

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ANDREA PALENZONA, FRANCO MERLO

## Sui composti di formula $M_5X_3$ formati dalle terre rare con lo Sn

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.4, p. 617–622.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1966\\_8\\_40\\_4\\_617\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_4_617_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  $M_5X_3$  formati dalle terre rare con lo Sn<sup>(\*)</sup>.* Nota di ANDREA PALENZONA e FRANCO MERLO, presentata <sup>(\*\*)</sup> dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Eleven new rare earth intermetallic compounds with Sn of  $M_5Sn_3$  composition have been found from metallographic and X-ray analyses. Eu and Yb behave differently and Ce also: the  $M_5X_3$  phase appears not to be stable for these three metals. Their structure type is that of  $Mn_5Si_3$  and the packing sequence is briefly described. Lattice constant values plotted vs. rare earth trivalent ionic radius show a linear decrease from La to Lu.

Il comportamento dello Sn in lega con le terre rare è stato studiato completamente soltanto per La, Ce, Pr [1] determinandone il diagramma di stato, basato principalmente sull'analisi termica e metallografica. I tre diagrammi di stato sono simili tra loro e mostrano la presenza delle sole fasi  $M_2Sn$ ,  $M_2Sn_3$ ,  $MSn_3$ . Soltanto per quelle di composizione 1 : 3 si conosce la struttura cristallina di tipo  $AuC u_3$ .

In analogia con l'esistenza dei composti delle terre rare  $M_5Ge_3$  [2] [3] [4] di  $Sc_5Sn_3$  e di  $Y_5Sn_3$  [5] tutti con struttura esagonale tipo- $Mn_5Si_3$  [6], è stato svolto questo lavoro per vedere se esistevano i corrispondenti composti di tutte le terre rare di formula generale  $M_5Sn_3$ .

I metalli delle terre rare impiegati erano della Michigan Corp., Nuclear Corp., Lindsay Corp., Gallard Schlesinger U.S.A. con purezza tra il 99,4% e il 99,6%; lo Sn era un prodotto della Light Corp. Inghilterra al 99,99%.

La preparazione è stata effettuata in tutti i casi mediante reazione diretta tra le quantità stechiometriche dei due elementi calcolate sulla base di 1 gr. di terra rara. I due metalli in forma di trucioli, intimamente mescolati, venivano pressati in pastiglie cilindriche e portati a fusione sotto Argon in recipienti chiusi di Tantalio. La, Ce, Pr reagiscono energicamente a bassa temperatura già al di sotto di 250°C con forte sviluppo di calore che porta alla fusione parziale della lega; le altre terre rare reagiscono con lo Sn sempre meno energicamente e a temperature superiori (400°C). A fusione avvenuta la lega veniva lasciata raffreddare rapidamente ottenendo dei lingottini compatti, lucenti, ben cristallizzati, di ossidabilità crescente dal Lu al La. Le temperature di fusione, determinate approssimativamente, variavano tra 1200°C e 1500°C dalle prime terre rare alle ultime.

(\*) 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 in parte finanziata dall'Office Chief Research and Development, US Department of the Army, attraverso il suo Ufficio di Ricerche europeo.

(\*\*) Nella seduta del 16 aprile 1966.

L'omogeneità dei composti preparati è stata controllata con l'analisi micrografica (La, Sm, Gd, Tb, Dy, Er) che ha confermato la presenza di un'unica fase sulla composizione  $M_5Sn_3$  ad eccezione di  $Ce_5Sn_3$ ,  $Eu_5Sn_3$ ,  $Yb_5Sn_3$  che apparivano eterogenei.

Tutti i campioni così ottenuti sono stati esaminati mediante i R—X; l'analisi roentgenografica è stata eseguita con il metodo delle polveri su film asimmetrici usando la radiazione  $K_{\alpha}$  del Fe. Le costanti reticolari sono state ottenute dalle riflessioni con indici più alti con il metodo dei minimi quadrati ed i loro valori sono riportati nella Tabella I.

TABELLA I.

*Costanti reticolari dei composti  $M_5Sn_3$ .*

	$a$ (Å)	$c$ (Å)
$La_5Sn_3$ . . . . .	9,416	6,926
$Ce_5Sn_3$ . . . . .	—	—
$Pr_5Sn_3$ . . . . .	9,285	6,752
$Nd_5Sn_3$ . . . . .	9,200	6,717
$Sm_5Sn_3$ . . . . .	9,089	6,610
$Eu_5Sn_3$ . . . . .	—	—
$Gd_5Sn_3$ . . . . .	9,020	6,568
$Tb_5Sn_3$ . . . . .	8,947	6,535
$Dy_5Sn_3$ . . . . .	8,889	6,491
$Ho_5Sn_3$ . . . . .	8,848	6,461
$Er_5Sn_3$ . . . . .	8,799	6,442
$Tm_5Sn_3$ . . . . .	8,776	6,411
$Yb_5Sn_3$ . . . . .	—	—
$Lu_5Sn_3$ . . . . .	8,679	6,349

I fotogrammi delle polveri di  $Eu_5Sn_3$  e  $Yb_5Sn_3$  sono ricchi di righe non identificabili con quelle di una struttura tipo  $Mn_5Si_3$ ; una misura di suscettività magnetica, a temperatura ambiente, ha mostrato che su questa composizione Eu e Yb erano nello stato bivalente e presumibilmente per questa ragione incapaci di formare tale fase. Diversi campioni di  $Ce_5Sn_3$  hanno sempre fornito lo stesso fotogramma Debye, anche dopo ricottura prolungata a  $1000^{\circ}C$ . Sono stati allora preparati  $La_2Sn$ ,  $Ce_2Sn$ ,  $Pr_2Sn$  ottenendo fotogrammi pres-

soché identici tra loro e simili a quelli di Ce<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>. Misure di suscettività magnetica effettuate su un campione di composizione Ce<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> fino a bassa temperatura (— 170° C) non denunciano d'altra parte nessuna anomalia mostrando che la maggior parte del Ce è nello stato trivalente:  $\chi_M^{298^\circ \text{K}} = 2400 \cdot 10^{-6}$  u.e.m.;  $\mu_B = 2,54$ ;  $\theta = -26^\circ \text{K}$  mentre i valori teorici per i composti del Ce trivalente sono:  $\chi_M^{298^\circ \text{K}} = 2500 \cdot 10^{-6}$  u.e.m.;  $\mu_B = 2,56$ . Rimane quindi da chiarire il perché non si riesca ad ottenere il composto Ce<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> con questo metodo di preparazione.

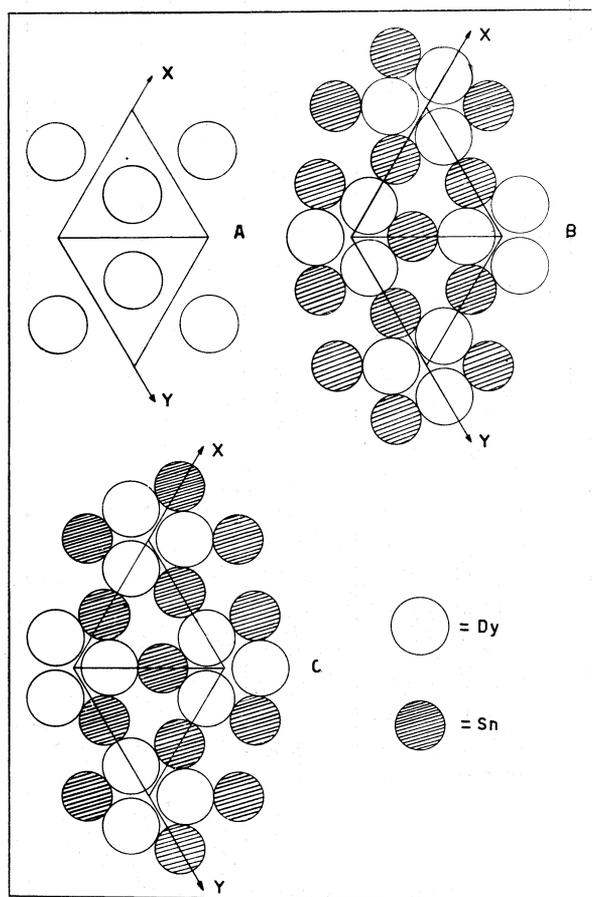


Fig. 1. — Sequenza degli strati nella struttura del composto Dy<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>.

Per tutte le altre terre rare esiste la fase M<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> esagonale tipo Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ( $D_{6h}^3$  — P6<sub>3</sub> mcm), n° 193 delle tabelle internazionali con Z = 2 molecole per cella [6]. Il calcolo delle intensità è stato effettuato per il composto Dy<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> per 100 riflessioni; il miglior accordo fra intensità calcolate e osservate, riportate nella Tabella II, si è avuto con i seguenti valori dei parametri:  $x_{\text{Dy}} = 0,238$   $x_{\text{Sn}} = 0,593$ . Poiché il rapporto assiale  $c/a$  è praticamente costante per tutta

TABELLA II.

*Intensità calcolate e osservate per Dy<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>.*

<i>h k l</i>	<i>I<sub>calc</sub></i>	<i>I<sub>oss</sub></i>	<i>h k l</i>	<i>I<sub>calc</sub></i>	<i>I<sub>oss</sub></i>	<i>h k l</i>	<i>I<sub>calc</sub></i>	<i>I<sub>oss</sub></i>
1 0 0	0,9	—	2 0 4	0,8	—	6 1 1	4,1	<i>md</i> <sup>-</sup>
1 1 0	0,1	—	4 1 2	3,7	—	5 2 2	11,4	
2 0 0	1,4	—	3 3 0	0,05	—	2 2 5	4,3	<i>md</i>
1 1 1	0,7	—	4 2 0	14,5	<i>md</i> <sup>-</sup>	5 0 4	17,7	
0 0 2	9,0	<i>d</i>	3 3 1	21,9	<i>m</i> <sup>-</sup>	4 4 0	15,3	<i>md</i>
1 0 2	13,5	<i>d</i> <sup>+</sup>	4 2 1	2,6	<i>m</i> <sup>-</sup>	3 1 5	7,8	
2 1 0	25,8	<i>m</i>	2 1 4	18,3		<i>mf</i>	6 1 2	6,3
2 1 1	85,7	<i>ff</i>	5 0 2	41,4	—		5 3 0	1,4
1 1 2	61,7	<i>f</i>	5 1 0	7,0		<i>m</i> <sup>+</sup>	7 0 0	0,4
3 0 0	26,3	<i>m</i>	3 0 4	20,8	<i>m</i> <sup>+</sup>		4 4 1	7,5
2 0 2	7,3	<i>dd</i>	3 2 3	9,0		<i>m</i> <sup>+</sup>	3 3 4	0,1
2 2 0	1,9	—	5 1 1	4,7	—		4 3 3	7,0
2 1 2	0,7	—	3 3 2	23,9		<i>ddd</i>	5 3 1	0,7
3 1 0	4,5	<i>ddd</i>	4 2 2	2,3	—		4 2 4	41,1
2 2 1	6,4	<i>dd</i>	4 1 3	0,01		—	0 0 6	4,3
3 1 1	10,8	<i>d</i>	2 2 4	1,8	<i>ddd</i>		1 0 6	7,4
3 0 2	0,6	—	3 1 4	4,6		—	5 2 3	18,6
1 1 3	0,3	—	6 0 0	0,3	—		6 2 0	16,9
4 0 0	3,6	—	5 1 2	0,01		—	6 2 1	31,3
2 2 2	21,6	<i>md</i>	4 3 0	0,9	—		5 1 4	25,0
3 1 2	3,2	—	1 1 5	0,2		<i>d</i>	4 4 2	0,3
3 2 0	1,1	—	4 3 1	4,7	<i>d</i>		1 1 6	43,4
2 1 3	44,0	<i>f</i> <sup>-</sup>	4 0 4	4,5		<i>d</i>	3 2 5	17,4
3 2 1	11,8	<i>d</i>	5 2 0	9,2	<i>md</i>		5 3 2	51,3
4 1 0	19,4	<i>md</i>	3 3 3	22,1		<i>md</i> <sup>-</sup>	7 0 2	21,2
4 0 2	27,3	<i>m</i>	5 2 1	12,1	—		2 0 6	5,7
4 1 1	0,01	—	4 2 3	2,7		—	6 1 3	8,1
0 0 4	17,8	<i>md</i>	3 2 4	1,8	<i>md</i>		4 1 5	0,01
1 0 4	0,2	—	6 0 2	21,4		<i>mf</i>	7 1 0	19,4
3 2 2	6,3	<i>d</i>	2 1 5	35,5	—		6 2 2	2,1
2 2 3	3,8		<i>d</i>	4 3 2		5,9	<i>md</i>	2 1 6
5 0 0	7,9	—		6 1 0	18,9	<i>mf</i>		7 1 1
1 1 4	0,1		<i>dd</i>	4 1 4	34,2		—	6 0 4
3 1 3	6,6	5 1 3		5,4				

la serie ( $c/a = 0,73$ ) i valori dei 2 parametri saranno all'incirca uguali per tutti gli altri composti. La fig. 1 mostra i 3 tipi di strati, normali all'asse  $z$ , che formano questa struttura; la successione di tali strati nella cella elementare è la seguente: ABACA.

Poiché è possibile l'esistenza di composti  $M_5Sn_4$ , tipo  $Ti_5Ga_4$  [7], aventi struttura simile alle fasi  $M_5Sn_3$  con l'introduzione di due atomi di Sn in posi-

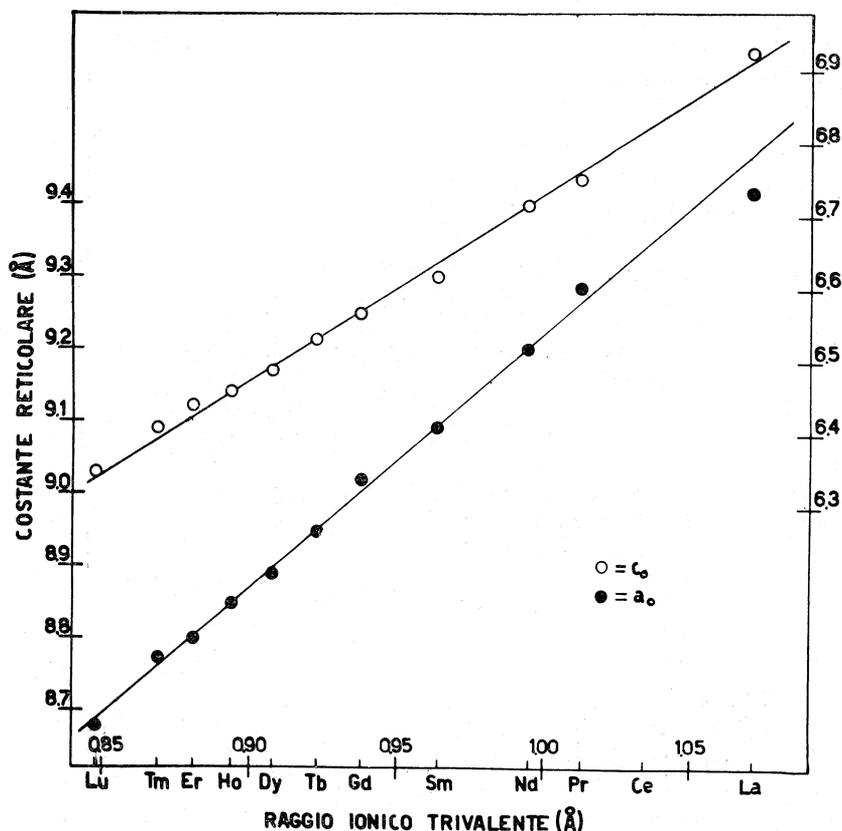


Fig. 2. - Costanti reticolari in funzione dei raggi ionici delle terre rare trivalenti.

zione  $000,00\ 1/2$ , è stato preparato con lo stesso metodo un campione di composizione  $Gd_5Sn_4$ : esso appare nettamente eterogeneo al microscopio ed il suo fotogramma Debye è completamente diverso da quelli di tipo  $Mn_5Si_3$ . Anche la possibilità di formazione di soluzioni solide estese è stata scartata in quanto un campione di composizione  $Gd_5Sn_{2,75}$  quasi completamente omogeneo al microscopio ha fornito un fotogramma delle polveri identico a quello ottenuto sulla composizione  $Gd_5Sn_3$  e valori delle costanti reticolari pressoché invariati:  $a = 9,024\ \text{Å}$ ,  $c = 6,561\ \text{Å}$ .

Nella Figura 2 sono riportati i valori delle costanti reticolari in funzione del raggio ionico trivalente delle terre rare. Come è già stato fatto osservare

per altre serie di composti isomorfi delle terre rare [8] [9] anche in questo caso si ha una variazione lineare dei parametri reticolari dal La al Lu; le rette sono state calcolate con il metodo dei minimi quadrati dai valori sperimentali.

Può essere interessante a questo punto vedere se le terre rare formano la fase tipo  $Mn_5Si_3$  anche con il Pb, ultimo elemento del IV gruppo A del sistema periodico e di dimensioni sensibilmente maggiori dello Sn; questo sarà appunto l'oggetto di una prossima ricerca.

Gli Autori desiderano ringraziare il prof. A. Iandelli per l'assistenza ed i suggerimenti forniti durante lo svolgimento del presente lavoro.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] K. A. GSCHNEIDNER Jr., *Rare Earth Alloys*, ediz. D. Van Nostrand (1961).
- [2] J. ARBUCKLE e E. PARTHÉ, « *Acta Cryst.* », 15, 1205 (1962).
- [3] E. I. GLADISHEVSKIJ, « *Zhur. Strukt. Khim. Akad. Nauk. SSSR.* », 5, 919 (1964).
- [4] J. L. MORIARTY, R. O. GORDON e J. E. HUMPHREYS, « *Acta Cryst.* » 19, 285 (1965).
- [5] W. JEITSCHKO e E. PARTHÉ, « *Acta Cryst.* », 19, 275 (1965).
- [6] W. B. PEARSON, *Handbook of lattice spacings*, ediz. Pergamon Press (1958).
- [7] K. SCHUBERT, *Kristallstrukturen zweigcomponentiger Phasen*, ediz. Springer-Verlag (1964), 305.
- [8] A. IANDELLI, *Rare Earth Research*, ediz. MacMillan (1961), 135.
- [9] A. IANDELLI, « *Zeit. Anorg. Allgem. Chem.* », 330 221 (1964).