

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ASSUNTA FERRO RUGGIERO, GIORGIO L. OLCESE

## **Sul comportamento magnetico del Cerio nei composti intermetallici. - IV. I sistemi Ce-Si, Ce-Ge, Ce-Sn, Ce-Pb**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 37 (1964), n.3-4, p.  
169-174.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1964\\_8\\_37\\_3-4\\_169\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_3-4_169_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.* — IV. *I sistemi Ce—Si, Ce—Ge, Ce—Sn, Ce—Pb* (\*).  
Nota (\*\*) di ASSUNTA FERRO RUGGIERO e GIORGIO L. OLCESE, presentata dal Socio G. B. BONINO.

Vengono riportati in questa Nota i dati magnetici dei composti dei sistemi Ce—Si, Ce—Ge, Ce—Sn e Ce—Pb. Per ciò che riguarda le generalità sulla preparazione delle leghe, sul controllo röntgenografico e sulle misure magnetiche si rimanda alle Note precedenti [1].

I metalli usati erano Ce elettrolitico al 99,6 %; Si Fluka al 99,9 %; Ge Montevecchio al 99,99 %; Sn e Pb Merck al 99,99 %.

#### IL SISTEMA CERIO-SILICIO.

In base agli studi effettuati su questo sistema da Vogel [2], Brewer e Krikorian [3], risulta che le fasi intermedie in esso presenti sono:  $Ce_3Si$ ,  $Ce_2Si$ ,  $Ce_3Si_3$ ,  $CeSi$  e  $CeSi_2$ .

La preparazione di questi composti è stata eseguita riscaldando fino a fusione (temperatura massima 1550°C) in crogiuoli di Pythagoras, sotto argon, i due elementi in quantità stechiometriche.

Le leghe ottenute presentavano l'aspetto di blocchetti di fusione di colore grigio metallico, ben cristallizzati, non alterabili all'aria e fragili.

I fotogrammi X delle polveri (effettuati usando la radiazione  $K_{\alpha}Cu$ ) hanno confermato per  $CeSi_2$  la struttura già conosciuta tetragonale tipo  $ThSi_2$ , con le seguenti costanti reticolari:  $a = 4,192 \text{ \AA}$ ;  $c = 13,903 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 3,3166$ .

Poiché la differenza che si è riscontrata fra questi dati e quelli noti ( $a = 4,175 \text{ \AA}$ ;  $c = 13,848 \text{ \AA}$  [3] [4] [5];  $a = 4,27 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,88 \text{ \AA}$  [6] [7]) poteva essere dovuta all'esistenza di un certo intervallo di soluzione solida, come già supposto da K. Gschneidner [8], si sono preparati diversi campioni intorno alla composizione stechiometrica (28,62 % Si). Come si vede dalla Tabella II, i valori delle costanti reticolari variano sensibilmente fra il 26,40 % di Si circa e il 28,62 % Si, confermando la possibilità di esistenza — in tale intervallo — di una soluzione solida.

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

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

L'analisi chimica è stata eseguita attaccando le leghe, finemente polverizzate sotto gas inerte, con una miscela di HCl diluito e  $H_2O_2$ , e determinando il silicio come  $SiO_2$  e il cerio come  $CeO_2$ . Nella Tabella I ne sono riportati i risultati.

Nella stessa Tabella e nella fig. 1 (per l'interpretazione della figura si veda [1]) sono riuniti i dati delle misure di suscettività magnetica fra  $+200^\circ C$  e  $-200^\circ C$ . Tutte le fasi esaminate seguono la legge di Curie-Weiss e presentano valori della suscettività, del momento magnetico e della temperatura di Curie abbastanza vicini a quelli normali per  $Ce^{3+}$ , fatta eccezione per  $CeSi_2$  che mostra valori molto minori della suscettività e del momento magnetico apparente.

Questo comportamento anomalo è stato confermato su diversi campioni, ripreparati usando cerio elettrolitico di alta purezza (99,95 %) quasi esente da ferro (0,0027 % Fe), purificato elettroliticamente con un procedimento simile a quello descritto da Henry La Blanchetais [9].

TABELLA I.

Composto $TR_xM_y$	%TR trov. (teor.)		%M trov. (teor.)		Composizione effettiva	$X_M^{298^\circ K} 10^6$	$\mu_B$	$\theta_C^\circ K$
$Ce_3Si$	93,93	(93,74)	5,32	(6,26)	$Ce_3Si_{0,90}$	2347	2,58	— 60
$Ce_2Si$	91,11	(90,89)	8,05	(9,11)	$Ce_2Si_{0,92}$	2336	2,55	— 46
$Ce_5Si_3$	88,76	(89,27)	10,38	(10,73)	$Ce_5Si_{3,02}$	2500	2,61	— 43
$CeSi$	83,04	(83,30)	16,57	(16,70)	$CeSi$	2564	2,50	— 7
$CeSi_2$	71,30	(71,38)	28,45	(28,62)	$CeSi_2$	1812	2,94	—299
$Ce_3Ge$	83,73	(85,27)	16,04	(14,73)	$Ce_3Ge_{1,16}$	2415	2,57	— 41
$Ce_5Ge_3$	74,60	(76,29)	24,67	(23,71)	$Ce_5Ge_{3,22}$	2475	2,54	— 26
$CeGe$	65,68	(65,87)	33,60	(34,13)	$CeGe_{0,99}$	2475	2,51	— 19
$CeGe_2$	49,85	(49,11)	49,85	(50,89)	$CeGe_{1,93}$	2577	2,46	+ 5
$Ce_2Sn$	69,64	(70,25)	30,20	(29,75)	$Ce_2Sn_{1,02}$	2646	2,57	— 13
$Ce_2Sn_3$	42,48	(44,04)	57,27	(55,96)	$Ce_2Sn_{3,18}$	2646	2,55	— 8
$CeSn_3$	27,95	(28,24)	72,16	(71,76)	$CeSn_{3,05}$	1931	2,78	—203
$Ce_2Pb$	55,60	(57,49)	44,16	(42,51)	$Ce_2Pb_{1,08}$	2481	2,44	— 1
$CePb$	39,44	(40,34)	59,47	(59,66)	$CePb_{1,02}$	2615	2,49	+ 1
$CePb_3$	17,87	(18,40)	81,75	(81,60)	$CePb_{3,07}$	2660	2,59	— 16
$PrSn_3$	27,58	(28,35)	72,25	(71,65)	$PrSn_{3,10}$	5128	3,55	— 10
$NdSn_3$	28,02	(28,83)	72,00	(71,17)	$NdSn_{3,12}$	5025	3,63	— 34

## IL SISTEMA CERIO-GERMANIO.

Di questo sistema non è noto il diagramma di stato. Sulla base degli studi di A. Iandelli [10] [11] sul sistema Pr—Ge, abbiamo preparato le seguenti fasi intermedie:  $Ce_3Ge$ ,  $Ce_5Ge_3$ ,  $CeGe$ ,  $CeGe_2$ .

I vari composti sono stati ottenuti per fusione a  $1500^\circ C$  in crogiuolo di Pythagoras sotto argon. Poiché  $Ce_3Ge$ ,  $Ce_5Ge_3$  e  $CeGe$  dovrebbero essere a massimo nascosto (per analogia con  $Pr_3Ge$ ,  $Pr_5Ge_3$  e  $PrGe$ ), i campioni relativi sono stati ricotti a  $900^\circ C$  sotto vuoto, per cinque giorni.

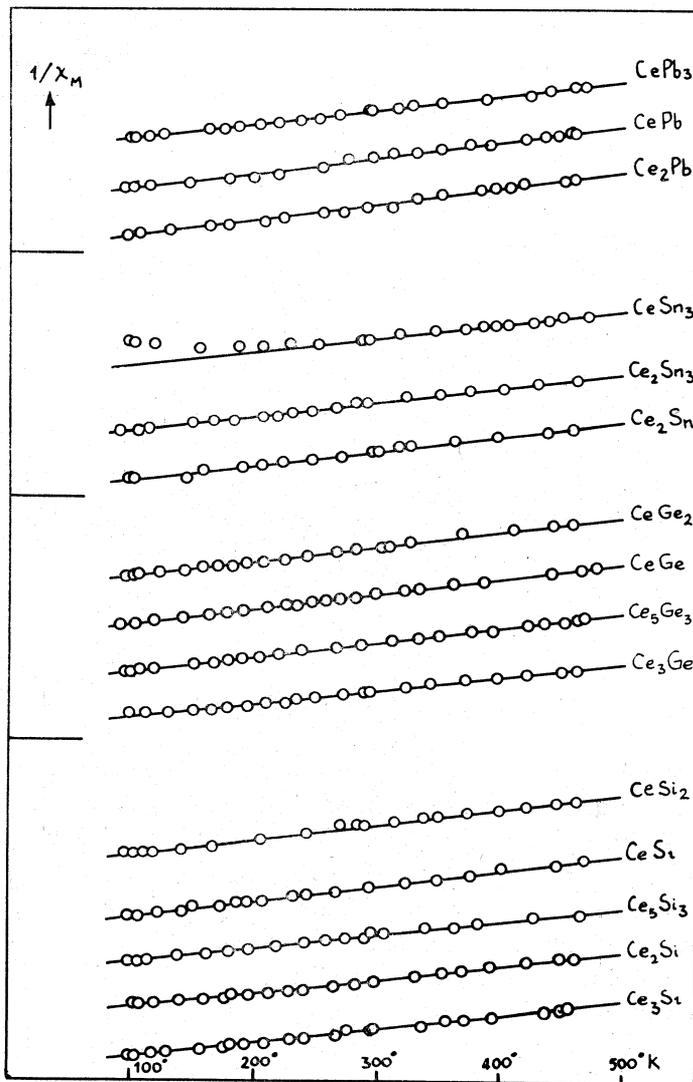


Fig. 1.

Le leghe ottenute, ben cristallizzate, di colore grigio lucente, erano fragili e poco alterabili all'aria, salvo  $Ce_3Ge$ .

Solo per  $CeGe_2$  è stata determinata, dai fotogrammi delle polveri, la struttura che è risultata, in accordo con i dati conosciuti, tetragonale tipo  $ThSi_2$ , con  $a = 4,276 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,059 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 3,288$  (valori precedenti:  $a = 4,280 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,037 \text{ \AA}$  [11]).

Per l'analisi chimica, le leghe, in forma di polvere fine, sono state attaccate con una soluzione acquosa di  $HCl$  e  $H_2O_2$ . Il germanio è stato separato distillandone il cloruro, e determinato come  $GeO_2$ , dopo precipitazione con tannino.

TABELLA II.

Formula effettiva	Costanti reticolari in $\text{\AA}$			$X_M^{298^\circ K} 10^6$	$\mu_B$	$\theta_C^\circ K$
$CeSi_{1,77}$	$a = 4,176$	$c = 13,85$	$c/a = 3,317$	2128	2,47	— 73
$CeSi_{1,79}$	$a = 4,176$	$c = 13,85$	$c/a = 3,317$	2012	2,67	— 142
$CeSi_{1,90}$	$a = 4,188$	$c = 13,88$	$c/a = 3,314$	1980	2,37	— 56
$CeSi_{1,97}$	$a = 4,193$	$c = 13,90$	$c/a = 3,315$	1678	2,83	— 297
$CeSi_{1,98}$	$a = 4,193$	$c = 13,91$	$c/a = 3,317$	1736	2,77	— 244
$CeSi_2$	$a = 4,192$	$c = 13,90$	$c/a = 3,316$	1812	2,94	— 299

La Tabella I riporta i dati analitici e le proprietà magnetiche. Da tale tabella e dal grafico di fig. 1 risulta che ogni composto del sistema segue la legge di Curie-Weiss con valori della suscettività e del momento molto vicini a quelli teorici per  $Ce^{3+}$ .

#### IL SISTEMA CERIO-STAGNO.

Il diagramma di stato di questo sistema è stato studiato da Vogel e Heumann [12] [13]. Sulla base dei loro risultati sono state preparate, per fusione in crogiuolo di Pythagoras saldato sotto argon in bomba di ferro, le fasi intermedie corrispondenti alle composizioni  $Ce_2Sn$ ,  $Ce_2Sn_3$  e  $CeSn_3$ .

Le leghe ottenute sono ben cristallizzate, fragili, di colore grigio metallico.  $Ce_2Sn$  è alterabile all'aria e notevolmente piroforico.

I fotogrammi delle polveri, effettuati usando la radiazione  $K_\alpha Cu$ , hanno mostrato per la fase  $CeSn_3$  una struttura cubica a facce centrate tipo  $AuCu_3$  con  $a = 4,722 \text{ \AA}$ , in ottimo accordo con i dati conosciuti ( $a = 4,720 \text{ \AA}$  [11] [14]).

L'analisi chimica è stata eseguita determinando il cerio come ossido e lo stagno come  $SnO_2$  dopo averlo separato come acido metastannico. L'at-

tacco delle leghe di partenza, ridotte in polvere fine, è stato effettuato con acido nitrico diluito per  $\text{CeSn}_3$  e con una miscela di acido cloridrico, acqua e acqua ossigenata per  $\text{Ce}_2\text{Sn}$  e  $\text{Ce}_2\text{Sn}_3$ .

Esaminando i dati magnetici, riuniti nella Tabella I e in fig. 1, si rileva che, mentre  $\text{Ce}_2\text{Sn}$  e  $\text{Ce}_2\text{Sn}_3$  presentano un comportamento regolare seguendo la legge di Curie-Weiss con valori della suscettività, del momento e della  $\theta_C$  vicini a quelli teorici per il cerio trivalente,  $\text{CeSn}_3$  mostra una interessante anomalia. Per avere conferma di tale comportamento magnetico, si sono preparati vari campioni di  $\text{CeSn}_3$ , usando - come per  $\text{CeSi}_2$  - cerio di alta purezza. In tutti i casi si sono ottenuti gli stessi risultati. Le proprietà anomale di  $\text{CeSn}_3$  possono essere così, descritte: la suscettività magnetica presenta valori molto minori di quelli calcolabili per  $\text{Ce}^{3+}$ , ed aumenta regolarmente al diminuire della temperatura fino a circa  $-55^\circ\text{C}$ . Al di sotto di questa temperatura, la suscettività tende lentamente a diminuire secondo un andamento non facilmente interpretabile sulla base di questi soli dati. Nell'intervallo fra  $+200^\circ\text{C}$  e  $-55^\circ\text{C}$  la variazione di  $1/X_M$  con  $T$  è lineare, per cui se ne possono dedurre i valori apparenti del momento magnetico e di  $\theta_C$  riportati nella Tabella I.

Al fine di poter indagare la possibile natura dell'anomalia magnetica mostrata da  $\text{CeSn}_3$ , al di sotto di  $-55^\circ\text{C}$ , sono state preparate le leghe isomorfe  $\text{PrSn}_3$ , e  $\text{NdSn}_3$ , ed è stato studiato il loro comportamento magnetico. Sono stati usati Pr e Nd Lindsay al 99,9%. I dati riguardanti l'analisi e le proprietà magnetiche dei due composti sono riportati in calce alla Tabella I.

Le costanti reticolari, determinate dai fotogrammi delle polveri per estrapolazione secondo il metodo di Nelson e Riley, sono le seguenti:  $\text{PrSn}_3$   $a = 4,725 \pm 0,002 \text{ \AA}$  (valore precedente  $a = 4,713 \text{ \AA}$  [15]);  $\text{NdSn}_3$   $a = 4,709 \pm 0,002 \text{ \AA}$  (valore precedente  $a = 4,705 \text{ \AA}$  [11]).

Poiché in tutto l'intervallo di temperatura ( $+200^\circ\text{C}/-200^\circ\text{C}$ )  $\text{PrSn}_3$  e  $\text{NdSn}_3$  seguono regolarmente la legge di Curie-Weiss con valori di  $X_M$ ,  $\mu_B$  e  $\theta_C$  molto vicini a quelli normali per  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ , si deve dedurre che le particolari proprietà magnetiche di  $\text{CeSn}_3$  dipendono da un comportamento anomalo del cerio.

#### IL SISTEMA CERIO-PIOMBO.

I composti di questo sistema hanno formula  $\text{Ce}_2\text{Pb}$ ,  $\text{CePb}$  e  $\text{CePb}_3$  [13]. La loro preparazione è stata effettuata per fusione in crogiuolo di Pythagoras saldato in bomba di ferro sotto argon.

Le leghe ottenute sono cristalline, fragili, lievemente alterabili all'aria.

In accordo con la letteratura, i fotogrammi X delle polveri hanno mostrato per  $\text{CePb}_3$  la struttura tipo  $\text{AuCu}_3$  con  $a = 4,875 \text{ \AA}$  (valore noto:  $a = 4,874 \text{ \AA}$  [14]).

L'analisi chimica è stata effettuata separando il piombo come solfuro e determinandolo come iodato. Il cerio è stato determinato come ossido.

Le fasi intermedie di questo sistema seguono regolarmente la legge di Curie-Weiss fra  $+200^{\circ}\text{C}$  e  $-200^{\circ}\text{C}$ , e le loro proprietà magnetiche mostrano che il cerio è presente in ogni lega come ione trivalente.

#### OSSERVAZIONI.

Dai valori delle costanti reticolari delle fasi  $\text{TRSi}_2$  riportati da Gschneidner [8], si nota che il rapporto assiale  $c/a$  appare crescente al diminuire del raggio atomico della Terra Rara. Fa eccezione il composto del cerio, che presenta un rapporto  $c/a$  più elevato di quello che ci si dovrebbe aspettare. Questo fatto potrebbe indicare che il raggio atomico medio del cerio è diminuito in  $\text{CeSi}_2$ , il che potrebbe essere messo in relazione con la presenza nel reticolo di tale composto di un certa percentuale di ioni  $\text{Ce}^{4+}$ .

Questa assunzione permette anche di interpretare i bassi valori presentati dalla suscettività magnetica di  $\text{CeSi}_2$  e di  $\text{CeSn}_3$ .

È interessante notare che, dal confronto fra le proprietà magnetiche delle due coppie di fasi isomorfe  $\text{CeSi}_2$ ,  $\text{CeGe}_2$  e  $\text{CeSn}_3$ ,  $\text{CePb}_3$ , si vede che la tendenza del cerio a comportarsi secondo la valenza 4 non appare semplicemente legata al fattore elettrochimico, che è sensibilmente uguale per i composti delle due coppie.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. L. OLCESE, «Atti Acc. Naz. Lincei», Rend. Classe sc. fis., mat. e nat., ser. VIII, vol. XXXIV, fasc. 6 (1963).
- [2] R. VOGEL, «Z. anorg. Chem.», 84, 323 (1913).
- [3] L. BREWER, O. KRİKORIAN, «J. Electrochem. Soc.», 103, 38 (1956).
- [4] W. H. ZACHARIASEN, «Acta Cryst.», 2, 94 (1949).
- [5] G. BRAUER, H. HAAG, «Z. anorg. Chem.», 267, 198 (1952).
- [6] J. A. PERRI, Ph. D. Thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn N. Y. (1958); J. A. PERRI, I. BINDER, B. POST, «J. Phys. Chem.», 63, 616 (1959).
- [7] R. D. GRINTHAL, WADC - TR - 53-190, parte VI (maggio 1958).
- [8] K. A. GSCHNEIDNER Jr., *Rare Earth Alloys*, Van Nostrand Co. Inc. Princeton, New Jersey (1961).
- [9] CH. HENRY LA BLANCHETAIS, «C. R.», 220, 313 (1945).
- [10] A. IANDELLI, «Atti Acc. Naz. Lincei», Rend. Classe Sci. fis. mat. e nat., 6, 727 (1949).
- [11] A. IANDELLI, Paper N° 3 F pp3F in *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds*. Her Majesty's Stationery Office - London (1959).
- [12] R. VOGEL, «Z. anorg. Chem.», 72, 319 (1911).
- [13] R. VOGEL, T. HEUMANN, «Z. Metallk.», 35, 29 (1943).
- [14] E. ZINTL, S. NEUMAYR, «Z. Elektrochem.», 39, 86 (1933).
- [15] A. ROSSI, «Gazz. Chim. Ital.», 64, 832 (1934).