
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIACOMO BRUZZONE, ASSUNTA FERRO RUGGIERO,
GIORGIO L. OLCESE

Sul comportamento di Ittrio, Europio e Itterbio nei composti MX con i metalloidi del V e VI Gruppo

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.1, p. 66–69.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_1_66_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 di Ittrio, Europio e Itterbio nei composti MX con i metalloidi del V e VI Gruppo* (*). Nota di GIACOMO BRUZZONE, ASSUNTA FERRO RUGGIERO e GIORGIO L. OLCESE, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

Allo scopo di completare i dati ottenuti in precedenti lavori [1] [2] [3] [4] [5] sono stati preparati alcuni composti di formula MX formati da ittrio, europio e itterbio con i metalloidi del V e del VI gruppo del sistema periodico.

I metalli usati erano ittrio e europio della Lindsay Corp., con una purezza del 99,9% rispetto alle altre Terre Rare e contenenti 0,3% di Ta e altri elementi; itterbio della Nuclear Corp. con una purezza del 99% (la suscettività atomica è $\chi_A^{25^\circ\text{C}} = 180 \cdot 10^{-6}$ u.e.m.). Gli altri elementi erano prodotti commerciali purificati.

I composti sono stati preparati per reazione diretta tra gli elementi nel modo già descritto nelle Note citate.

I risultati strutturali ottenuti dai fotogrammi delle polveri dei campioni preparati (radiazione usata: K_α del Cu per i composti di ittrio e itterbio, K_α del Fe per i composti di europio) sono riportati nella Tabella I, dove, nell'ultima colonna, figurano i dati già noti dalla letteratura.

Sugli stessi campioni sono state effettuate misure di suscettività magnetica nell'intervallo compreso tra -200°C e $+200^\circ\text{C}$. I risultati corrispondenti sono contenuti nella Tabella II.

Dai dati riportati si possono ricavare le seguenti conclusioni. Con S, Se, Te i metalli ittrio e itterbio formano i composti tipo NaCl come le altre Terre Rare. Le costanti reticolari dei composti dell'ittrio hanno valori molto vicini a quelli conosciuti delle fasi omologhe del disprosio, come ci si poteva aspettare. I composti dell'itterbio presentano invece valori delle costanti reticolari maggiori, che sono paragonabili a quelli dei composti dei metalli alcalino terrosi e quindi portano ad ammettere la presenza di ioni Yb^{2+} nel loro reticolo. Il comportamento dell'itterbio in questi composti è dunque simile a quello conosciuto per l'europio e il samario [9].

Per quanto riguarda i composti con P, As, Sb, Bi è interessante notare che itterbio e europio non si comportano come tutte le altre Terre Rare già studiate: infatti la fase MX cubica tipo NaCl è formata dall'itterbio soltanto con P, As e Sb e dall'europio soltanto con P. I tre composti di itterbio seguono la legge di Curie-Weiss e presentano, come mostra la Ta-

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

(**) Nella seduta dell'11 gennaio 1964.

bella II, valori del momento magnetico che sono caratteristici dello ione Yb^{3+} . Il composto EuP , che pure è cubico tipo NaCl , presenta valori della suscettività e del momento magnetico più elevati di quelli corrispondenti a Eu^{3+} e che potrebbero spiegarsi con la presenza di una certa percentuale di ioni Eu^{2+} (circa il 20% a 25°C).

TABELLA I.

Composto	Struttura	Costante Reticolare (Å)	
		trov.	prec.
YS	Tipo NaCl	5,493	5,495 [6]
YSe	» »	5,703	
YTe	» »	6,080	
YP	» »	5,662	
YAs	» »	5,805	
YSb	» »	6,165	
YBi	» »	6,259	
EuP	» »	5,755	
EuAs	non cubico	—	
YbS	Tipo NaCl	5,694	5,658 [7]
YbSe	» »	5,931	5,979 [8]
YbTe	» »	6,361	6,353 [8]
YbP	» »	5,555	
YbAs	» »	5,702	
YbSb	» »	6,079	

La tendenza dell'eurobio a comportarsi secondo la valenza 2 sembra ancora maggiore nel composto con l'As, in quanto i campioni preparati sulla composizione 1 : 1 hanno dato valori della suscettività e del momento magnetico vicini a quelli caratteristici dei composti di Eu^{2+} e inoltre non cristallizzano secondo il tipo NaCl come tutti gli altri. Questo comportamento dell'eurobio con l'As è oggetto di uno studio in corso.

I dati strutturali ottenuti e quelli già noti per i composti isostrutturali delle Terre Rare con gli elementi del V e del VI gruppo sono stati utilizzati per costruire il grafico di fig. 1, in cui si riportano in ordinate le distanze interatomiche D_{M-X} e in ascisse i raggi degli ioni trivalenti delle Terre Rare

(secondo Templeton e Dauben [10]). Per i composti con P, As, Sb e Bi si rileva chiaramente una dipendenza lineare della D_{M-X} dalle dimensioni della Terra Rara e il coefficiente direttivo delle rette interpolate è per tutte le serie di composti uguale a 1.

TABELLA II.

Composto	$X_{M-}^{298^{\circ}K} \cdot 10^6 \text{ u.e.m.}$	μ_B	θ_C °K
EuP	9100	4,99	— 44
YbS	427	—	—
YbSe	476	—	—
YbTe	448	—	—
YbP	7813	4,50	— 26
YbAs	7810	4,50	— 20
YbSb	6803	4,25	— 35

Per i composti con S, Se, Te la dipendenza della D_{M-X} dalle dimensioni della Terra Rara appare meno semplice. Le linee tratteggiate riportate sul grafico corrispondono a una relazione tra D_{M-X} e $R_{T.R.}^{3+}$ uguale a quella riscontrata per i composti con gli elementi del V gruppo, ma come si vede i valori

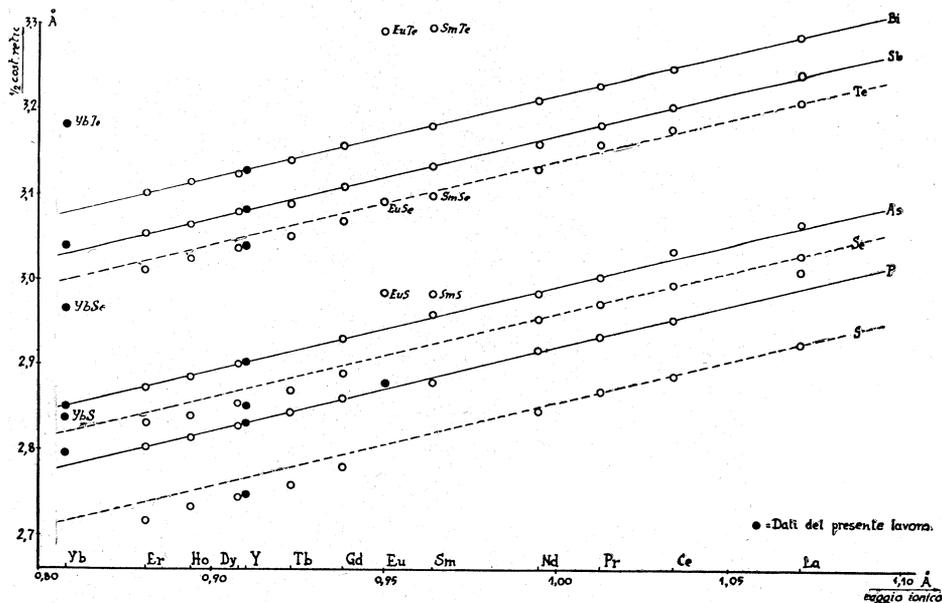


Fig. 1.

riportati non si accordano con un andamento di questo tipo a partire dal gadolinio.

L'interpretazione di questo fatto dovrà essere preceduta da uno studio della possibilità di soluzioni solide, al fine di poter disporre di valori rigorosi delle costanti reticolari. Per esempio le differenze che si riscontrano nella Tabella I tra i valori delle costanti reticolari trovate nel corso di questo lavoro e quelle riportate dalla letteratura per alcuni composti [8], potrebbero dipendere dalla esistenza di intervalli di solubilità allo stato solido. In qualche caso [7] il verificarsi di soluzioni solide è già stato accertato, ma questo problema non è stato ancora affrontato sistematicamente.

I valori delle costanti reticolari che, come si vede dal grafico di fig. 1, si discostano nettamente dalle rette interpolate corrispondono ai casi in cui la Terra Rara si comporta secondo valenza diversa da 3, come d'altronde è confermato dai dati ottenuti dalle misure magnetiche.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. IANDELLI, *Composti del gadolinio*, « Rend. Acc. Lincei », XXIX, 62 (1960); *Composti di gadolinio e samario*, « Rend. Acc. Lincei », XXX, 201 (1961).
- [2] G. L. OLCESE, *Composti del terbio*, « Rend. Acc. Lincei », XXX, 195 (1961).
- [3] G. L. OLCESE, *Composti del disprosio*, « Rend. Acc. Lincei », XXXI, 256 (1961).
- [4] G. BRUZZONE, *Composti dell'olmio*, « Rend. Acc. Lincei », XXX, 208 (1961).
- [5] G. BRUZZONE, *Composti dell'erbio*, « Rend. Acc. Lincei », XXXI, 260 (1961).
- [6] FLAHAUT, GUITTARD, « C. R. », 242, 1318 (1956).
- [7] DOMANGE, FLAHAUT, GUITTARD, LORIES, « C. R. », 247, 1614 (1958).
- [8] W. KLEMM, H. SEUFF, « Zeit. Anorg. Chem. », 241, 259 (1939).
- [9] K. A. GSCHNEIDNER Jr., *Rare Earth Alloys*, Ed. van Nostrand, N. Y. (1961).
- [10] D. H. TEMPLETON, C. H. DAUBEN, « J. Amer. Chem. Soc. », 76, 5237 (1954).