ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

Rendiconti

Aldo Landelli, Andrea Palenzona

Sulla struttura dei composti intermetallici delle terre rare di formula $\rm MSn_2$

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **40** (1966), n.4, p. 623–628.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_4_623_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/

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Accademia Nazionale dei Lincei, 1966.

Chimica. — Sulla struttura dei composti intermetallici delle terre rare di formula $MSn_2^{(*)}$. Nota di Aldo Iandelli e Andrea Palenzona, presentata ^(**) dal Socio G. B. Bonino.

SUMMARY. — The micrographic and X-ray examination of the richest tin part of the rare earths-tin systems showed the existence, from La to Lu, of a stable phase corresponding to the MX_3 composition, while for the following elements (including Y) a phase with the formula MSn_2 becomes stable. Eu and Yb behave differently, because of their divalency. The structure has been determined, from $GdSn_2$ to $LuSn_2$, by single crystal X-ray analyses, finding the orthorhombic $ZrSi_2$ type.

For the first r.e. (La, Ce, Pr, Nd, Sm) this phase appears not to be stable and for the system Ce—Sn the composition Ce_3Sn_7 and Ce_2Sn_5 have been found as homogeneous ones. Lattice constant values are reported with a discussion of the existence range and structure type for the MX₂ compounds of the r.e. with Si, Ge, Sn.

In un recente lavoro di Harris e Raynor [1], è stata messa in evidenza una differenza di comportamento fra le terre rare nelle leghe con lo stagno. Mentre gli elementi dal La al Gd formano come fase più ricca di Sn il composto MSn_3 , i successivi (eccetto l'Yb) dànno per questa composizione un miscuglio di Sn e di un'altra fase di formula MSn_x con x < 3. Nel presente lavoro abbiamo riesaminato la questione per determinare la composizione e la struttura di questa nuova fase e per vedere se essa fosse presente o no per tutte le terre rare.

La preparazione delle leghe è stata effettuata per fusione dei due elementi sotto argon in recipienti chiusi di tantalio a circa 1400°C. I metalli delle terre rare usati provenivano dalla Michigan Corp., Lindsay Corp., Gallard–Schlesinger Corp., U.S.A. ed avevano una purezza di 99,4–99,6%; lo Sn (della Ditta Light, Inghilterra) era al 99,999%. Le leghe ottenute sono state analizzate e studiate micrograficamente e con i raggi X.

In primo luogo è stata esaminata la questione della non esistenza di una fase MSn₃ per gli elementi dopo il Gd. Un campione di ErSn₃, preparato per fusione, ha fornito un fotogramma di raggi X che mostrava le riflessioni dello Sn insieme a quelle di un'altra fase. Micrograficamente la seconda fase era caratterizzata dalla presenza di grandi cristalli a forma di squame intrecciate, con un aspetto perfettamente simile a quello riportato da Harris e Raynor. La stessa lega però, mantenuta sotto vuoto a 300°C per 28 giorni dava un fotogramma delle polveri completamente diverso, nel quale non comparivano

(*) 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.

(**) Nella seduta del 16 aprile 1966.

più le riflessioni dello Sn, e lo stesso risultato si otteneva per campioni di composizione MSn₃ ottenuti per reazione diretta fra Tb, Dy, Y e Sn a temperature fra 300° e 400° C. Il Gd in queste condizioni forma la fase già nota GdSn₃, tipo AuCu₃ (a = 4,670 Å; in ottimo accordo con [1]: a = 4,6681 Å).

Si può così concludere che, mentre dal La al Gd esistono come fasi più ricche di Sn quelle di composizione MSn_3 , stabili fino al punto di fusione, dal Tb al Lu (con l'eccezione di YbSn₃, tipo AuCu₃) la stessa composizione MSn_3 , o una molto vicina, corrispondente ad un tipo strutturale diverso, è stabile solo fino a temperature di qualche centinaio di $^{\circ}C$.

L'esame micrografico di leghe analizzate di composizione MSn₂ ha permesso di stabilire che questa è la composizione della fase stabile dal Gd al Lu, mentre Eu ed Yb in qualunque condizione di preparazione formano i composti EuSn₃ ed YbSn₃ che sono risultati, da misure magnetiche, costituiti da Eu²⁺ ed Yb²⁺.

TABELLA I.

	a (± 0,002)	<i>b</i> (± 0,005)	(± 0,002)	
$GdSn_2$	4,428	16,410	4,322	
$TbSn_2$	4,404	16,301	4,307	
$DySn_2$	4,391	16,233	4,300	
$HoSn_2$	4,377	16,185	4,292	
ErSn_2	4,365	16,132	4,285	
$TmSn_2 \ldots \ldots \ldots \ldots$	4,357	16,062	4,285	
$LuSn_2$	4,343	15,997	4,273	
YSn ₂	4,394	16,340	4,305	

Costanti reticolari dei composti MSn2 (Å).

La struttura cristallina delle fasi MSn_2 è stata determinata dapprima su cristalli unici di $ErSn_2$. Fotogrammi su cristalli rotanti e di Weissenberg hanno mostrato che la sua cella elementare è rombica, con le costanti reticolari riportate nella Tabella I, e col gruppo spaziale D_{2h}^{17} — Cmcm. Nella cella sono presenti 4 atomi di Er ed 8 di Sn che, da considerazioni geometriche possono occupare le posizioni 4(c):

4(c):
$$Oy \frac{1}{4}$$
, $O\bar{y} \frac{3}{4}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} + y \frac{1}{4}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} - y \frac{3}{4}$.

TABELLA II.

h k l	Icalc.	I _{oss} .	hkl	I _{calc} .	I _{oss} .	hkl	Icalc.	I _{oss} .
0 2 0	0,02		I 72	г,8	· <u>·</u>	2 4 3	0,2	
ΙΙΟ	0,2	1	082	0,8	·	2 12 0	2,5	dd
040	0,2	-	3 1 0	0,1		0 12 2	2,5	dd
0 2 I	2,4	d	2 4 2	0,3	·	3 9 0	8,5	
1 30	4,3	d^+	023	0,6		3 5 2	3,2	ma
ΙΙΙ	0,5	-	3 3 0	Ι,2	-	0141	г,6	
0 4 I	0,4		2 8 I	3,6	u	2 10 2	0,2	} ma
0 60	15,8	m	ΙΠΟ	1,8	·	2 I2 I	22,6	<i>m</i> +
131	83,5	ff	3`11	0,2		2 6 3	11,1	
150	3,3		I I 3	0,2		391	17,7	f^{-}
0 6 I	8,4	md	043	0,1		4 0 0	12,1	
151	0,5		0 12 0	1,0		193	18,3	<i>m</i> +
2 0 0	17,3	m^+	3 3 1	30,9	mf [—]	4 2 0	0,01	
0 0 2	16,8	m^+	2 6 2	22,6	m^+	0 0 4	13,3)
2 2 0	0,01	-	3 5 0	г,3		0 10 3	3,1	m
0 2 2	0,01	¹	IIII	3,7	mf	372	2,7	<u> </u>
Ι, 70	г,6		I 33	29,9	mj	0 2 4	0,01	
0 8 0	0,7		I 92	13,3	m	4 4 0	0,2	
2 4 0	0,2		2 10 0	0,1	° <u></u>	4 2 I	2,2	
I I 2	0,2		0 10 2	0,1	· · · · ·	1 15 0	14,6	
042	0,2	· ·	0 I2 I	8,2	md	I I3 2	11,0	m^+
2 2 I	г,9		351	0,2	,	1 1 4	0,2	
I 7 I	0,1		063	3,8	dd	044	0,3	
081	2,7	d+	I 53	0,2		3 11 0	3,6	
I 3 2	3,3	l a l	2 IO I	3,9	dd	2 8 3	7,7	a (sfumata)
2 4 I	0,3		3 7 0	0,9		I 34	5,0	(
2 6 0	15,0	т	282	Ι,5	· · · · ·	4 4 I	0,5	
0 62	14,7	m	3 I 2	0,2		2 14 0	7,9	
I 90	8,8	(I I3 O	3,2	dd	3 1 3	0,5	
I 52	3,3		2 2 3	Ι,2		0 14 2	8,2	mf
0 10 0	0,03	· · · · · · · · ·	371	0,1		I 15 I	0,7	(sfumata)
2 6 I	8,9	md	3 3 2	2,4		4 6 0	28,8	
I 9 I	14,0	m	I 73	0,1		2 12 2	11,0	
202	18,7	<i>m</i> +	083	2,0	md	0 16 0	2,9	
0 10 1	2,2	_	III2	3,9		3 11 1	10,8	
2 2 2	0,01		0 14 0	2,0	d^{-}	3 3 3	89,2	fff
2 8 0	0,8		I 13 I	1,7	u			

Intensità calcolate ed osservate per ErSn2.

con 3 valori diversi di $y: y_{\text{Er}}, y_{\text{Sn}}, y_{\text{Sn}}$. I tre parametri sono stati determinati dal confronto fra le intensità osservate su fotogrammi delle polveri e quelle calcolate con vari valori intorno a quelli che apparivano i più probabili per ragioni dimensionali. I valori migliori sono risultati i seguenti:

$$y_{\rm Er} = 0.104$$
 , $y_{\rm Sn} = 0.750$, $y'_{\rm Sn} = 0.435$

La Tabella II contiene le intensità così calcolate e quelle osservate. Il tipo di struttura è quello dello $ZrSi_2$ [2]; e nella fig. 1 sono riportate le due sezioni della cella elementare per x = 0 ed x = 1/2. I valori delle costanti reticolari della Tabella I, sono stati ricavati tutti da fotogrammi di rotazione asimmetrici, su cristalli unici, intorno agli assi x e z, data l'impossibilità di ottenere da fotogrammi delle polveri (su camere cilindriche e su camera di Guinier) misure sufficientemente precise.



Fig. 1.

Come si vede dalla fig. 1, ogni atomo di Er ha per vicini due atomi della stessa specie, a distanza 3,98 Å, ed altri 4 a distanze molto maggiori (4,29 e 4,36 Å). Assumendo come raggio atomico dell'Er il valore 1,75 Å [3], gli atomi di Er non sono a contatto fra loro e le dimensioni della cella elementare appaiono determinate dalle distanze Er—Sn e Sn—Sn. Gli atomi di Sn sono di due specie, corrispondenti ai due valori del parametro: quelli con y = 0,750 (Sn^I) giacciono su piani normali all'asse y, disponendosi secondo una maglia rettangolare centrata, quelli con y = 0,435 (Sn^{II}) formano delle catene a zig-zag, indicate sulla figura, giacenti nel piano yz. Ogni atomo di Er ha per vicini 4 atomi di Sn^I distanti 3,18 e 3,21 Å, e 4 di Sn^{II} a 3,12 Å. Un atomo di Sn^{II} ne ha intorno 4 della stessa specie a 3,06 Å., ogni atomo di Sn^{II} ha per vicini 2 Sn^{II} a 3,00 Å; atomi di Sn^I e di Sn^{II} non sono mai a contatto.

L'angolo della catena Sn^{II}—Sn^{II} è di 91°14'. La struttura di ErSn₂ è molto simile a quella del tipo CaSn(CrB), che contiene solo gli atomi di Sn^{II}.

Poiché nel caso del Gd esistono le due fasi GdSn₂ e GdSn₃, si è cercato di preparare composti di composizione MSn₂ per i rimanenti elementi dal La al Sm. Per questi tuttavia i risultati sono stati diversi ed hanno mostrato che i diagrammi di stato devono presentare una complicazione notevolmente maggiore di quelli conosciuti. Dal La al Sm non si ottengono fasi omogenee per la composizione MSn₂; tuttavia esistono, oltre a quelle note dai diagrammi La—Sn, Ce—Sn, Pr—Sn [3], altre fasi fra quelle di composizione M2Sn₃ ed MSn₃, che con M₂Sn dovrebbero essere le uniche presenti.



Fig. 2. – Tipi di strutture delle fasi MX₂. Riferimenti: Fasi MSi₂ : [3], [4], [5]. Fasi MGe₂ : [3], [5], [6], [7].

Abbiamo esaminato in particolare le leghe Ce—Sn nell'intervallo Ce₂Sn₃ e CeSn₃ micrograficamente e röntgenograficamente, e sono risultati omogenei i campioni corrispondenti alle composizioni Ce₃Sn₇ e Ce₂Sn₅, le cui strutture cristalline, determinate parzialmente su cristalli unici, presentano una notevole somiglianza con il tipo ZrSi₂ (stesso gruppo spaziale, dimensioni maggiori della cella elementare). Inoltre sembra probabile l'esistenza di altre fasi, decomponibili a temperature inferiori, e fra l'altro la possibilità dell'esistenza, anche per i primi elementi delle terre rare, dei composti MSn₂ già descritti. In una delle prime preparazioni, infatti, un campione quasi omogeneo di composizione PrSn_{1,92} ha fornito cristalli unici con la stessa struttura degli altri composti MSn₂ e con le costanti reticolari: a = 4,536, b = 16,863, c = 4,428 Å., che corrispondono bene a quelle attendibili in base alle dimensioni degli atomi di Pr. In successive preparazioni effettuate in modo analogo non è stato più possibile riottenere la stessa fase.

Nella fig. 2 sono riportati i campi di esistenza delle fasi di formula MX_2 formate dagli elementi delle terre rare con Si, Ge e Sn. Eu ed Yb si comportano sempre in modo anormale, corrispondentemente alla loro bivalenza: con Si dànno disiliciuri con la stessa struttura di quelli degli elementi vicini, ma con

42. – RENDICONTI 1966, Vol. XL, fasc. 4.

dimensioni reticolari maggiori; con Ge si ottiene EuGe₂ di tipo strutturale diverso, mentre non esiste YbGe₂; con lo Sn non si formano né EuSn₂ né YbSn₂. Per tutte le altre terre rare le variazioni di struttura nei composti MX₂ sono in accordo con le variazioni di dimensioni degli atomi M ed X. Con Si e Ge più piccoli i tre tipi di struttura riscontrati (ThSi₂, GdSi₂ ed AlB₂) sono simili fra di loro, mentre il tipo ZrSi₂ trovato nel presente lavoro non è in relazione strutturale semplice con i precedenti. Le maggiori dimensioni degli atomi delle prime terre rare (dal La al Sm) rendono instabile il reticolo tipo ZrSi₂, impedendo l'esistenza di una fase con quella composizione a temperature sufficientemente elevate.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] I. R. HARRIS e G. V. RAYNOR, « Journ. Less Common Metals », 9, 7 (1965).
- [2] W. B. PEARSON, Lattice spacings and structures of metals and alloys, Pergamon Press, 1958.
- [3] K. A. GSCHNEIDNER Jr., Rare Earths alloys, D. van Nostrand, 1961.
- [4] E. PARTHÉ, Colloque international sur les derivés semimetalliques, Paris 1965 (in corso di stampa).
- [5] E. I. GLADISHEWSKIJ, «Zhurn. Strukt. Khim. », 5, 568 (1964).
- [6] O. D. MCMASTERS e K. A. GSCHNEIDNER Jr., «Nuclear Metallurgy Series », 10, 93 (1964).
- [7] G. S. SMITH, Q. JOHNSON e A. G. THARP, «Acta Cryst. », 18, 1085 (1965).