

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ALDO IANDELLI, ANDREA PALENZONA

## Su alcuni composti intermetallici dell'Europa con Zinco, Cadmio e Mercurio

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 37 (1964), n.3-4, p.  
165-168.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1964\\_8\\_37\\_3-4\\_165\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_3-4_165_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.** — *Su alcuni composti intermetallici dell'Europio con Zinco, Cadmio e Mercurio* (\*). Nota (\*\*) di ALDO IANDELLI e ANDREA PALENZONA, presentata dal Socio G. B. BONINO.

Gli elementi delle Terre rare possono essere utilmente impiegati per esaminare problemi relativi al legame metallico, per due ragioni: 1° come elementi trivalenti essi hanno dimensioni atomiche che diminuiscono regolarmente dal Lantanio al Lutezio, e possono quindi servire a vederne l'effetto sulla stabilizzazione di una certa struttura o di una certa « formula » per il composto intermetallico; 2° alcuni di loro (Ce, Sm, Eu, Yb) hanno, oltre la valenza 3, la valenza 4 o 2, che può esser messa in evidenza sia per le variazioni dimensionali nella struttura stessa del composto, sia per le differenti caratteristiche magnetiche; e può permettere così l'esame degli effetti legati ad una differenza di valenza.

Nella presente Nota riferiamo i risultati ottenuti dall'esame di composti intermetallici dell'Europio con lo Zinco, Cadmio e Mercurio, e del Calcio e Stronzio col Mercurio.

Abbiamo usato un Europio metallico della Michigan Corp., USA, al 99,8 %, con circa 0,2 % O; e per gli altri metalli i prodotti commerciali puri, almeno al 99,9 %. Le leghe con Zn e Cd sono state preparate per fusione sotto Argo in recipienti di lamina di Tantalio, mentre per le amalgame sono stati usati crogiolini di Phythagoras, chiusi sotto Argo in bombe di ferro saldate; per quelle del Calcio e Stronzio semplicemente crogioli di ferro saldati. Le temperature necessarie per la fusione variavano fra 700° e 1000° C. Le leghe ottenute appaiono ben cristallizzate, in genere abbastanza fragili e non molto ossidabili, fatta eccezione per le amalgame.

I composti sono stati esaminati strutturalmente e magneticamente. L'esame della struttura è stato eseguito in generale sulle polveri e confermato dal calcolo delle intensità delle riflessioni. Le misure magnetiche sono state effettuate col metodo già descritto [1], fra — 180° C e + 200° C.

Nella Tabella I sono riportati i dati finali ottenuti: nell'ultima colonna la formula del composto risultante dall'analisi chimica, effettuata nella massima parte dei casi. Vanno aggiunte le seguenti osservazioni:

1° Le leghe di composizione  $\text{EuCd}_2$ ,  $\text{EuCd}_5$ ,  $\text{EuHg}_5$  corrispondono ad una fase unica, ma la loro struttura (complessa) non è stata determinata per la difficoltà di ottenere cristalli singoli per le prime due, e per l'alterabi-

(\*) 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.

lità di quella col Mercurio. Da un frammento cristallino è stato possibile ricavare l'indicazione che  $\text{EuCd}_5$  è esagonale (ma non di un tipo noto), ed ottenere il valore approssimato di  $9,2 \text{ \AA}$  per il lato  $a$  della cella elementare. Per  $\text{EuHg}_5$  si possono invece ottenere cristalli unici in forma di squamette triangolari, ma il composto, anche sotto petrolio o paraffina si altera con estrema rapidità.

2° La struttura di  $\text{EuZn}_2$  è stata ottenuta da fotogrammi delle polveri, relativamente semplici, dato che la cella rombica ha due dimensioni quasi uguali e confermata dal calcolo delle intensità eseguito per 94 riflessioni, con i seguenti valori dei parametri:  $z(\text{Eu}) = 0,552$ ;  $y(\text{Zn}) = 0,059$ ;  $x(\text{Zn}) = 0,165$  (cella elementare come in [4]). Si conoscono soltanto altri tre rappresentanti di questo tipo:  $\text{CaZn}_2$  [2],  $\text{SrZn}_2$  [3],  $\text{CeCu}_2$  [4].

TABELLA I.

*Strutture e proprietà magnetiche.*

Composto	Struttura tipo	Costanti reticolari ( $\text{Å}$ )			$\chi_M(298^\circ\text{K})$ $\cdot 10$	$\mu_B$	$\theta_C$ °K	Formula dalla analisi
		$a$	$b$	$c$				
$\text{EuZn}$	CsCl	3,808	—	—	27400	7,82	+ 14	$\text{EuZn}_{0,93}$
$\text{EuZn}_2$	$\text{CaZn}_2$	4,728	7,650	7,655	33300	8,23	+ 45	$\text{EuZn}_{2,03}$
$\text{EuZn}_5$	$\text{CaCu}_5$	5,454	—	4,285	25800	8,06	— 18	$\text{EuZn}_{5,14}$
$\text{EuZn}_{13}$	$\text{NaZn}_{13}$	12,216	—	—	25100	7,50	+ 18	$\text{EuZn}_{13,07}$
$\text{EuCd}$	CsCl	3,960	—	—	26100	7,89	— 3	$\text{EuCd}_{0,92}$
$\text{EuCd}_2$	—	—	—	—	31800	7,95	+ 50	$\text{EuCd}_{1,95}$
$\text{EuCd}_5$	—	—	—	—	25600	7,80	+ 6	$\text{EuCd}_{5,12}$
$\text{EuCd}_{11}$	$\text{BaCd}_{11}$	11,938	—	7,656	25600	7,56	+ 18	$\text{EuCd}_{10,78}$
$\text{EuHg}$	CsCl	3,880	—	—	25200	7,63	+ 11	—
$\text{EuHg}_2$	$\text{AlB}_2$	4,970	—	3,705	29400	8,00	+ 29	$\text{EuHg}_{2,03}$
$\text{EuHg}_3$	$\text{Ni}_3\text{Sn}$	6,794	—	5,074	27800	7,63	— 69	$\text{EuHg}_{3,02}$
$\text{EuHg}_5$	—	—	—	—	26600	7,79	+ 10	$\text{EuHg}_{4,81}$
$\text{CaHg}_2$	$\text{AlB}_2$	4,887	—	3,573	—	—	—	$\text{CaHg}_{2,02}$
$\text{CaHg}_3$	$\text{Ni}_3\text{Sn}$	6,633	—	5,020	—	—	—	$\text{CaHg}_{3,08}$
$\text{SrHg}_2$	$\text{AlB}_2$	4,929	—	3,869	—	—	—	$\text{SrHg}_{1,94}$
$\text{SrHg}_3$	$\text{Ni}_3\text{Sn}$	6,878	—	5,097	—	—	—	—

3° Anche la struttura di  $\text{EuCd}_{11}$  è stata ottenuta da fotogrammi delle polveri (le costanti reticolari sono state determinate da fotogrammi con camera di Guinier). I parametri sono stati posti uguali a quelli di  $\text{BaCd}_{11}$  [7], ottenendo così un'ottima concordanza fra le intensità osservate e quelle calcolate per 190 riflessioni.

4° I composti  $\text{MHg}_2$  sono riportati nella tabella come del tipo  $\text{AlB}_2$ : in realtà la loro struttura è più complicata per il fatto che gli atomi di Hg non giacciono esattamente in un piano e che inoltre questi composti presentano un tipo di disordine sul quale riferiremo in futuro.

5° Riguardo alle misure magnetiche va tenuto conto per i composti dell'Eu, come per altre sostanze fortemente paramagnetiche, della facilità con la quale si possono osservare forti differenze nelle misure, per eventuali inomogeneità dei campioni. Pur tenendo conto di ciò, i valori delle suscettività e dei momenti magnetici (tutti i composti seguono la legge di Curie-Weiss) mostrano sensibili differenze fra i composti con diverse composizioni, per esempio valori più alti per tutte le composizioni  $\text{MX}_2$ .

TABELLA II.

*Tipi di struttura e volumi della cella elementare in  $\text{Å}^3$ .*

Composto	Struttura	V/mole ( $\text{Å}^3$ )	Composto	Struttura	V/mole ( $\text{Å}^3$ )	Composto	Struttura	V/mole ( $\text{Å}^3$ )
CaZn	—	—	EuZn	CsCl	55,22	SrZn	—	—
CaZn <sub>2</sub>	CaZn <sub>2</sub>	64,56	EuZn <sub>2</sub>	CaZn <sub>2</sub>	69,22	SrZn <sub>2</sub>	CaZn <sub>2</sub>	72,83
CaZn <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	106,45	EuZn <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	110,72	SrZn <sub>5</sub>	rombico	117,53
CaZn <sub>13</sub>	NaZn <sub>13</sub>	224,42	EuZn <sub>13</sub>	NaZn <sub>13</sub>	227,87	SrZn <sub>13</sub>	NaZn <sub>13</sub>	229,16
CaCd	CsCl	56,53	EuCd	CsCl	62,10	SrCd	CsCl	64,53
CaCd <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>	75,06	EuCd <sub>2</sub>	—	—	SrCd <sub>2</sub>	—	—
CaCd <sub>5</sub>	—	—	EuCd <sub>5</sub>	—	—	SrCd <sub>5</sub>	—	—
CaCd <sub>11</sub>	—	—	EuCd <sub>11</sub>	BaCd <sub>11</sub>	272,68	SrCd <sub>11</sub>	BaCd <sub>11</sub>	277,76
CaHg	CsCl	53,07	EuHg	CsCl	58,41	SrHg	CsCl	60,70
CaHg <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	73,92	EuHg <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	79,26	SrHg <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	81,41
CaHg <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> Sn	95,63	EuHg <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> Sn	101,41	SrHg <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> Sn	104,40
CaHg <sub>5</sub>	—	—	EuHg <sub>5</sub>	—	—	SrHg <sub>5</sub>	—	—

Anche con l'inesattezza che possono presentare, le misure magnetiche indicano senza ambiguità che in questa serie di composti l'Europio ha valenza 2. Infatti per i composti dell'Eu<sup>2+</sup> le suscettività magnetiche variano

fra  $25 \cdot 10^{-3}$  e  $30 \cdot 10^{-3}$  u.e.m. [5, 6], ed i momenti magnetici intorno al valore teorico  $7,94 \mu_B$ ; mentre i derivati di  $\text{Eu}^{3+}$  hanno suscettività di circa  $5 \cdot 10^{-3}$  u.e.m. e momenti intorno a  $3,45 \mu_B$ .

Alla stessa conclusione si arriva dall'esame delle strutture cristalline e delle dimensioni relative. Fra quelli studiati si hanno tre casi per i quali le strutture sono differenti fra composti delle Terre rare e degli alcalino terrosi. Le Terre rare non formano i composti  $\text{MZn}_{13}$ ; danno composti  $\text{MCd}_2$ , tipo  $\text{CdJ}_2$ ; ed  $\text{MCd}_{11}$ , cubici, tipo  $\text{BaHg}_{11}$  [6]. L'Europio forma  $\text{EuZn}_{13}$  isomorfo con  $\text{CaZn}_{13}$  e  $\text{SrZn}_{13}$ ;  $\text{EuCd}_{11}$  isomorfo con  $\text{SrCd}_{11}$  ed  $\text{EuCd}_2$  che appare dai fotogrammi delle polveri isomorfo con  $\text{SrCd}_2$ , e non del tipo  $\text{CdJ}_2$ . Sia in questi che negli altri composti esaminati, gli atomi di Eu hanno inoltre dimensioni intermedie fra quelle del Ca e dello Sr, assai vicine a quest'ultimo, e nettamente superiori a quelle dei composti corrispondenti delle Terre rare trivalenti come si può vedere dal confronto dei volumi delle celle elementari relative (Tabella II).

In questa prima serie di composti, il comportamento dell'Europio è dunque quello di un metallo alcalino terroso, invece che di una Terra rara, il che è legato alla grande stabilità della configurazione elettronica di  $\text{Eu}^{2+}$ . L'altro fattore da considerare è la elettronegatività dell'altra specie atomica, che per Zn, Cd, Hg è abbastanza piccola. Resta quindi da esaminare la possibilità di formazione di composti intermetallici dell' $\text{Eu}^{3+}$  con elementi più elettro-negativi del 3° e 4° gruppo del sistema periodico.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. IANDELLI, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXX, 201 (1961).
- [2] J. WIETING, « Naturwiss. », 48, 401 (1961).
- [3] B. G. BERGMAN, P. J. SHLICHTA, « Acta Crystall. », 17, 65 (1964).
- [4] A. C. LARSON, D. T. CROMER, « Acta Crystall. », 14, 73 (1961).
- [5] G. FOËX, C. GORTER, L. SMITS, *Constantes selectionnees - Diamagnetisme et Paramagnetisme*, Masson edit., Paris 1957.
- [6] K. A. GSCHNEIDER, *Rare Earth Alloys*, Van Nostrand Co., 1961.
- [7] M. J. SANDERSON, N. C. BACUZIGER « Acta Crystall. », 6, 627 (1953).