

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ANDREA PALENZONA

## Su alcune nuove fasi di formula $MX_5$ dell'Eu e dell'Yb aventi struttura tipo $CaCu_5$

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.4, p. 504–509.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1967\\_8\\_42\\_4\\_504\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_4_504_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.** — *Su alcune nuove fasi di formula  $MX_5$  dell'Eu e dell'Yb aventi struttura tipo  $CaCu_5$*  (\*). Nota di ANDREA PALENZONA, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The behaviour of Eu and Yb with Ni, Cu, Ag and Au has been investigated over the composition  $MX_5$  and some new compounds have been found, all with the  $CaCu_5$  structure type, namely:  $EuNi_5$ ,  $YbNi_5$ ,  $EuCu_5$ ,  $YbCu_5$ ,  $EuAg_5$ ,  $EuAu_5$ . Their crystal structure and interatomic distances are briefly discussed together with those of the corresponding  $(Ca, Sr, Ba)X_5$  isomorphous compounds. In most cases Eu and Yb behave as divalent elements while only in  $MNi_5$  compounds do they show evidence for trivalency.

È noto che fra i metalli delle terre rare l'Eu e l'Yb, nei loro composti intermetallici si comportano nella maggior parte dei casi da elementi bivalenti come allo stato metallico, corrispondentemente ad una configurazione elettronica più stabile, e soltanto in pochissimi casi si comportano da trivalenti come le altre terre rare.

Questo comportamento può essere messo in evidenza per le maggiori dimensioni dell' $Eu^{2+}$  e dell' $Yb^{2+}$  rispetto a quelle degli altri lantanidi; infatti esaminando serie di composti isomorfi si può vedere se per Eu e Yb è ancora possibile la stessa struttura e se le costanti reticolari seguono la regolare diminuzione con il raggio ionico già riscontrata in numerose serie di composti esaminati [1, 2] o se hanno valori nettamente maggiori. Allo stato bivalente Eu e Yb hanno proprietà vicine a quelle dei metalli alcalino terrosi e formano con questi ultimi una serie di cinque elementi simili di dimensioni atomiche crescenti nell'ordine [3]: Yb, Ca, Eu, Sr, Ba.

Inoltre come per tutte le altre terre rare è possibile determinare il numero di elettroni  $4f$  e quindi la valenza mediante la misura della suscettività magnetica in funzione della temperatura. Come si vede dai valori sotto riportati, le suscettività ed i momenti sono sufficientemente diversi nei due casi [4, 5]:

	Eu <sup>2+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Yb <sup>2+</sup>	Yb <sup>3+</sup>
$\chi_M^{298^\circ K} \cdot 10^{-6}$ u. e. m.	25000	5000	0	8000
$\mu_B$	7,94	3,40	—	4,54

Il comportamento dei metalli alcalino terrosi nei composti intermetallici di formula  $MX_5$  con gli elementi dei gruppi VIII, IB, IIB del sistema periodico è stato recentemente esaminato da G. Bruzzone [6]. Nella presente

(\*) 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 of Research and Development, US Department of the Army attraverso il suo Ufficio di Ricerche Europeo.

(\*\*) Nella seduta dell'8 aprile 1967.

Nota vengono riferiti i risultati ottenuti cercando di preparare composti di formula MX<sub>5</sub> dell'Eu e dell'Yb, isomorfi con quelli di Ca, Sr, Ba, per reazione delle due terre rare con Ni, Cu, Ag, Au.

TABELLA I.

*Costanti reticolari, volumi molari e distanze interatomiche dei composti MX<sub>5</sub> conosciuti con struttura tipo CaCu<sub>5</sub>.*

COMPOSTI	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	V (Å) <sup>3</sup>	<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	Bibl.
YbCu <sub>5</sub> . . . . .	4,992	4,126	89,04	2,88	2,52	2,50	(*)
CaCu <sub>5</sub> . . . . .	5,092	4,086	91,73	2,94	2,52	2,54	[6]
EuCu <sub>5</sub> . . . . .	5,134	4,111	93,83	2,96	2,53	2,57	(*)
SrCu <sub>5</sub> . . . . .	5,261	4,058	97,26	3,04	2,53	2,63	[6]
EuAg <sub>5</sub> . . . . .	5,606	4,642	126,34	3,24	2,83	2,80	(*)
SrAg <sub>5</sub> . . . . .	5,675	4,619	128,82	3,28	2,83	2,84	[6]
BaAg <sub>5</sub> . . . . .	5,720	4,645	131,59	3,30	2,85	2,86	[6]
EuAu <sub>5</sub> . . . . .	5,574	4,581	123,25	3,22	2,80	2,79	(*)
SrAu <sub>5</sub> . . . . .	5,627	4,615	125,56	3,25	2,82	2,81	[6]
BaAu <sub>5</sub> . . . . .	5,690	4,542	127,33	3,28	2,80	2,85	[6]
YbNi <sub>5</sub> . . . . .	4,826	3,976	80,16	2,79	2,43	2,41	(*)
CaNi <sub>5</sub> . . . . .	4,960	3,948	84,11	2,86	2,44	2,48	[6]
EuNi <sub>5</sub> . . . . .	4,908	3,976	82,93	2,83	2,44	2,45	(*)

(\*) = presente lavoro.

$$d_1 = d \left[ M(000) - X \left( \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0 \right) \right].$$

$$d_2 = d \left[ X \left( \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0 \right) - X \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) \right].$$

$$d_3 = d \left[ X \left( \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right) - X \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) \right].$$

Le terre rare impiegate, fornite dalla Michigan Corp., U.S.A. avevano una purezza superiore al 99,5 %; gli altri metalli erano: Cu e Ni elettrolitici, Ag e Au prodotti del commercio al 99,999 %. Le leghe sono state preparate per reazione diretta degli elementi su quantità calcolate a partire da un grammo di terra rara; i due metalli mescolati tra loro sotto forma di tornitura fine, ottenuta sotto gas inerte nel caso di Eu e Yb, venivano pressati in pastiglie cilindriche e portati a fusione, sotto Argon purissimo, a temperature

variabili tra  $1000^{\circ}\text{C}$  e  $1200^{\circ}\text{C}$  nel caso del Cu, Ag e Au; la fusione delle leghe del Ni veniva effettuata in crogioli di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con coperchio di Mo, chiusi in bombe di ferro saldate, a circa  $1450^{\circ}\text{C}$ . Nella preparazione delle leghe una notevole difficoltà risulta dalla volatilità dell'Eu e dell'Yb e spesso si sono rese necessarie diverse preparazioni dello stesso campione per ottenere la composizione voluta.

Tutte le leghe sono state esaminate mediante i raggi X con il metodo delle polveri usando la radiazione  $K_{\alpha}$  del Cu o del Fe. Il calcolo delle costanti reticolari è stato effettuato con il metodo dei minimi quadrati. Una porzione dei diversi campioni è stata poi utilizzata per la misura delle proprietà magnetiche, effettuata con una bilancia magnetica tra  $-180^{\circ}\text{C}$  e  $+200^{\circ}\text{C}$ , secondo il metodo di Foex e Forrer opportunamente modificato [7].

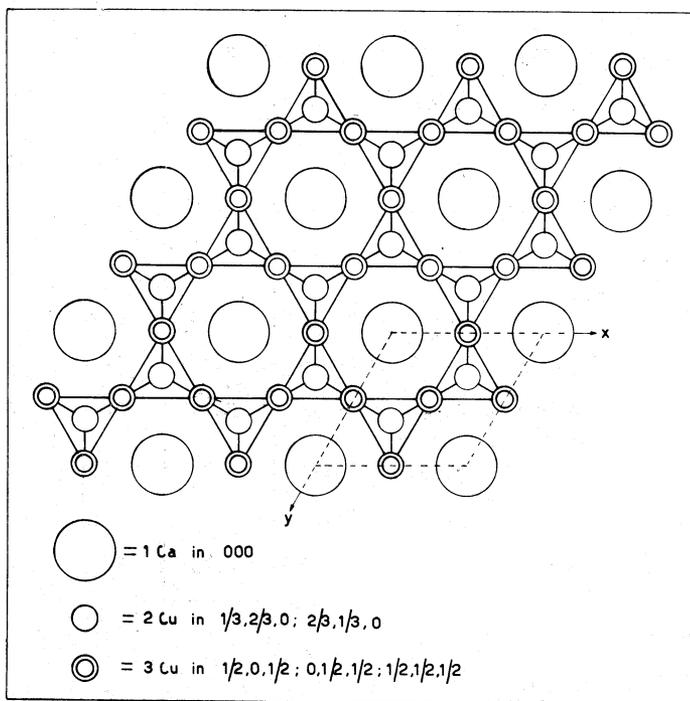


Fig. 1. - Proiezione sul piano  $xy$  della struttura tipo  $\text{CaCu}_5$ .

L'analisi micrografica ha mostrato la presenza di una fase unica sulle composizioni:  $\text{YbCu}_5$ ,  $\text{EuCu}_5$ ,  $\text{EuAg}_5$ ,  $\text{EuAu}_5$  mentre  $\text{YbAg}_5$  e  $\text{YbAu}_5$  apparivano nettamente eterogenei. I campioni di  $\text{EuNi}_5$  e  $\text{YbNi}_5$  non si presentavano mai perfettamente omogenei, i fotogrammi Debye hanno infatti mostrato in entrambi i casi le riflessioni della fase  $\text{MNi}_5$  e quelle più deboli del Ni.

L'esame dei fotogrammi X ha permesso di identificare alcune nuove fasi di composizione  $\text{MX}_5$  aventi struttura esagonale tipo  $\text{CaCu}_5$  [8]:  $\text{YbCu}_5$ ,  $\text{EuCu}_5$ ,  $\text{EuAg}_5$ ,  $\text{EuAu}_5$ ,  $\text{YbNi}_5$ ,  $\text{EuNi}_5$ . La Tabella I contiene i risultati ottenuti insieme ai dati relativi ai corrispondenti composti di Ca, Sr, Ba già conosciuti.

Durante lo svolgimento di questa ricerca sono stati identificati da altri Autori  $YbNi_5$  [9] e  $EuAg_5$  [10]; l'accordo con i dati qui riferiti è buono in entrambi i casi.

La struttura tipo  $CaCu_5$ , rappresentata in fig. 1 in proiezione sul piano di base, può considerarsi relativamente compatta: l'atomo di Cu al centro della cella elementare è circondato da  $4 + 4$  atomi della stessa specie a distanze leggermente diverse tra loro  $d_2$  e  $d_3$  (Tabella I) che formano nello spazio un reticolo di bipiramidi triangolari unite per la base, a contatto con i vertici secondo l'asse  $c$  ed in direzione normale ad essa, mentre nelle cavità lasciate libere si inseriscono gli atomi di Ca. Nella Tabella I sono riportate le distanze interatomiche più significative e dall'esame di questi valori si vede che in questo tipo di struttura il valore del lato  $c$  è determinato essenzialmente

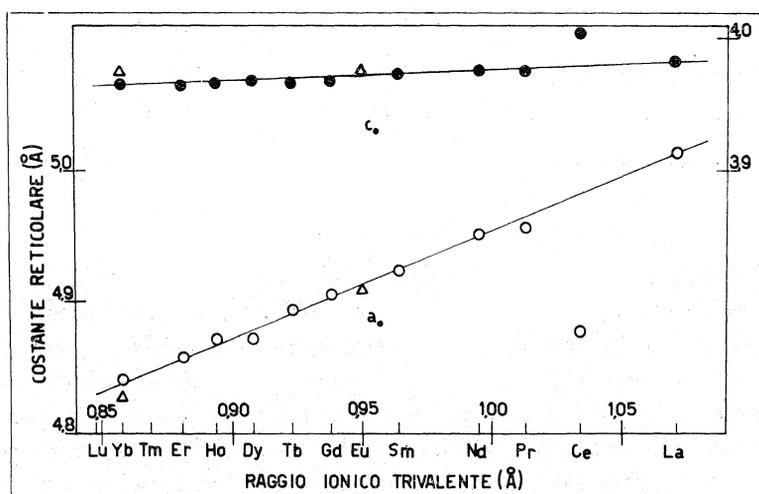


Fig. 2. - Costanti reticolari dei composti  $MNi_5$  in funzione dei raggi ionici delle terre rare trivalenti.

●, ○ = [12]; △ = presente lavoro.

dalle dimensioni dell'atomo X mentre quelle dell'atomo M condizionano il valore del lato  $a$ , a differenza di quanto era stato osservato da Heumann [11] secondo il quale il lato  $a$  corrisponderebbe a circa 4 volte il raggio dell'atomo X. Questo fatto è tanto più evidente se si esamina ad esempio il grafico delle costanti reticolari dei composti  $MNi_5$  [12] delle terre rare in funzione del raggio ionico trivalente (fig. 2). Oltre alla linearità dell'andamento si può vedere che il lato  $c$  rimane praticamente costante mentre il lato  $a$  diminuisce regolarmente al diminuire delle dimensioni di M.

Per un confronto qualitativo fra i diversi composti è parso quindi più opportuno usare come variabile il volume della cella elementare (Tabella I) piuttosto che le singole costanti reticolari. Nel caso del Cu, Ag, Au i volumi decrescono linearmente lungo le tre serie in funzione dei raggi atomici dello

elemento M; questo fatto e i risultati delle misure magnetiche (Tabella II) permettono di confermare la bivalenza dell'Eu e dell'Yb in questi composti. Inoltre i valori dei volumi dei composti con l'Au sono sensibilmente inferiori a quelli dei corrispondenti composti con l'Ag in relazione alla maggiore elettro-negatività dell'Au; una situazione analoga era già stata osservata per le serie di composti MX, di tipo CsCl, delle terre rare: MAg, MAu e MCd, MHg [2].

TABELLA II.

*Proprietà magnetiche dei composti MX<sub>5</sub>.*

COMPOSTI	$\chi_M^{298^\circ K} \cdot 10^{-6}$ u.e.m.	$\mu_B$	$\theta$
EuCu <sub>5</sub> . . . . .	29200	7,76	+ 41
EuAg <sub>5</sub> . . . . .	26600	7,76	+ 15
EuAu <sub>5</sub> . . . . .	26600	7,92	+ 3
YbCu <sub>5</sub> . . . . .	0	—	—

Più interessante appare invece il caso del Ni: come si vede dalla Tabella I i volumi delle celle elementari di EuNi<sub>5</sub> e YbNi<sub>5</sub> sono notevolmente inferiori a quello di CaNi<sub>5</sub> mentre le costanti reticolari sono perfettamente allineate con quelle delle terre rare trivalenti; Eu ed Yb appaiono quindi come elementi trivalenti (anche il Ce ha un comportamento anomalo) per quanto non sia stato possibile utilizzare la misura della suscettività magnetica perché i campioni non si presentavano mai sufficientemente omogenei e la presenza di piccole quantità di Ni libero falsa completamente i risultati.

Va ancora notato che per EuNi<sub>5</sub>, a differenza degli altri composti studiati, si sono ottenuti valori leggermente diversi delle costanti reticolari, intorno a quelli riportati nella Tabella I, nelle varie preparazioni; il che indicherebbe per questo composto l'esistenza di soluzioni solide.

Dai composti esaminati e da un esame dei dati relativi ai composti intermetallici conosciuti dell'Eu e dell'Yb con diversi elementi e con diverse composizioni, appare quindi salvo rare eccezioni la grande stabilità della valenza due di queste terre rare; un loro comportamento da elementi trivalenti diventa invece possibile con gli elementi dell'VIII gruppo del sistema periodico.

L'autore desidera ringraziare il prof. A. Jandelli per l'assistenza e i suggerimenti forniti durante questa ricerca.

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. IANDELLI, *Rare Earth Research*, ediz. MacMillan, New York (1961).
- [2] A. IANDELLI e A. PALENZONA, « J. Less-Common Metals », 9, 1, (1965).
- [3] F. LAVES, « Trans. A.S.M. », 48 A, 124 (1956).
- [4] G. FOEX, C. J. GORTER e L. J. SMITH, *Costantes selectionnees*, ediz. Masson e C. Parigi (1957).
- [5] K. A. GSCHNEIDNER jr., *Rare Earth Alloys*, ediz. Van Nostrand, Princeton N. J. (1961).
- [6] G. BRUZZONE, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 41, fasc. 1, 90 (1966).
- [7] A. IANDELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 30, fasc. 2, 201 (1961).
- [8] W. B. PEARSON, *Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*, ediz. Pergamon Press, London (1958).
- [9] S. E. HASZKO, « Trans. Met. Soc. A.I.M.E. », 218, 763 (1960).
- [10] W. KOESTER e J. MEIXNER, « Z. Metallkde », 56, 695 (1965).
- [11] T. HEUMANN, « Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Gottingen, Math.-Phys. Klasse », 21 (1948).
- [12] O. D. MCMASTERS e K. A. GSCHNEIDNER jr., « Nuclear Metallurgy Series », 10, 93 (1964).