

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

RICCARDO FERRO, RENZO CAPELLI, ALDO BORSESE,  
STEFANO DELFINO

**Ricerche sulle leghe dei metalli nobili con gli  
elementi più elettropositivi. - XII. Fasi tipo  $C_{11}$  in  
leghe delle terre rare**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.1, p. 60–64.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1967\\_8\\_42\\_1\\_60\\_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_1_60_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 inorganica.** — *Ricerche sulle leghe dei metalli nobili con gli elementi più elettropositivi.* - XII. *Fasi tipo C<sub>11</sub> in leghe delle terre rare* (\*). Nota di RICCARDO FERRO, RENZO CAPELLI, ALDO BORSESE e STEFANO DELFINO, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Several R.E.Me<sub>2</sub> alloys of rare earths have been prepared with silver and gold. The results are reported of chemical analysis, specific gravity determination, micrographic and X-ray examination. The structural data are discussed.

Sulle leghe delle terre rare con argento ed oro sono noti diversi dati relativi sia a diagrammi di stato che alle strutture di fasi intermedie [1]. In questa nota riportiamo i risultati ottenuti nella preparazione, a composizioni atomiche 1 : 2, di diverse leghe del Gd, Tb, Dy, Ho, Er con l'argento, di alcuni campioni del Tm e Lu con Ag e del Tb, Dy ed Ho con Au.

Le leghe sono state preparate (a partire da metalli di purezza superiore al 99,9%) per fusione sotto vuoto in forno ad induzione, ricuocendo quindi i lingotti per alcune ore a 900°, per 1-2 giorni a 750° e per 4-5 giorni a 500°. Tali leghe sono dure e tenaci, abbastanza alterabili all'aria (specialmente quelle dell'argento, sia a causa della loro ossidabilità, sia, molto probabilmente, a seguito di lenti processi di trasformazione): su di esse sono stati effettuati gli esami di seguito descritti.

Le leghe sono state analizzate chimicamente: quelle dell'Ag per dissoluzione in acido nitrico, separazione di AgCl e dosaggio con acido ossalico della terra rara nel filtrato. Per le leghe dell'Au alla dissoluzione in acqua regia seguiva la separazione dell'Au con H<sub>2</sub>S (con successiva ridissoluzione del precipitato e riduzione del metallo con acido ossalico) e quindi la determinazione della terra rara per precipitazione nel filtrato.

Le misure di densità sono state effettuate col picnometro usando benzolo purissimo, disidratato su sodio, che veniva fatto bollire, sotto pressione ridotta, nel picnometro sul campione opportunamente ridotto in minuti frammenti. Le pesate, corrette poi per la spinta dell'aria, sono state effettuate ad una temperatura media di 16°C.

L'esame metallografico è stato condotto, dopo politura a secco, attaccando con acido nitrico diluito in alcool (per le leghe dell'argento) o con acqua regia (per quelle dell'oro). Nelle Tavole I e II sono riportate micrografie tipiche di alcuni campioni. L'esame ai raggi X è stato eseguito col metodo delle polveri (disposizione del film secondo Straumanis) su limatura delle leghe, dopo averle ricotte per alcune ore sotto vuoto a 250-300°C.

(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Catania.

(\*\*) Nella seduta del 14 gennaio 1967.

È stata impiegata la radiazione  $K_{\alpha}$  del rame. I fotogrammi ottenuti (non molto netti soprattutto nel caso delle leghe dell'argento, come tipicamente avviene in questi sistemi di leghe) sono stati misurati ciascuno almeno due o tre volte e dalla media di tali misure sono stati ricavati, per estrapolazione, i valori delle costanti cristallografiche.

TABELLA I.  
*Descrizione delle leghe preparate.*

T.R.—Me	% peso anal.		at % Me	$\rho_{pic.}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\rho_{calc.}$ (g/cm <sup>3</sup> )
	T.R.	Me					
Gd—Ag . . . .	42,10	58,37	66,90	—	3,726	9,292	9,60
Gd—Ag . . . .	41,35	58,76	67,44	9,56	3,726	9,300	9,59
Tb—Ag . . . .	43,02	56,79	66,05	9,74	3,714	9,260	9,74
Tb—Ag . . . .	41,87	57,66	66,98	—	3,715	9,255	9,73
Tb—Ag . . . .	42,15	58,26	67,07	9,77	3,709	9,254	9,77
Dy—Ag . . . .	43,23	56,84	66,45	(9,53)	3,701	9,227	9,94
Dy—Ag . . . .	42,35	57,42	67,13	9,82	3,697	9,207	9,98
Dy—Ag . . . .	41,99	57,70	67,43	—	3,694	9,209	9,99
*Ho—Ag . . . .	43,29	56,46	66,60	10,02	3,685	9,187	10,13
*Ho—Ag . . . .	41,96	57,58	67,72	—	3,687	9,185	10,12
Er—Ag . . . .	43,44	56,26	66,76	10,26	3,674	9,170	10,27
Er—Ag . . . .	41,21	58,30	68,69	—	3,672	9,166	10,29
*Tm—Ag . . . .	41,43	58,42	68,83	10,35	3,648	9,145	10,50
*Lu—Ag . . . .	49,70	50,70	62,57	—	3,635	9,100	10,79
*Tb—Au . . . .	30,16	70,16	65,25	(15,1)	3,709	8,989	14,84
Dy—Au . . . .	28,48	71,36	67,39	14,86	3,695	8,971	15,08
Ho—Au . . . .	27,72	71,69	68,40	15,29	3,675	8,945	15,35

Sono riportate *microfotografie* delle leghe indicate con \*.

I dati ottenuti dai diversi campioni sono raccolti nella Tabella I, in cui sono indicati la composizione analitica trovata, la corrispondente composizione atomica per cento, la densità picnometrica ed i risultati della interpretazione dei fotogrammi delle polveri (e cioè le costanti  $a$  e  $c$  della cella tetragonale e la corrispondente densità calcolata nell'ipotesi che la composizione della fase corrisponda alla formula ideale T.R.Me<sub>2</sub>. L'errore probabile sui diversi

valori delle costanti  $a$  è mediamente inferiore a  $0,001 \text{ \AA}$ , mentre sulle costanti  $c$  è intorno a  $0,005 \text{ \AA}$ ). Nella tabella sono pure fatti richiami alle microfotografie riportate.

Tutte queste sostanze sono omogenee in corrispondenza della composizione pari al 33,3% atomi T.R. e, come era già noto per alcune di esse [2], appartengono allo stesso tipo strutturale: più esattamente la loro struttura è del tipo  $C11b$  (tipo  $\text{MoSi}_2$ ) con due formule nella cella tetragonale a corpo centrato nelle posizioni:

$$2 \text{ T.R. in } 0,0,0 ; 1/2, 1/2, 1/2$$

$$4 \text{ Me in } 0,0,z ; 0,0,\bar{z} ; 1/2, 1/2, 1/2 + z ; 1/2, 1/2, 1/2 - z$$

del gruppo spaziale  $D_{4h}^{17}-14/mmm$ .

Come si osserva nella tabella le densità misurate e quelle calcolate per questa struttura concordano bene. I pochi valori, significativamente più bassi,

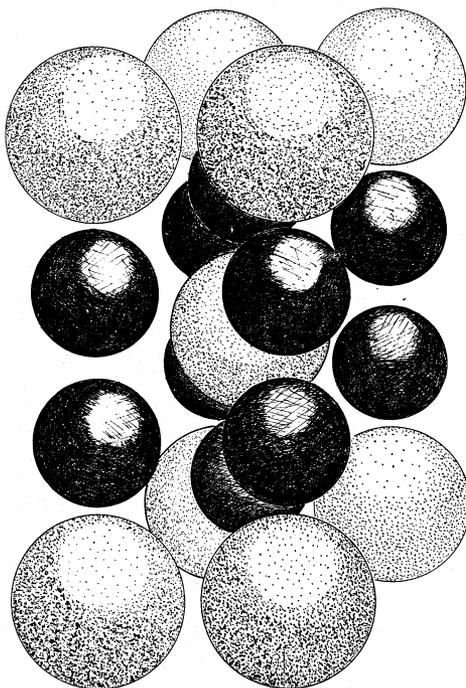


Fig. 1. – Cella elementare della struttura tipo  $C11b$ . Le sfere più chiare, di maggiori dimensioni, rappresentano la terra rara.

riscontrati per alcune densità picnometriche non sembrano doversi mettere in relazione a caratteristiche strutturali ma piuttosto allo stato macroscopico di alcuni campioni che non si sono lasciati polverizzare finemente. Nella stessa Tabella I si osserva infine che, generalmente, sono piuttosto piccole (in alcuni casi al limite dell'errore di misura) le variazioni delle costanti con le variazioni considerate per le composizioni.

TABELLA II.  
*Dati strutturali dei composti T.R.Me<sub>2</sub>.*

TRMe <sub>2</sub>	$a$ (Å)	$c/a$	valor medio della distanza TR-Me
GdAg <sub>2</sub> . . . . .	3,726	2,495	3,07
GdAu <sub>2</sub> . . . . .	3,732	2,415	3,03
TbAg <sub>2</sub> . . . . .	3,712	2,493	3,06
TbAu <sub>2</sub> . . . . .	3,710	2,423	3,01
DyAg <sub>2</sub> . . . . .	3,698	2,491	3,05
DyAu <sub>2</sub> . . . . .	3,694	2,426	3,00
HoAg <sub>2</sub> . . . . .	3,686	2,492	3,04
HoAu <sub>2</sub> . . . . .	3,675	2,434	2,99
ErAg <sub>2</sub> . . . . .	3,673	2,496	3,03
TmAg <sub>2</sub> . . . . .	3,648	2,507	3,02
LuAg <sub>2</sub> . . . . .	3,635	2,503	3,01

La cella di queste sostanze è rappresentata nella fig. 1. Per quanto riguarda il valore del parametro  $z$  nella posizione dell'Ag (o dell'Au), per  $z = 1/3$  (valore frequente per diverse sostanze con questo tipo di struttura) si ha un buon accordo tra intensità calcolate ed osservate. Purtroppo però le uniche righe ben osservabili sui fotogrammi sono quelle che corrispondono ad  $l = 3n$ , per le quali il fattore di struttura è prossimo al suo valore massimo e perciò poco sensibile alle variazioni di  $z$ : la conseguente incertezza di almeno qualche unità sulla terza decimale, unita alla dimensione relativamente elevata della costante  $c$ , si traduce in una incertezza di alcuni centesimi di Å nei valori delle distanze interatomiche. Nella Tabella II, riassuntiva, dei dati strutturali di questo gruppo di sostanze, sono perciò riportati i valori medi di tali distanze. La coordinazione terra rara-metallo nobile è infatti  $2 + 8$  (come si vede dalla figura) e questi 10 vicini si troverebbero alla stessa distanza solo per opportuni valori in  $z$  di funzione dei valori di  $c/a$ . In particolare per le leghe dell'Ag (aventi rapporti assiali leggermente superiori a quello « ideale » di  $\sqrt{6} \cong 2,45$ ) questo avverrebbe per valori di  $z$  leggermente inferiori ad  $1/3$  (con conseguente allungamento della distanza Ag—Ag). Al contrario per leghe

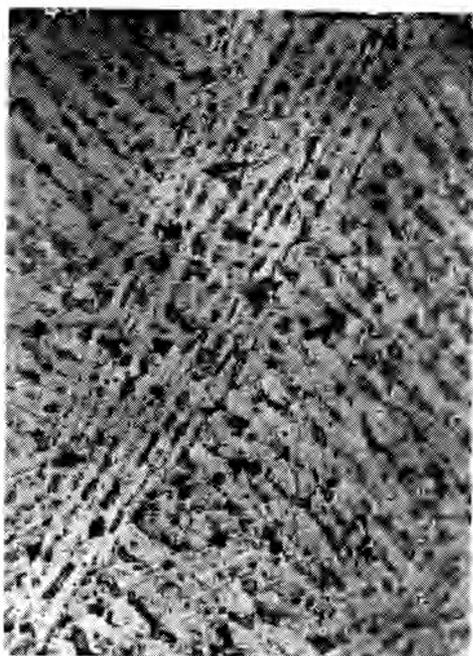
dell'Au (aventi pure tutte rapporti assiali prossimi tra di loro, ma leggermente inferiori a 2,45) la condizione di disposizione massimamente simmetrica intorno alla terra rara porterebbe ad un valore di  $z$  di circa 1% superiore ad  $1/3$  con conseguente diminuzione della distanza Au—Au ed avvicinamento, se pure impercettibile, della struttura a quella tipo C II a (tipo  $\text{CaC}_2$ : stesse posizioni nello stesso gruppo spaziale ma struttura molto più compressa lungo la direzione dell'asse  $c$ : il rapporto assiale è molto minore ed il parametro  $z$  più alto, prossimo a 0,4, con conseguenti brevi distanze C—C).

Dal confronto di leghe analoghe dell'Ag e dell'Au (Tabella II) appare comunque caratteristico come l'accorciamento dei valori medi delle distanze di legame nel passare da Ag a Au (e che certamente, almeno in parte per quanto riguarda la distanza T.R.—Me, si può ascrivere alla correzione dovuta alla maggiore differenza di elettronegatività) produca prevalentemente una contrazione lungo la direzione  $c$ , mentre la costante  $a$  (fortemente dipendente dalla distanza T.R.—T.R.) rimane pressoché indipendente dalla presenza di Ag od Au.

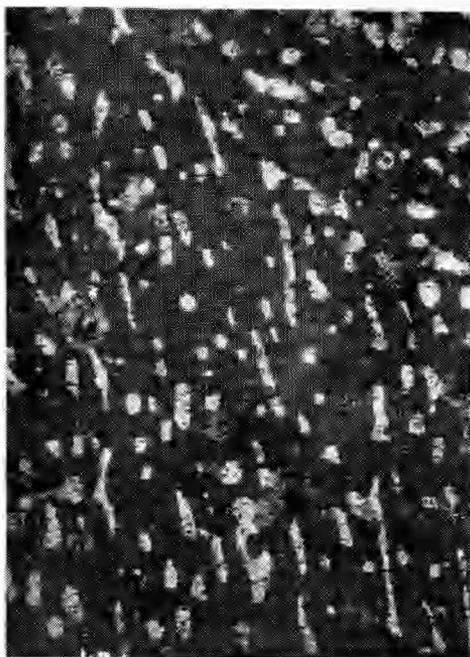
Per l'esecuzione di questo lavoro sono stati utilizzati contributi finanziari del C.N.R. (assegnazione 03/115/5/1108, contratto di ricerca 115/786/776).

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] Per un'ampia bibliografia dell'argomento si veda K. GSCHNEIDNER JR., *Rare Earth Alloys*, Van Nostrand, New York (1961).
- [2] MCMASTERS O. e K. GSCHNEIDNER JR., (Nucl. Met., Series Vol. 10, 93, 1964) riportano  $\text{GdAg}_2$   $a = 3,728$   $c = 9,296$ ;  $\text{DyAg}_2$   $a = 3,696$   $c = 9,213$ ;  $\text{DyAu}_2$   $a = 3,694$   $c = 8,956$ , valori che appaiono in buona concordanza con quelli da noi trovati; riportano inoltre i dati di  $\text{GdAu}_2$  inseriti nella Tabella II.



1. - Ho-Ag 66,6 at % Ag. 100 ×.



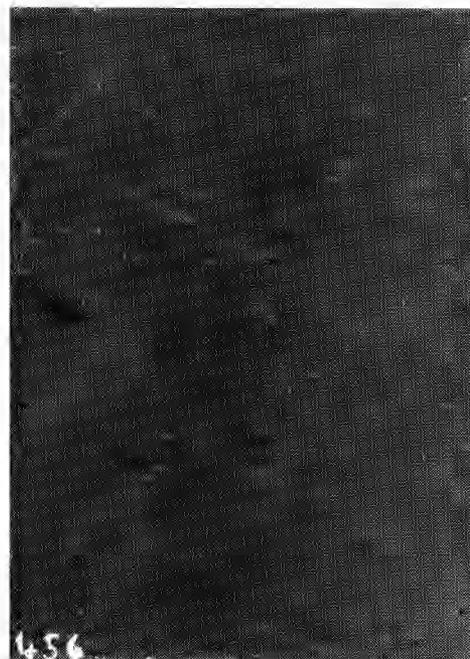
2. - Ho-Ag 67,7 at % Ag. 100 ×.



3. - Tm-Ag 68,8 at % Ag. 100 ×.



4. - Lu-Ag 62,6 at % Ag. 100  $\times$ .



5. - Tb-Au 65,3 at % Au. 200  $\times$ .