
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALDO IANDELLI

Sui composti di formula MX formati dalle Terre rare con P, As, Sb, Bi, S, Se, Te. Composti del Tulio e del Lutezio

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 37 (1964), n.3-4, p. 160-164.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_3-4_160_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. — *Sui composti di formula MX formati dalle Terre rare con P, As, Sb, Bi, S, Se, Te. Composti del Tulio e del Lutezio* (*). Nota(**) di ALDO IANDELLI, presentata dal Socio G. B. BONINO.

Per completare le ricerche strutturali e magnetiche sui composti di formula MX delle Terre rare con metalloidi del V e VI gruppo del sistema periodico [1, 2, 3, 4, 5, 6], vengono riferiti nella presente nota i risultati ottenuti per il Tulio e Lutezio, e discussi insieme ai dati precedentemente ottenuti.

La preparazione dei composti del Tm e Lu con P, As, Sb, Bi, S, Se, Te è stata effettuata nella maniera già descritta [1], per reazione diretta fra gli elementi. Per il Tm è stato usato un metallo della Lindsay Corp. U.S.A., al 99,1 % Tm, per il Lu un prodotto della Light e Co., Inghilterra al 99,9 %. I campioni ottenuti sono stati esaminati strutturalmente e magneticamente.

Tutti i composti MX del Tm e Lu hanno struttura tipo NaCl, ed i valori delle costanti reticolari sono riportati nella Tabella I, insieme ai valori delle suscettività molecolari e del momento magnetico per i composti del Tm. Quelli del Lu sono debolmente paramagnetici (la suscettività dovrebbe essere zero), per tracce di altre Terre rare.

TABELLA I.

Costanti reticolari dei composti TmX e LuX. Proprietà magnetiche dei composti del Tm (fra 90° e 470° K).

	a_0 in A.	$\chi_M \cdot 10^3$ (298°K)	μ	θ		a_0 in A.
TmP	5,573	26,0	7,75	— 13	LuP	5,533
TmAs	5,721	24,4	7,76	— 12	LuAs	5,680
TmSb	6,091	26,7	7,95	— 1	LuSb	6,058
TmBi	6,192	25,1	7,64	+ 10	LuBi	6,156
TmS	5,412	21,5	7,42	— 2	LuS	5,323
TmSe	5,640	19,2	7,12	— 5	LuSe	5,576
TmTe	6,049	25,6	7,63	+ 14	LuTe	5,961

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Genova, con l'aiuto finanziario del C.N.R. La ricerca qui riferita è stata finanziata in parte dall'Office Chief of Research and Development, US Department of the Army, attraverso il suo Ufficio di Ricerche europeo.

(**) Pervenuta all'Accademia il 17 settembre 1964.

Con questi ultimi, tutti i composti MX (circa 100) delle Terre rare e dell'Ittrio con i metalloidi del V e VI gruppo P, As, Sb, Bi, S, Se, Te sono stati studiati; ed i risultati e le conclusioni a cui si può arrivare dal loro esame possono essere sommarizzati come segue:

1° I composti di formula MX, tipo NaCl, vengono formati da tutte le Terre rare e dall'Ittrio con P, As, Sb, Bi, S, Se, Te; fatta eccezione per EuAs, EuSb, EuBi, YbBi che non si riescono ad ottenere o che hanno una struttura diversa. Questa differenza di comportamento è legata alla stabilità della valenza 2 per Eu ed Yb, che è maggiore col diminuire della elettro-negatività del metalloide.

2° I composti con P, As, Sb, Bi hanno una composizione definita; quelli con S, Se, Te presentano un certo campo di omogeneità. Su campioni di preparazioni diverse si ottengono, per i primi, valori delle costanti reticolari differenti di qualche unità sulla terza cifra decimale; per gli altri, variazioni sulla seconda decimale. Le composizioni non stechiometriche dei solfuri, seleniuri e tellururi corrispondono in vari casi a comportamenti magnetici anomali (per esempio alla comparsa del ferromagnetismo).

3° L'aspetto dei composti con i metalloidi del V gruppo e di quelli dello S, Se, Te con Eu, Sm, Yb è diverso da quelli con i metalloidi del VI. I primi sono grigio metallici, gli altri hanno aspetto metallico, ma sono colorati: i solfuri in giallo, i seleniuri in rosso, i tellururi in bleu viola.

4° Magneticamente alcuni composti, specialmente a basse temperature, mostrano ferro- o antiferromagnetismo; ma in generale sono paramagnetici e seguono la legge di Curie-Weiss, fornendo valori normali dei momenti magnetici degli atomi delle terre rare, e indicando con sicurezza la presenza di ioni tri- o bivalenti nel reticolo del composto. Tutti i composti MX appaiono formati da ioni trivalenti, eccetto quelli del Sm [7], Eu [8], Yb [6] con S, Se, Te, che contengono ioni M^{2+} . Il telluro di Tulio presenta un comportamento interessante che verrà studiato in futuro: raffreddato rapidamente da 1300° appare formato da Tm^{2+} ; per ricottura a temperatura sotto 900° C risulta formato prevalentemente da ioni Tm^{3+} . La differenza si ritrova anche con i raggi X, ottenendosi nei due casi un reticolo tipo NaCl, ma con costanti reticolari rispettivamente di 6,363 Å. (Tm^{II} Te) e 6,049 Å. (Tm^{III} Te).

5° La differenza magnetica presentata dal Sm, Eu, Yb nei composti con i metalloidi del V e VI gruppo si ritrova anche dimensioni reticolari. Solfuri, seleniuri e tellururi di questi tre elementi hanno costanti reticolari nettamente maggiori degli elementi trivalenti vicini e simili ai corrispondenti composti del Ca e Sr.

6° Le costanti reticolari trovate sono riportate nella Tabella II, e rappresentate graficamente nella fig. 1 (che non contiene i solfuri, seleniuri e tellururi di Sm, Eu, Yb) in funzione dei raggi ionici trivalenti delle Terre rare.

Come si osserva, per i composti con i metalloidi del V gruppo esse diminuiscono linearmente. Il coefficiente angolare delle rette è $1/2$, sicché le

TABELLA II.

Costanti reticolari dei composti MX, tipo NaCl.

X \ M	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
P	6,025	5,909	5,872	5,838	5,760	5,755	5,723	5,688
As	6,137	6,072	6,009	5,970	5,921	—	5,862	5,827
Sb	6,488	6,412	6,366	6,322	6,271	—	6,217	6,181
Bi	6,578	6,500	6,461	6,424	6,362	—	6,316	6,280
S	5,854	5,777	5,739	5,692	5,970	5,969	5,563	5,516
Se	6,063	5,992	5,947	5,909	6,200	6,185	5,781	5,741
Te	6,422	6,359	6,322	6,262	6,594	6,585	6,139	6,102

X \ M	Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
P	5,662	5,654	5,626	5,606	5,573	5,555	5,533
As	5,805	5,803	5,771	5,745	5,721	5,702	5,680
Sb	6,165	6,160	6,130	6,107	6,091	6,079	6,058
Bi	6,259	6,251	6,228	6,202	6,192	—	6,156
S	5,493	5,490	5,465	5,432	5,412	5,694	5,323
Se	5,703	5,713	5,680	5,662	5,640	5,931	5,576
Te	6,080	6,079	6,049	6,021	6,049	6,361	5,961

distanze M—X ($= \frac{1}{2} a$) si possono in tutti i casi ottenere additivamente da un « raggio ionico » del metallo e del metalloide. Meno regolare è invece l'andamento delle costanti reticolari dei solfuri, seleniuri e tellururi; le rette corrispondenti sulla fig. 1 corrispondono ad un valore medio del raggio ionico apparente del metalloide. Quindi, per quanto nelle serie di composti MX esaminati un certo numero abbia un tipo di legame prevalentemente metallico (per esempio i bismuturi), il parametro adatto per descrivere le variazioni dimensionali appare il raggio ionico e non il raggio atomico. Questo risultato curioso vale anche per altre serie di composti nettamente intermetallici delle Terre rare.

Nella Tabella III sono riportati i valori dei raggi ionici quali risultano da questo gruppo di composti MX.

7° Il tipo di valenza esistente nei composti esaminati appare intermedio fra ionico e metallico, ma con una differenza fra quelli con i metalloidi del V e del VI gruppo. Per i primi si può pensare a un caso ideale con ioni della

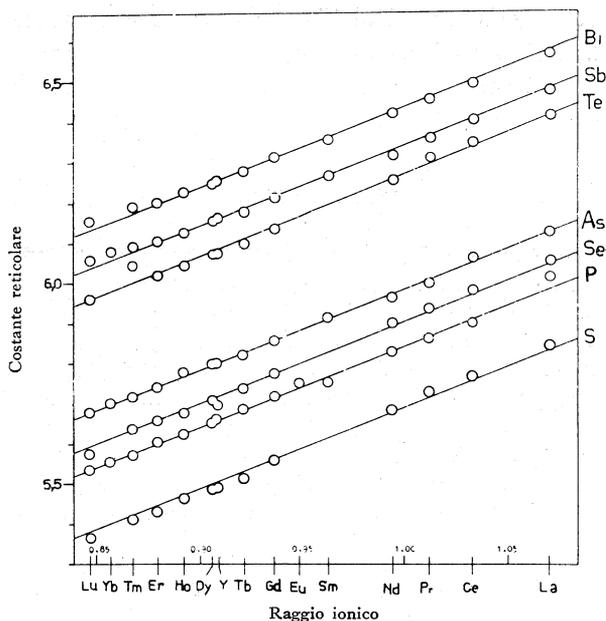


Fig. 1. - Costanti reticolari dei composti MX.

stessa carica (per esempio $\text{La}^{3+} \text{P}^{3-}$), per gli altri (per esempio LaS) anche nel caso ideale il reticolo deve contenere ioni a valenza diversa ed un elettrone libero, che deve dare al composto conducibilità metallica. I composti del Sm, Eu, Yb con S, Se, Te sono naturalmente da considerare « normali » essendo formati da ioni con la stessa carica. Con questa interpretazione si accordano

TABELLA III

Raggi ionici per i composti MX.

M trivalente			M bivalente	
La^{3+} 1,071	Y^{3+} 0,910	P^{3-} 1,921	Yb^{2+} 0,993	S^{2-} 1,855
Ce^{3+} 1,034	Dy^{3+} 0,908	As^{3-} 1,993	Ca^{2+} 0,997	Se^{2-} 1,969
Pr^{3+} 1,013	Ho^{3+} 0,894	Sb^{3-} 2,172	Eu^{2+} 1,123	Te^{2-} 2,176
Nd^{3+} 0,995	Er^{3+} 0,881	Bi^{3-} 2,219	Sm^{2+} 1,124	
Sm^{3+} 0,964	Tm^{3+} 0,869	S^{2-} 1,841	Sr^{2+} 1,152	
Eu^{3+} 0,950	Yb^{3+} 0,858	Se^{2-} 1,952	Ba^{2+} 1,328	
Gd^{3+} 0,938	Lu^{3+} 0,848	Te^{2-} 2,135		
Tb^{3+} 0,923				

le proprietà elettriche dei solfuri delle Terre rare, che sono state recentemente investigate [9]. Mentre i solfuri dei metalli trivalenti hanno conducibilità metallica, EuS ed YbS sono isolanti, e SmS è un semiconduttore tipo *n*.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. IANDELLI, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXIX, 62 (1960) [La—Gd].
- [2] G. OLCESE, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXX, 195 (1961) [Tb].
- [3] G. OLCESE, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXXI, 256 (1961) [Dy].
- [4] G. BRUZZONE, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXX, 208 (1961) [Ho].
- [5] G. BRUZZONE, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXXI, 260 (1961) [Er].
- [6] G. BRUZZONE, A. RUGGIERO, G. OLCESE, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXXVI, 66 (1964) [Y, Eu, Yb].
- [7] A. IANDELLI, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXX, 201 (1961).
- [8] W. KLEMM, H. SENFF, « Zeit. anorg. allgem. Chem. », vol. 241, 259 (1939).
- [9] R. DIDCHENKO, F. P. GORTSEMA, « J. Phys. Chem. solids », vol. 24, 836 (1963).