
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIORGIO L. OLCESE

Sul comportamento magnetico del Cerio nei composti intermetallici. - V. I sistemi Ce-P, Ce-As, Ce-Sb e Ce-Bi

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.4, p. 629–634.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_4_629_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.* — V. *I sistemi Ce—P, Ce—As, Ce—Sb e Ce—Bi* (*).
Nota di GIORGIO L. OLCESE, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Pursuing a systematic investigation on the behaviour of Cerium valency in intermetallic compounds, by magnetic susceptibility measurements between $+200^{\circ}$ and -195°C , the phases of the Ce—P, Ce—As, Ce—Sb and Ce—Bi systems have been studied.

From a X-ray examination of the unknown Ce—P, Ce—As and Ce—Sb systems, the following new phases have been found: CeP_2 , CeAs_2 , Ce_2Sb , Ce_3Sb_2 and CeSb_2 .

The magnetic properties of the examined compounds show that Cerium is trivalent in most cases: its valency appears greater than three in CeP , CeP_2 , CeAs_2 and CeBi_2 .

Proseguendo lo studio sul comportamento di valenza del Cerio nei composti intermetallici, mediante misure di suscettività magnetica fra $+200^{\circ}$ e -195°C , sono state esaminate le fasi dei sistemi Ce—P, Ce—As, Ce—Sb e Ce—Bi. Poiché soltanto l'ultimo di questi era già conosciuto, è stato effettuato un esame dei sistemi Ce—P e Ce—As per via röntgenografica, mentre gli antimonidi di Cerio sono stati preparati per analogia con il sistema La—Sb.

Gli elementi usati erano: Cerio elettrolitico al 99,95% (contenuto in Ferro 0,0027%); Fosforo bianco commerciale purificato ($X_A^{298^{\circ}\text{K}} = -21 \cdot 10^{-6}$ u.e.m.); Arsenico distillato da un prodotto Carlo Erba 99,5% ($X_A^{298^{\circ}\text{K}} = -98 \cdot 10^{-6}$ u.e.m.); Antimonio Carlo Erba 99,8% ($X_A^{298^{\circ}\text{K}} = -68 \cdot 10^{-6}$ u.e.m.); Bismuto Fluka 99,95% ($X_A^{298^{\circ}\text{K}} = -277 \cdot 10^{-6}$ uem).

IL SISTEMA CERIO-FOSFORO.

Mancando qualsiasi dato sull'esistenza di eventuali fosfuri di Cerio, oltre il composto CeP [1], è stato effettuato un esame del sistema, preparando diversi campioni di composizioni comprese fra il 75% e il 25% in atomi di Cerio. La sintesi è stata fatta nel modo seguente: i due elementi, chiusi sotto vuoto in fiala di quarzo, hanno reagito a 800°C , fino a totale scomparsa del Fosforo libero. Le polveri, così, ottenute, sono state compresse in pastiglie e sinterizzate a $1200\text{--}1400^{\circ}\text{C}$, per i campioni più ricchi in Cerio, e a 800°C per quelli più ricchi in Fosforo, che si decompongono al di sopra di tale temperatura.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Genova con il contributo 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.

(**) Nella seduta del 16 aprile 1966.

La preparazione e la manipolazione dei diversi fosfuri ha presentato molte difficoltà a causa della loro grande reattività. Si è dovuto operare in ambiente inerte, e di uno stesso campione sono state effettuate diverse preparazioni, per essere certi della ripetibilità dei risultati.

L'analisi chimica è stata fatta determinando i due elementi in campioni distinti: attaccando un campione con acido cloridrico diluito, fuori del contatto dell'aria, il Fosforo veniva eliminato sotto forma di idruro, mentre il Cerio era precipitato come ossalato e determinato come ossido. Effettuando l'attacco di un altro campione con acido nitrico e acqua ossigenata, il fosforo veniva ossidato ad acido fosforico e determinato come fosfomolibdato di ammonio, con doppia precipitazione.

L'esame dei fotogrammi X delle polveri ha permesso di stabilire che, con la tecnica di preparazione usata, si ottengono due sole fasi intermedie: il composto, già conosciuto, CeP di struttura tipo NaCl, la cui costante reticolare (come si vede dalla Tabella I) varia con la composizione, mostrando l'esistenza di un intervallo di omogeneità nella regione più ricca in Fosforo; ed il composto, finora sconosciuto, corrispondente alla formula analitica CeP₂. La struttura cristallina di questa fase non ha potuto essere determinata.

La suscettività magnetica dei composti CeP e CeP₂ segue la legge di Curie-Weiss fra + 200°C e - 195°C ed ha valori un poco inferiori a quelli normali per i composti del Cerio trivalente, come si può notare dalla Tabella II e dalla fig. 1 (per l'interpretazione della figura si veda [2]). Il comportamento magnetico dei fosfuri di Cerio sembra, dunque, corrispondere alla presenza in essi di ioni trivalenti della terra rara accanto ad una piccola percentuale di ioni Ce⁴⁺.

IL SISTEMA CERIO-ARSENICO.

Essendo nota soltanto l'esistenza del composto CeAs [3], sono stati preparati – come per il sistema precedente – diversi campioni con tenore in atomi di Cerio compreso fra il 75 % e il 25 %. La sintesi è stata fatta avvenire in due stadi: una prima reazione a 600°C in fiala di vetro saldata sotto vuoto, fino a scomparsa del metalloide libero, e una successiva sinterizzazione delle polveri ottenute. La temperatura di sinterizzazione è stata di 800°C per la fase CeAs₂ (che libera Arsenico a temperature superiori), e di 1100–1400°C per le altre composizioni.

I campioni ottenuti sono cristallini, ben sinterizzati e molto alterabili all'aria.

L'analisi chimica è stata fatta determinando l'Arsenico come pentasolfuro, mentre il Cerio è stato precipitato sotto forma di ossalato e determinato come ossido.

Nella Tabella I sono riportati i risultati dell'esame dei fotogrammi X delle polveri per i diversi campioni. Come si vede, il metodo di preparazione usato ha permesso di rivelare l'esistenza di due composti: CeAs e CeAs₂. Sol tanto il primo di questi era già conosciuto. La sua struttura cristallina è cubica

tipo NaCl, e la costante reticolare varia con la composizione (come si vede dalla Tabella I), mostrando l'esistenza di un piccolo intervallo di omogeneità verso il Cerio. Non è stato possibile determinare la struttura cristallina di CeAs₂, dal fotogramma delle polveri (che è molto ricco di riflessioni); questa fase non è isomorfa con CeP₂ né con CeSb₂.

TABELLA I.

Campione preparato	Risultato röntgenografico	Campione preparato	Risultato röntgenografico
Ce ₃ P	Ce + CeP con $a = 5,916 \pm 0,002 \text{ \AA}$	Ce ₂ Sb	struttura sconosciuta
Ce ₂ P	Ce + CeP con $a = 5,915 \text{ \AA}$	Ce ₃ Sb ₂	struttura sconosciuta
CeP	cubico tipo NaCl $a = 5,913 \text{ \AA}$	CeSb _{0,94}	cubico tipo NaCl $a = 6,423 \text{ \AA}$
Ce ₃ P ₄	CeP ₂ + CeP con $a = 5,946 \text{ \AA}$	CeSb _{0,95}	cubico tipo NaCl $a = 6,427 \text{ \AA}$
Ce ₂ P ₃	CeP ₂ + CeP con $a = 5,945 \text{ \AA}$	CeSb _{0,99}	cubico tipo NaCl $a = 6,429 \text{ \AA}$
CeP ₂	struttura sconosciuta	CeSb _{1,33}	CeSb ₂ + CeSb con $a = 6,429 \text{ \AA}$
		CeSb ₂	struttura sconosciuta
Ce ₂ As	Ce + CeAs con $a = 6,072 \pm 0,002 \text{ \AA}$	Ce ₃ Bi	struttura sconosciuta
Ce ₃ As ₂	Ce + CeAs con $a = 6,070 \text{ \AA}$	Ce ₄ Bi ₃	struttura sconosciuta
CeAs	cubico tipo NaCl $a = 6,086 \text{ \AA}$	CeBi	cubico tipo NaCl $a = 6,505 \text{ \AA}$
Ce ₃ As ₄	CeAs ₂ + CeAs con $a = 6,085 \text{ \AA}$	CeBi ₂	struttura sconosciuta
Ce ₂ As ₃	CeAs ₂ + CeAs con $a = 6,085 \text{ \AA}$	CeBi ₃	CeBi ₂ + Bi
CeAs ₂	struttura sconosciuta		

Le proprietà magnetiche dei due arseniuri sono riassunte nella Tabella II e in fig. 1. Entrambi seguono la legge di Curie-Weiss, ma, mentre CeAs presenta valori della suscettività e del momento magnetico vicini a quelli normali per Ce³⁺, il composto CeAs₂ ha valori di X_M e di μ_{eff} più bassi, che possono corrispondere ad una valenza del Cerio maggiore di tre. Il suo valore a 25°C calcolato dalla suscettività, è di 3,10.

IL SISTEMA CERIO-ANTIMONIO.

Il monoantimoniuro di Cerio era il solo composto già conosciuto di questo sistema [3]. Per analogia con il diagramma di stato del sistema La-Sb [4], sono stati preparati i seguenti campioni: Ce₂Sb, Ce₃Sb₂, CeSb e CeSb₂. Sol-

tanto il composto CeSb_2 è stato preparato per fusione; le altre fasi sono state ottenute per sinterizzazione delle polveri a 1400°C . Tutti i campioni sono ben cristallizzati, di colore grigio metallico. La loro composizione chimica è stata controllata determinando l'Antimonio come solfuro ed il Cerio come ossido.

Nella Tabella I sono riportati i dati röntgenografici, che hanno confermato l'analogia fra questo sistema e il sistema La-Sb. La struttura cristallina dei

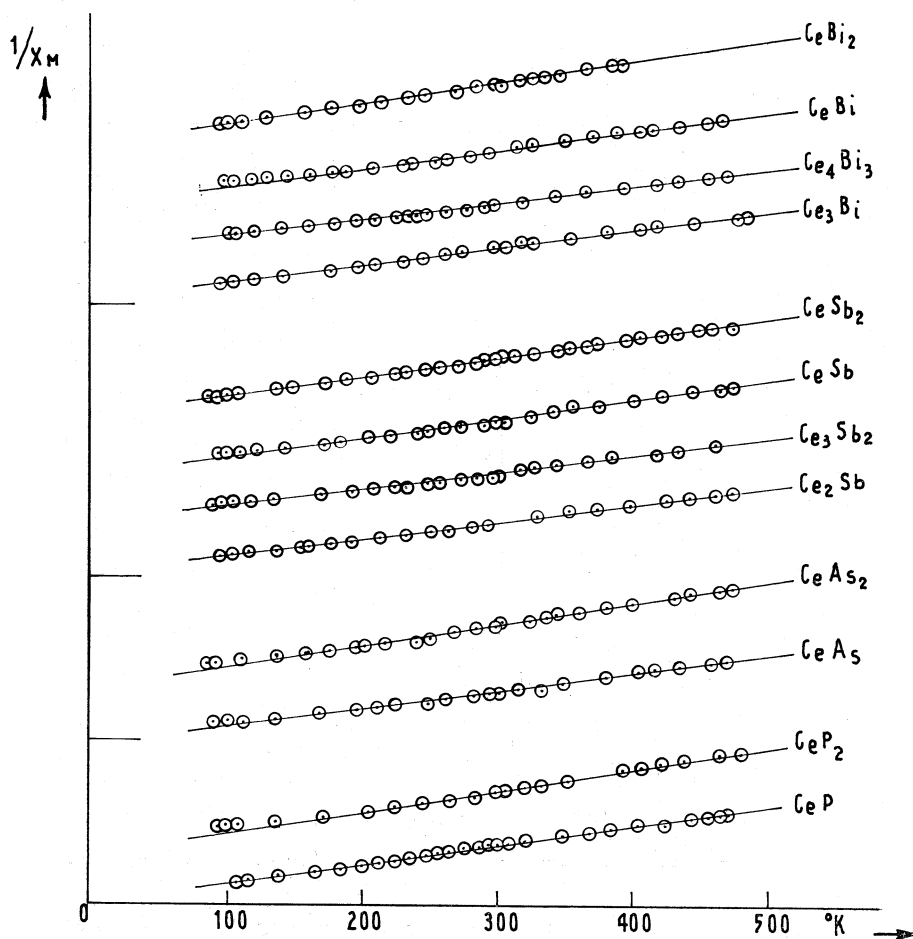


Fig. 1.

composti Ce_2Sb , Ce_3Sb_2 e CeSb_2 non ha potuto essere determinata dai fotogrammi delle polveri. CeSb_2 non è isomorfo con CeP_2 , né con CeAs_2 , né con CeBi_2 . La costante reticolare di CeSb (cubico tipo NaCl) varia poco sensibilmente con la composizione, ed ha un valore un poco più elevato di quello riportato da Iandelli e Botti ($a = 6,412 \text{ \AA}$ [3]).

Le proprietà magnetiche degli antimoniuri di Cerio, riportate nella Tabella II e in fig. 1, mostrano che, in questi composti, la terra rara presenta sempre la valenza tre.

TABELLA II.

Composto $Ce_x M_y$	%Ce trov. (teor)	%M trov. (teor)	Formula effettiva	$\chi_M^{298^\circ K} \cdot 10^6$	μ_B	θ_C ($^\circ K$)
CeP	81,87 (81,90)	18,51 (18,10)	CeP _{1,01}	2392	2,35	+ 9
CeP ₂	66,01 (69,35)	33,06 (30,65)	CeP _{2,28}	2398	2,22	+ 42
CeAs	66,43 (65,16)	33,64 (34,84)	CeAs _{0,95}	2882	2,40	+ 47
CeAs ₂	50,98 (48,33)	50,12 (51,67)	CeAs _{1,84}	2283	2,28	+ 18
Ce ₂ Sb	72,31 (69,71)	27,65 (30,29)	Ce ₂ Sb _{0,88}	2519	2,45	0
Ce ₃ Sb ₂	63,05 (63,32)	37,72 (36,68)	Ce ₃ Sb _{2,04}	2755	2,48	+ 19
CeSb	53,76 (53,51)	46,11 (46,49)	CeSb _{0,99}	2825	2,37	+ 50
CeSb ₂	36,51 (36,52)	63,65 (63,48)	CeSb _{2,01}	2440	2,35	+ 18
Ce ₃ Bi	67,45 (66,79)	32,70 (33,21)	Ce ₃ Bi _{0,98}	2353	2,42	— 14
Ce ₄ Bi ₃	48,64 (47,20)	50,92 (52,80)	Ce ₄ Bi _{2,81}	2793	2,49	+ 21
CeBi	39,93 (40,14)	59,64 (59,86)	CeBi	2874	2,40	— 10
CeBi ₂	24,65 (25,11)	74,54 (74,89)	CeBi _{2,01}	2273	2,25	+ 19

IL SISTEMA CERIO-BISMUTO.

Il diagramma di stato di questo sistema è stato determinato da Vogel nel 1913 [5] e successivamente da Pleasance [6], partendo da metalli più puri di quelli usati dal primo autore. I composti esistenti sono: Ce₃Bi, che si decompone prima di fondere a 1398° C; Ce₄Bi₃, che fonde a 1635° C; CeBi e CeBi₂ che presentano una trasformazione peritettica rispettivamente a 1525° C e a 910° C. Per quanto riguarda la fase più ricca in Bismuto, Pleasance ha proposto la formula CeBi₃, invece di CeBi₂. L'esame röntgenografico e micrografico dei diversi campioni (preparati per fusione dei due elementi e successiva ricottura, nel caso di Ce₃Bi, CeBi₂ e CeBi₃; e per sinterizzazione a 1400° C dopo una pre- reazione a bassa temperatura – nel caso di Ce₄Bi₃ e CeBi) ha condotto a risultati che sono in accordo con quelli di Vogel: il campione corrispondente alla composizione CeBi₂ (temprato da 1400° C e ricotto a 800° C) è omogeneo, mentre sulla composizione CeBi₃ sono presenti le fasi CeBi₂ e Bi.

L'analisi chimica è stata fatta separando il Bismuto come solfuro e determinandolo come fosfato. Il Cerio è stato precipitato come ossalato e determinato come ossido.

L'esame dei fotogrammi X delle polveri ha permesso soltanto di determinare la costante reticolare del composto CeBi, la cui struttura è – come noto – cubica tipo NaCl: il valore ottenuto è $a = 6,505 \pm 0,002 \text{ \AA}$, in accordo con quello conosciuto ($a = 6,500 \text{ \AA}$ [7]).

Tutti i composti seguono la legge di Curie-Weiss e, dalle proprietà magnetiche, riportate nella Tabella II e in Figura 1, risulta che il Cerio è trivalente in tutti i bismuturi, fatta eccezione per CeBi₂. Questa fase presenta infatti valori della suscettività e del momento magnetico effettivo minori di quelli corrispondenti a Ce³⁺. A 25° C la valenza del Cerio in CeBi₂ risulta essere 3,09.

CONCLUSIONE.

L'indagine con i raggi X sui sistemi Ce—P, Ce—As, e Ce—Sb ha rivelato l'esistenza di alcuni composti finora sconosciuti, corrispondenti alle formule CeP₂, CeAs₂, Ce₂Sb, Ce₃Sb₂ e CeSb₂; inoltre il controllo micrografico e röntgenografico sulle fasi intermedie del sistema Ce—Bi ha permesso di accertare – in accordo con Vogel – che la fase più ricca in Bismuto è CeBi₂.

Le proprietà magnetiche dei composti dei quattro sistemi studiati hanno mostrato che il Cerio tende a comportarsi secondo la valenza tre nella maggior parte dei casi: soltanto in CeP, CeP₂, CeAs₂ e CeBi₂ la sua valenza sembra essere maggiore di tre.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. IANDELLI e E. BOTTI, « Atti Acc. Naz. Lincei, Rend. Classe Sc. fis. mat. e nat. », **24**, 459 (1936).
- [2] G. L. OLCESE, « Atti Acc. Naz. Lincei, Rend. Classe Sc. fis. mat. e nat. », **34**, fasc. 6, 645 (1963).
- [3] A. IANDELLI e E. BOTTI, « Atti Acc. Naz. Lincei, Rend. Classe Sc. fis. mat. e nat. », **25**, 498 (1937).
- [4] R. VOGEL e H. KLOSE, « Z. Metallk. », **45**, 633 (1954).
- [5] R. VOGEL, « Z. anorg. Chem. », **84**, 323 (1913).
- [6] R. J. PLEASANCE, « J. Inst. Metals », **88**, 45 (1959-60).
- [7] A. IANDELLI e E. BOTTI, « Atti Acc. Naz. Lincei, Rend. Classe Sc. fis. mat. e nat. », **26**, 233 (1937).