56 |
| Ce_3Ga_2 | 74,54 | (75,09) | 24,69 | (24,91) | $Ce_3Ga_{2,02}$ | 2793 | 2,74 | -40 |
| $CeGa$ | 66,10 | (66,78) | 32,80 | (33,22) | $CeGa$ | 2899 | 2,73 | -21 |
| $CeGa_2$ | 49,41 | (50,12) | 49,86 | (49,88) | $CeGa_{2,03}$ | 3125 | 2,76 | -18 |
| Ce_3In | 78,49 | (78,56) | 21,33 | (21,44) | Ce_3In | 2703 | 2,68 | -33 |
| Ce_2In | 66,05 | (70,95) | 33,68 | (29,05) | $Ce_2In_{1,25}$ | 2874 | 2,62 | -1 |
| $CeIn$ | 52,12 | (54,98) | 47,21 | (45,02) | $CeIn_{1,11}$ | 2985 | 2,63 | +6 |
| Ce_2In_3 | 42,54 | (44,87) | 57,53 | (55,13) | $Ce_2In_{3,3}$ | 3049 | 2,73 | -8 |
| $CeIn_3$ | 27,81 | (28,93) | 72,16 | (71,07) | $CeIn_{3,17}$ | 2899 | 2,77 | -32 |
| Ce_2Tl | 57,62 | (57,83) | 41,44 | (42,17) | $Ce_2Tl_{0,99}$ | 2660 | 2,65 | -33 |
| $CeTl$ | 40,12 | (40,68) | 59,64 | (59,32) | $CeTl_{1,02}$ | 2600 | 2,58 | -22 |
| $CeTl_3$ | 17,35 | (18,60) | 81,76 | (81,40) | $CeTl_{3,17}$ | 2381 | 2,40 | -4 |

Dai fotogrammi delle polveri è risultato:

Ce_3In - c.f.c. tipo Cu_3Au con $a = 5,061 \text{ \AA}$;

$CeIn_3$ - c.f.c. tipo Cu_3Au con $a = 4,691 \text{ \AA}$ in buon accordo con [9],
che riporta $a = 4,689 \text{ \AA}$.

La determinazione delle proprietà magnetiche delle leghe di questo sistema ha condotto ai risultati mostrati dalla fig. 1 e dalla Tabella II.

Come si vede, tutte le fasi, che seguono regolarmente la legge di Curie-Weiss fra -200°C e $+200^{\circ}\text{C}$, presentano momenti magnetici abbastanza vicini a quello teorico dello ione ceroso.

IL SISTEMA CERIO-TALLIO.

I composti di questo sistema, corrispondenti alle formule Ce_2Tl , CeTl , CeTl_3 , sono stati preparati secondo i dati deducibili dal diagramma di stato di R. Vogel e T. Heumann[2].

L'analisi chimica delle fasi ottenute ha condotto ai risultati riuniti nella Tabella II.

Dai fotogrammi X delle polveri è risultato, in accordo con la letteratura[6], per CeTl_3 una struttura c.f.c. tipo Cu_3Au con $a = 4,771 \text{ \AA}$. Dalle polveri di CeTl , ricotte nel vuoto, non si è riusciti ad ottenere nessun fotogramma leggibile.

La fig. 1 e la Tabella II mostrano le proprietà magnetiche dei composti di questo sistema dedotte da misure di suscettività fra $+200^{\circ}\text{C}$ e -200°C . Ognuno di questi composti segue la legge di Curie-Weiss con un momento magnetico vicino a quello teorico dello ione trivalente del Cerio.

Per l'interpretazione dei grafici di fig. 1 si veda la nota in [11].

L'esame dei dati riguardanti le proprietà magnetiche delle leghe del Cerio con Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, riportati nella presente Nota e in due precedenti apparse su questi « Rendiconti » (vol. XXXIV, fasc. 6, pag. 642, e vol. XXXV, Ferie 1963, pag. 48 (1963)), mostra che, nella maggior parte dei casi, il Cerio si presenta allo stato trivalente. Un comportamento eccezionale si è riscontrato soltanto per i composti CeAu_2 , che presenta un momento magnetico anormalmente elevato, e CeCd_2 che - al contrario - ha un momento magnetico assai inferiore a quello teorico di Ce^{3+} . Sulla discussione di questi casi particolari torneremo in seguito, al termine di questa indagine sistematica.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] R. VOGEL, « Z. anorg. Chem. », 75, 41-57 (1912).
- [2] R. VOGEL e TH. HEUMANN, « Z. Metallk. », 35, 29-42 (1943).
- [3] H. NOWOTNY, « Z. Metallk. », 54, 22 (1942).
- [4] J. VAN VUCHT, « Z. Metallk. », 48, 253 (1957).
- [5] A. IANDELLI, « Gazz. chim. ital. », 79, 70 (1949).
- [6] A. IANDELLI, Paper N° 3 F, pp. 3 F in *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds* - Her Majesty's Stationery Office, London (1959).
- [7] A. IANDELLI, 16th Internat. Congr. Pure Appl. Chem. - Parigi (1957). « Inorg. Chem. », p. 35, Butterworth Scientific Publications, London (1958).
- [8] F. LAVES, « Naturwissenschaften », 31, 145 (1943).
- [9] R. VOGEL e H. KLOSE, « Z. Metallk. », 45, 633 (1954).
- [10] H. J. WALLBAUM, « Z. Krist. », 103, 147-148 (1941).
- [11] G. L. OLCESE, « Atti Acc. Naz. Lincei », Rend. Classe Sc. fis. mat. e nat., XXXIV, fasc. 6, p. 642 (1963).