
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

MARIA L. FORNASINI, FRANCO MERLO

Sui composti di formula MX_2 , formati dalle Terre rare con lo Zinco

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.5, p. 357–363.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_5_357_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 MX₂ formati dalle Terre rare con lo Zinco*^(*). Nota di MARIA L. FORNASINI e FRANCO MERLO, presentata^(**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — MZn₂ compounds of Rare earth metals were prepared and studied by metallographic and X-ray analysis. The examined compounds are isostructural and crystallize with the CeCu₂ structure type. A brief survey of all MZn₂ known phases is given; the sizes of M atoms seem to be the most important factor governing the appearance of a certain structure type.

È noto che nei sistemi binari delle Terre rare con lo Zinco esiste un grande numero di fasi intermedie. Alcune di queste, come i composti 1 : 1 di tipo CsCl [1], sono formate da tutti i Lantanidi, mentre per altre più ricche in Zn (MZn₁₁, MZn₁₂, MZn₁₃) [2] si hanno differenze di comportamento fra le singole terre rare, legate alla diminuzione dei raggi atomici dal Lantanio al Lutezio. Essendo già noti i composti CeZn₂ [3], EuZn₂ [4], HoZn₂ [5] e YbZn₂ [6], appartenenti al tipo CeCu₂, si sono studiate strutturalmente le fasi MZn₂ delle Terre rare con M = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu. Si è inoltre esaminata l'influenza del fattore dimensionale sulla struttura dei composti MZn₂ finora noti.

I metalli delle Terre rare usati erano della Lindsay Co., Gallard Schlesinger Co., Lunex Co., Michigan Co., U.S.A., con purezza tra il 99,6 e il 99,9%. Lo Zinco era un prodotto di alta purezza (99,999%).

Per la preparazione dei composti quantità stechiometriche dei due metalli ridotti in trucioli venivano poste in ampolle di pyrex, saldate sotto vuoto e lasciate reagire per alcune ore alla temperatura di 400° C circa. Lo Zn reagisce ottimamente a questa temperatura, inferiore al suo punto di fusione, e si combina completamente con la Terra rara. La polvere ottenuta da questa prima reazione era compressa in pastiglie cilindriche, posta in navicelle di Tantalio e saldata in ampolle di quarzo, sotto una pressione ridotta di Argon. La lega veniva fusa e mantenuta alcuni minuti sopra il punto di fusione. In ogni caso si ottenevano lingottini compatti, lucenti, ben cristallizzati, di scarsa ossidabilità.

Tutti i campioni, esaminati micrograficamente, hanno mostrato una completa omogeneità. Poiché col metodo di preparazione usato le perdite in peso erano trascurabili, l'analisi chimica è stata eseguita solo sui composti di Sm, Tb e Er, trovando le formule SmZn_{1,98}, TbZn_{2,04}, ErZn_{2,03}, in buon accordo con la composizione 1 : 2.

I campioni sono stati esaminati con i raggi X con il metodo delle polveri, usando la radiazione K_α del Fe, eccetto che per LaZn₂, per il quale si è usata la radiazione K_α del Cr.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Genova, con l'aiuto finanziario del C.N.R.

(**) Nella seduta del 14 novembre 1967.

TABELLA I.
Intensità calcolate e osservate per SmZn_2 .

$h k l$	I_{calc}	I_{oss}	$h k l$	I_{calc}	I_{oss}	$h k l$	I_{calc}	I_{oss}
0 1 1	0,2	—	0 5 1	3,0	—	1 4 5	4,8	—
1 0 1	10,5	} d	2 4 0	14,3	} mf	2 3 5	1,1	—
0 0 2	4,1		1 3 4	37,0		1 5 4	0,01	—
0 2 0	1,4	—	1 4 3	20,4	md	4 1 1	0,01	—
1 1 2	23,6	md	2 3 3	6,6	} d	2 0 6	18,8	} m
1 2 1	95,7	ff	3 1 2	8,1		2 5 3	8,0	
0 2 2	42,4	m^-	3 2 1	34,1	m	1 3 6	24,9	} m
0 1 3	7,3	dd	2 2 4	20,9	md	4 0 2	3,5	
0 3 1	16,5	md	1 2 5	14,2	} md	4 2 0	1,6	—
2 0 0	39,0	m^+	2 4 2	13,3		0 1 7	8,3	} m
1 0 3	61,6	mf	0 4 4	3,5	—	3 0 5	0,2	
2 1 1	0,1	—	1 5 2	24,5	} mf	2 6 0	28,3	} ff
2 0 2	3,8	—	3 0 3	27,1		3 3 4	55,3	
2 2 0	1,5	—	0 3 5	0,4	—	1 6 3	44,7	
0 0 4	0,4	—	0 0 6	7,1	} d	3 4 3	32,1	} m
1 2 3	0,5	—	0 5 3	3,0		2 2 6	3,0	
1 3 2	2,2	—	2 1 5	23,4	m^-	1 0 7	1,3	—
0 4 0	10,6	d	3 2 3	0,5	—	0 5 5	41,9	m^+
0 3 3	4,6	dd	3 3 2	1,1	—	4 2 2	54,4	mf
2 2 2	42,7	mf	0 6 0	9,6	} md	0 4 6	5,3	—
1 1 4	5,8	dd	2 5 1	5,6		2 6 2	20,8	} m
0 2 4	14,2	d	1 1 6	17,6	md	0 7 1	9,7	
1 4 1	19,8	} m	0 2 6	0,9	—	3 2 5	29,0	} m
2 1 3	8,0		3 1 4	4,9	dd	4 1 3	12,9	
0 4 2	8,6	} m^-	1 6 1	13,6	} md	0 6 4	5,2	} m
2 3 1	17,5		0 6 2	5,9		4 3 1	29,0	
3 0 1	3,1	} md	3 4 1	17,6	md	1 2 7	12,2	} f
0 1 5	12,9		2 4 4	8,4	} m^+	3 5 2	59,4	
2 0 4	0,6	—	4 0 0	19,8		—	0 3 7	88,5
1 0 5	0,2	—						

TABELLA II.
Intensità calcolate e osservate per TbZn₂.

<i>h k l</i>	<i>I_{calc}</i>	<i>I_{oss}</i>	<i>h k l</i>	<i>I_{calc}</i>	<i>I_{oss}</i>	<i>h k l</i>	<i>I_{calc}</i>	<i>I_{oss}</i>
0 1 1	0,02	—	1 3 4	22,4	<i>m</i> ⁻	2 3 5	1,7	—
1 0 1	6,9	} <i>d</i>	0 5 1	2,0	—	1 5 4	0,01	—
0 0 2	3,0		2 4 0	14,4	<i>md</i>	2 0 6	15,3	<i>md</i>
0 2 0	0,7	—	1 4 3	22,4	<i>m</i> ⁻	4 1 1	0,01	—
1 1 2	12,5	<i>d</i>	2 3 3	4,5	} <i>d</i>	2 5 3	6,0	<i>d</i>
1 2 1	68,9	} <i>ff</i>	3 1 2	4,7		1 3 6	18,6	<i>md</i>
0 2 2	31,1		3 2 1	26,8	<i>m</i>	4 0 2	3,2	—
0 1 3	4,8	—	2 2 4	17,6	<i>md</i>	0 1 7	7,2	<i>d</i>
0 3 1	8,6	<i>dd</i>	1 2 5	12,7	<i>md</i>	4 2 0	1,2	—
2 0 0	27,0	<i>m</i>	2 4 2	8,4	<i>d</i> ⁺	3 0 5	0,5	—
1 0 3	43,9	<i>m</i> ⁺	0 4 4	2,2	—	1 0 7	0,4	—
2 1 1	0,01	—	3 0 3	20,4	<i>m</i>	2 2 6	1,7	—
2 0 2	3,3	—	0 3 5	0,6	—	3 3 4	36,9	} <i>f</i>
2 2 0	0,9	—	1 5 2	16,8	<i>m</i> ⁻	2 6 0	15,1	
0 0 4	0,5	—	0 0 6	5,6	—	1 6 3	22,9	} <i>f</i>
1 2 3	0,3	—	0 5 3	2,1	—	3 4 3	40,0	
1 3 2	0,7	—	2 1 5	15,3	<i>md</i>	0 5 5	32,2	<i>m</i>
0 4 0	10,4	<i>d</i>	3 2 3	0,4	—	0 4 6	9,4	} <i>f</i>
0 3 3	3,0	—	3 3 2	0,3	—	4 2 2	49,0	
1 1 4	4,8	} <i>mf</i>	1 1 6	12,8	<i>md</i>	3 2 5	28,2	<i>m</i>
2 2 2	32,9		0 2 6	0,5	—	4 1 3	10,1	} <i>mf</i>
0 2 4	11,8	<i>d</i>	2 5 1	4,0	} <i>d</i> ⁺	2 6 2	29,6	
2 1 3	5,3	—	0 6 0	4,6		1 2 7	13,9	} <i>m</i>
1 4 1	11,6	} <i>m</i> ⁻	3 1 4	4,2	—	0 7 1	13,2	
0 4 2	5,1		1 6 1	16,2	} <i>mf</i>	0 6 4	9,4	} <i>m</i>
2 3 1	9,4	<i>d</i>	0 6 2	7,3		4 3 1	19,5	
0 1 5	8,3	<i>dd</i>	3 4 1	11,7	} <i>m</i>	3 5 2	51,6	<i>f</i>
3 0 1	2,6	—	2 4 4	5,6		0 3 7	63,5	<i>f</i>
2 0 4	0,8	—	4 0 0	15,4	} <i>m</i>			
1 0 5	0,3	—	1 4 5	3,3				

Le fasi MZn_2 studiate hanno la struttura tipo $CeCu_2$ [7] (gruppo spaziale $Imma-D_{2d}^{28}$), con le seguenti posizioni atomiche:

$$\left. \begin{array}{l} 4 M \text{ in } 4 (e) \quad 0 \frac{1}{4} z \quad ; \quad 0 \frac{3}{4} \bar{z} \\ 8 Zn \text{ in } 8 (h) \quad 0 yz \quad ; \quad 0 \bar{y}\bar{z} \quad ; \quad 0 \frac{1}{2} + y\bar{z} \quad ; \quad 0 \frac{1}{2} - yz \end{array} \right\} + \left(000 ; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right).$$

I parametri atomici sono stati determinati per i composti $SmZn_2$ e $TbZn_2$. Il parametro z_{Zn} è stato fissato a 0,166 che è un valore praticamente costante per la quasi totalità dei composti con struttura $CeCu_2$ finora conosciuti. I fattori di struttura sono stati calcolati facendo variare il parametro z della Terra rara fra i valori 0,524 e 0,554 con intervallo 0,003 e il parametro y_{Zn} fra 0,038 e 0,056 con intervallo 0,005. Dal confronto tra le intensità calcolate e quelle osservate i migliori valori dei parametri sono risultati:

$$\begin{array}{lll} SmZn_2 & : & z_{Sm} = 0,532 \quad ; \quad y_{Zn} = 0,054 \quad ; \quad z_{Zn} = 0,166 \\ TbZn_2 & : & z_{Tb} = 0,530 \quad ; \quad y_{Zn} = 0,044 \quad ; \quad z_{Zn} = 0,166. \end{array}$$

Le intensità calcolate, corrette dai fattori di assorbimento e temperatura, e quelle osservate sui fotogrammi delle polveri sono elencate nelle Tabelle I e II.

TABELLA III.

Costanti reticolari dei composti MZn_2 (Å).

	Presente lavoro			Altri Autori		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
LaZn ₂	4,689	7,638	7,593	4,677	7,615	7,552 [14]
CeZn ₂				4,63	7,54	7,50 [3]
				4,641	7,539	7,501 [14]
PrZn ₂	4,619	7,474	7,533	4,610	7,466	7,524 [14]
NdZn ₂	4,599	7,409	7,566	4,585	7,392	7,567 [14]
				4,585	7,404	7,561 [16]
SmZn ₂	4,552	7,299	7,590			
GdZn ₂	4,513	7,214	7,606	4,487	7,132	7,616 [16]
TbZn ₂	4,492	7,142	7,595	4,502	7,133	7,624 [16]
DyZn ₂	4,477	7,090	7,600			
HoZn ₂	4,460	7,042	7,612	4,456	7,039	7,641 [5]
ErZn ₂	4,448	6,984	7,610			
TmZn ₂	4,433	6,944	7,604	4,433	6,949	7,597 [15]
LuZn ₂	4,416	6,866	7,600			

I valori delle costanti reticolari, calcolati con il metodo analitico di Cohen sulla maggior parte delle riflessioni, sono riportati nella Tabella III, insieme con i valori trovati da altri Autori e pubblicati nel corso del presente lavoro. Nella fig. 1 sono riportati graficamente i valori delle costanti reticolari in funzione dei raggi ionici trivalenti: le costanti a e b mostrano un andamento lineare come per altre serie di composti isostrutturali, mentre la costante c , che si mantiene pressoché uguale per il La e per le Terre rare più pesanti, presenta valori decrescenti per Nd, Pr e Ce.

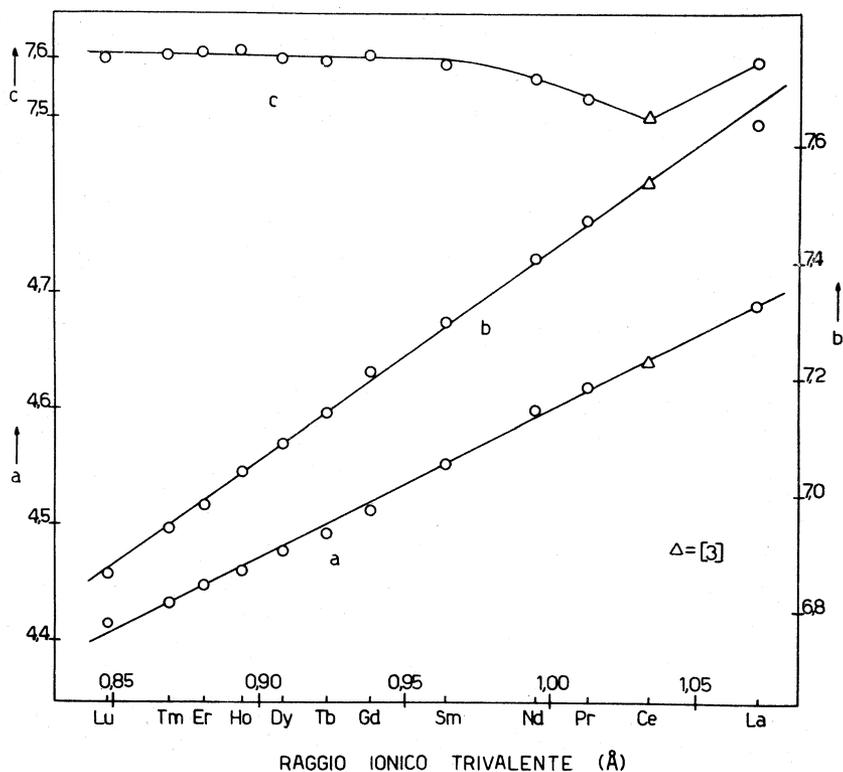


Fig. 1. - Costanti reticolari in funzione dei raggi ionici delle Terre rare trivalenti.

Nei composti EuZn_2 e YbZn_2 Europio e Itterbio mostrano la valenza 2 [4, 8]: le loro costanti reticolari sono notevolmente più alte di quelle delle Terre rare adiacenti.

Considerando tutte le fasi MZn_2 nei sistemi finora studiati, si incontrano cinque tipi di struttura: CeCu_2 , AlB_2 , MgCu_2 , MgZn_2 e MgNi_2 . Il fattore dimensionale sembra essere la causa più importante che regola la distribuzione di queste strutture. Infatti gli elementi Sr, Ca, le Terre rare e l'Y, che formano la fase MZn_2 con struttura tipo CeCu_2 , hanno, usando i raggi di Goldschmidt per il numero di coordinazione 12, dimensioni comprese tra 2,16 e 1,74. Gli elementi Mg, Pu, Hf, Zr, Ti, che formano le fasi di Laves MZn_2 con strut-

tura MgCu_2 , MgZn_2 o MgNi_2 , hanno, sulla stessa scala, dimensioni da 1,60 a 1,45. Lo Scandio, con raggio 1,60, presenta la struttura tipo AlB_2 [9].

Fra i tipi di struttura CeCu_2 e AlB_2 esiste una stretta relazione geometrica; infatti quando i parametri atomici assumono i particolari valori $z_M = 0,500$; $y_{Zn} = 0$; $z_{Zn} = 1/6$, e quando sussiste la relazione $c = a\sqrt{3}$, si ottiene la struttura tipo AlB_2 . Dalla fig. 2, che riporta alcune sezioni normali all'asse y della cella elementare dei composti MZn_2 esaminati, si può vedere che, quando queste condizioni sono soddisfatte, gli atomi disegnati con tratto più marcato

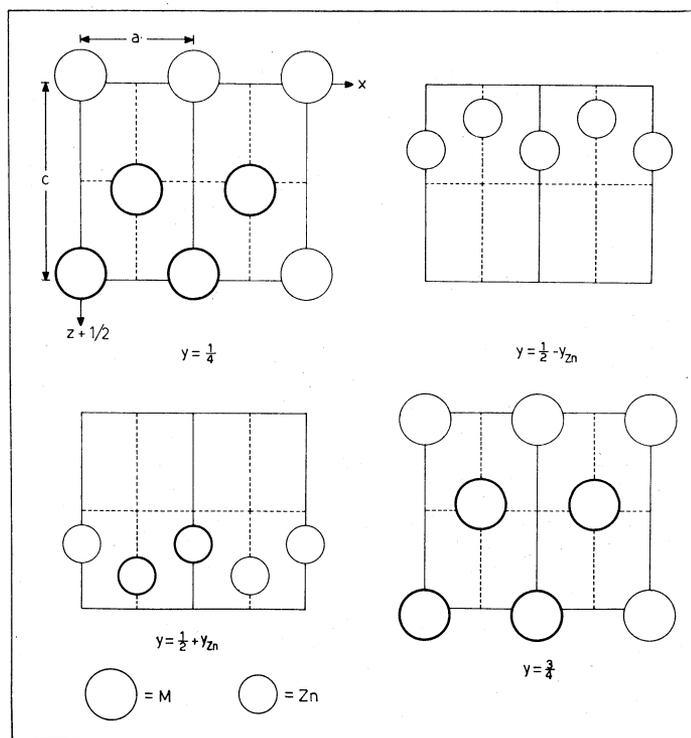


Fig. 2. - Sezioni normali all'asse y della cella elementare tipo CeCu_2 .

sono riferibili ad una cella esagonale di tipo AlB_2 , con costanti reticolari a' e c' legate a quelle rombiche dalle relazioni: $a' = a$; $c' = b/2$.

Nella serie MZn_2 delle Terre rare trivalenti i valori dei parametri atomici finora determinati mostrano una diminuzione regolare al diminuire delle dimensioni dell'atomo M, con un graduale avvicinamento ai valori necessari per ottenere la struttura tipo AlB_2 ; inoltre la differenza $(c - a\sqrt{3})$ tende a diventare nulla con uguale regolarità. Lo Sc infatti, in accordo con le sue dimensioni inferiori a quelle delle Terre rare, presenta nel composto ScZn_2 la struttura tipo AlB_2 .

Per il composto ThZn_2 si trovano nella letteratura dati contrastanti: una struttura tipo AlB_2 [10, 11] e una struttura esagonale con le stesse costanti

raddoppiate [12], recentemente Ryba e Kejriwal [13] hanno trovato una struttura tipo CeCu₂. Per decidere la questione si è preparato questo composto usando il metodo precedentemente descritto, e l'analisi con i raggi X ha fornito un fotogramma delle polveri in cui solo alcune riflessioni potevano essere attribuite ad una cella esagonale tipo AlB₂. Analogamente a quanto trovato da Ryba e Kejriwal, una completa identificazione di tutte le riflessioni è stata possibile soltanto con una cella rombica tipo CeCu₂, con le seguenti costanti $a = 4,502$; $b = 7,417$; $c = 7,784$ (Å). Ciò è in accordo con le dimensioni del Torio, che lo pongono tra gli elementi che formano la fase MZn₂ con struttura CeCu₂.

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

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. IANDELLI e A. PALENZONA, « J. Less-Common Metals », 9, 1 (1965).
- [2] A. IANDELLI e A. PALENZONA, « J. Less-Common Metals », 12, 333 (1966).
- [3] B. G. LOTT e P. CHIOTTI, « Acta Cryst. », 20, 733 (1966).
- [4] A. IANDELLI e A. PALENZONA, « Rend. Acc. Lincei », 37, 165 (1964).
- [5] D. J. MICHEL e E. RYBA, « Acta Cryst. », 21, 818 (1966).
- [6] D. J. MICHEL e E. RYBA, « Acta Cryst. », 19, 687 (1965).
- [7] A. C. LARSON e D. T. CROMER, « Acta Cryst. », 14, 73 (1961).
- [8] D. K. DEB RAY, E. RYBA e L. N. MULAY, « U. S. At. Energy Comm. Report », N° NYO-3560-5.
- [9] P. I. KRIPYAKEVICH, V. S. PROTASOV e YU. B. KUZ'MA, « Visn. L'viv Univ. Ser. Khim. », 8, 80 (1965).
- [10] E. S. MAKAROV e L. S. GUDKOV, « Kristallografiya », 1, 650 (1956).
- [11] A. BROWN, « Acta Cryst. », 14, 860 (1961).
- [12] P. CHIOTTI e K. J. GILL, « Trans. Met. Soc. AIME », 221, 573 (1961).
- [13] E. RYBA e P. K. KEJRIWAL, Comunicazione privata.
- [14] E. VELECKIS, R.V. SCHABLASKE, I. JOHNSON e H. M. FEDER, « Trans. Met. Soc. AIME », 239, 58 (1967).
- [15] E. RYBA, Comunicazione privata.
- [16] E. RYBA, « U. S. At. Energy Comm. Report », N° NYO-3560-7.