
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

FRANCO MERLO, MARIA L. FORNASINI

**Struttura cristallina dei composti di formula 5 : 4
formati dalle terre rare con il piombo**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 46 (1969), n.3, p. 265–269.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1969_8_46_3_265_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1969_8_46_3_265_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. — *Struttura cristallina dei composti di formula 5 : 4 formati dalle terre rare con il piombo* (*). Nota di FRANCO MERLO e MARIA L. FORNASINI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The crystal structures of phases with the composition M_5Pb_4 have been examined for the rare-earth metals ($M = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ and Tm) by micrographical and X-ray powder method. All the phases examined crystallize in the orthorhombic Sm_5Ge_4 structure type. The lattice constant values of all these compounds and intensity data for La_5Pb_4 are given.

L'esistenza e la struttura di composti di formula 5 : 4 formati dalle terre rare con alcuni elementi del IV gruppo A, e cioè con silicio e germanio, era già nota da un lavoro di Smith e coll. [1]. Recentemente inoltre nei diagrammi di stato Y—Pb [2] e Dy—Pb [3] sono state trovate le due fasi Y_5Pb_4 e Dy_5Pb_4 isomorfe tra loro ed appartenenti al tipo di struttura Sm_5Ge_4 [4]. Questa composizione non compariva nei diagrammi finora conosciuti La—Pb [5], Ce—Pb [6] e Pr—Pb [7] nei quali erano state identificate solo tre fasi intermedie corrispondenti alle formule M_2Pb , MPb e MPb_3 .

È sembrato quindi interessante esaminare se tutte le terre rare o solo una parte di esse potevano formare con il piombo una fase di composizione 5 : 4 e a tale scopo sono stati preparati i composti M_5Pb_4 dal La al Tm, eccetto Eu_5Pb_4 e Yb_5Pb_4 , assenti nei rispettivi diagrammi di stato recentemente studiati [8] [9].

I metalli delle terre rare impiegati erano della Lunex Corp., Lindsay Corp. e della Michigan Corp., U.S.A. con una purezza tra il 99,6 e il 99,9 %; il piombo era un prodotto dei Laboratori Koch Light, Inghilterra, al 99,999 %.

I campioni venivano preparati fondendo i due elementi in quantità stechiometriche in crogioli di tantalio chiusi, sotto argon. In tutti i casi si osservava una reazione fortemente esotermica fra i due metalli, che conduceva ad una parziale fusione della lega. I campioni dopo la fusione apparivano lucenti, fragili, facilmente ossidabili all'aria e con trascurabili perdite di peso. D'altronde anche l'analisi chimica dei tre composti La_5Pb_4 , Pr_5Pb_4 e Sm_5Pb_4 forniva risultati in ottimo accordo con la composizione iniziale.

L'omogeneità dei composti è stata controllata con l'esame micrografico: tutti apparivano omogenei, eccetto Ce_5Pb_4 e Tm_5Pb_4 per i quali si notava la presenza di un'altra fase in piccola quantità.

Tutte le leghe sono state quindi esaminate ai raggi X con il metodo delle polveri. I pezzetti di lega, frantumati sotto argon e mescolati con KI come

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

(**) Nella seduta dell'8 marzo 1969.

sostanza di riferimento per poter ottenere valori accurati delle distanze interplanari, sono stati chiusi in sottili capillari di vetro ed esaminati ai raggi X con la radiazione K_{α} del Cu usando una camera del diametro di 114,6 mm.

TABELLA I.

Costanti reticolari dei composti M_5Pb_4 (in Å).

	a ($\pm 0,006$)	b ($\pm 0,01$)	c ($\pm 0,006$)
La ₅ Pb ₄	8,538	16,31	8,674
Ce ₅ Pb ₄	8,435	16,15	8,571
Pr ₅ Pb ₄	8,377	16,04	8,532
Nd ₅ Pb ₄	8,331	15,94	8,467
Sm ₅ Pb ₄	8,244	15,78	8,363
Gd ₅ Pb ₄	8,176	15,64	8,293
Tb ₅ Pb ₄	8,169	15,55	8,218
Dy ₅ Pb ₄	8,127	15,46	8,194
Ho ₅ Pb ₄	8,095	15,41	8,148
Er ₅ Pb ₄	8,081	15,33	8,117
Tm ₅ Pb ₄	8,049	15,26	8,090

TABELLA II.

Parametri atomici usati nel calcolo delle intensità per il composto La₅Pb₄, (gruppo spaziale $Pnma-D_{2h}^{16}$).

	Simbolo di Wyckoff	x	y	z
La (I)	8 d	0,1205	0,1157	0,3388
La (II)	8 d	— 0,0253	0,1004	— 0,1781
La (III)	4 c	0,2880	0,2500	0,0024
Pb (I)	4 c	— 0,0868	0,2500	0,1115
Pb (II)	4 c	0,1761	0,2500	— 0,3667
Pb (III)	8 d	0,2206	— 0,0449	— 0,4688

TABELLA III.
Intensità calcolate e osservate per La₅Pb₄·(KαCu).

	sen ² ϑ _{oss}	sen ² ϑ _{calc}	I _{oss}	I _{calc}		sen ² ϑ _{oss}	sen ² ϑ _{calc}	I _{oss}	I _{calc}
002	0,0316	0,0316	<i>dd</i>	36	431				
200	0,0325	0,0326	<i>dd</i>	40	204	0,1592	0,1584	<i>m</i>	137
040	0,0361	0,0358	<i>d</i>	30	163	0,1614	0,1589	<i>m</i>	138
131		0,0361		168	352		0,1597		60
221	0,0497	0,0494	<i>d</i>	161	214	0,1612	<i>m</i>	49	
132	0,0599	0,0598	<i>f sf.</i>	883	361	0,1617	<i>m</i>	186	
231		0,0606		380	402	0,1619	78		
202	0,0642	0,0642	<i>m</i>	408	412	0,1644	0,1642	<i>dd</i>	71
212	—	0,0664	—	84	224	—	0,1678	—	35
042	0,0674	0,0673	<i>m</i>	346	422	—	0,1709	—	29
240	0,0683	0,0683	<i>m</i>	311	082	—	0,1746	—	43
151	0,0721	0,0719	<i>m</i>	279	234	—	0,1791	—	28
222	0,0735	0,0731	<i>m</i>	130	343	0,1801	0,1801	<i>d</i>	194
013		0,0733		32	432	—	0,1821	—	38
141	0,0763	0,0755	<i>mf</i>	163	182	—	0,1828	—	34
241		0,0762		591	263	0,1846	0,1841	<i>dd sf.</i>	199
103	—	0,0792	—	30	362	0,1846	0,1854	<i>dd sf.</i>	177
060	0,0808	0,0805	<i>m</i>	414	173	0,1891	0,1887	<i>dd</i>	77
301	0,0818	0,0812	<i>f</i>	384	091	0,1891	0,1880	<i>dd</i>	37
113		0,0814		658	244	—	0,1947	—	28
311	0,0835	0,0834	<i>m</i>	378	442	—	0,1977	—	42
250	0,0884	0,0885	<i>d</i>	123	304	—	0,1997	—	46
033	—	0,0912	—	33	353	0,2013	0,2003	<i>d sf.</i>	226
152	0,0956	0,0956	<i>md</i>	190	064	—	0,2068	—	67
331	—	0,1013	—	49	115	0,2088	0,2078	<i>m sf.</i>	134
203	0,1048	0,1036	<i>md sf.</i>	94	324	0,2088	0,2086	<i>m sf.</i>	31
302		0,1049		191	501	0,2122	0,2116	<i>m sf.</i>	145
213	—	0,1059	—	27	273	0,2122	0,2132	<i>m sf.</i>	193
312	—	0,1071	—	68	511	—	0,2138	—	31
223	0,1142	0,1126	<i>dd</i>	60	372	0,2146	0,2144	<i>md</i>	128
322		0,1139		31	125	0,2146	0,2145	<i>md</i>	36
341	0,1173	0,1170	<i>dd</i>	26	452	0,2186	0,2178	<i>md</i>	156
071		0,1174		10	461	0,2186	0,2188	<i>md</i>	37
252	0,1198	0,1200	<i>dd</i>	58	334	0,2186	0,2198	<i>md</i>	42
233	—	0,1238	—	104	192	0,2213	0,2208	<i>md</i>	125
332	0,1259	0,1250	<i>mf</i>	77	291	0,2213	0,2216	<i>md</i>	75
171		0,1256		479	433	0,2213	0,2216	<i>md</i>	54
053	0,1331	0,1269	<i>dd</i>	59	0.10.0	—	0,2235	—	77
410		0,1326		48	381	0,2255	0,2243	<i>md sf.</i>	47
104	0,1348	0,1345	<i>mf</i>	83	363	0,2255	0,2249	<i>md sf.</i>	103
153		0,1351		520	135	0,2255	0,2257	<i>md sf.</i>	69
024	0,1369	0,1353	<i>mf</i>	165	205	—	0,2300	—	33
114		0,1367		130	344	—	0,2354	—	65
351	0,1398	0,1371	<i>mf</i>	423	225	0,2398	0,2389	<i>mf</i>	136
401		0,1383		56	264	0,2398	0,2394	<i>mf</i>	36
420	0,1398	0,1393	<i>m</i>	119	470	0,2398	0,2399	<i>mf</i>	219
243		0,1394		144	145	0,2398	0,2413	<i>mf</i>	83
411	0,1432	0,1405	<i>m</i>	129	174	0,2447	0,2440	<i>m</i>	265
342		0,1407		54	522	0,2447	0,2443	<i>m</i>	147
270	0,1432	0,1421	<i>m</i>	40	292	—	0,2452	—	71
080		0,1430		148	283	—	0,2467	—	38
124	—	0,1434	<i>dd</i>	145	541	0,2481	0,2473	<i>mf</i>	531
308		0,1444		71	471	0,2481	0,2478	<i>mf</i>	268
262	—	0,1446	—	114	382	0,2481	0,2479	<i>mf</i>	97
430	0,1502	0,1505	<i>dd</i>	80					
134	0,1546	0,1546	<i>d</i>	136					

Tutti i fotogrammi dei composti studiati erano simili tra loro e alle riflessioni si potevano assegnare gli indici sulla base di una cella rombica di tipo Sm_5Ge_4 , gruppo spaziale $\text{Pnma}-D_{2h}^{16}$ [4]. Nei fotogrammi dei composti del Ce e del Tm, oltre alle riflessioni della fase 5 : 4 comparivano alcune altre linee, in accordo con la non completa omogeneità riscontrata nell'esame microscopico. I valori delle costanti reticolari, determinati utilizzando le riflessioni comprese fra $\vartheta = 0^\circ$ e $\vartheta = 30^\circ$, sono riportati nella Tabella I.

Il calcolo delle intensità è stato effettuato per il composto La_5Pb_4 usando gli stessi parametri atomici di Sm_5Ge_4 (Tabella II). Dai risultati raccolti in Tabella III si può notare un buon accordo fra i valori di $\sin^2 \vartheta$ e delle intensità osservate e calcolate (le riflessioni non osservate con intensità calcolata minore di 25 sono omesse).

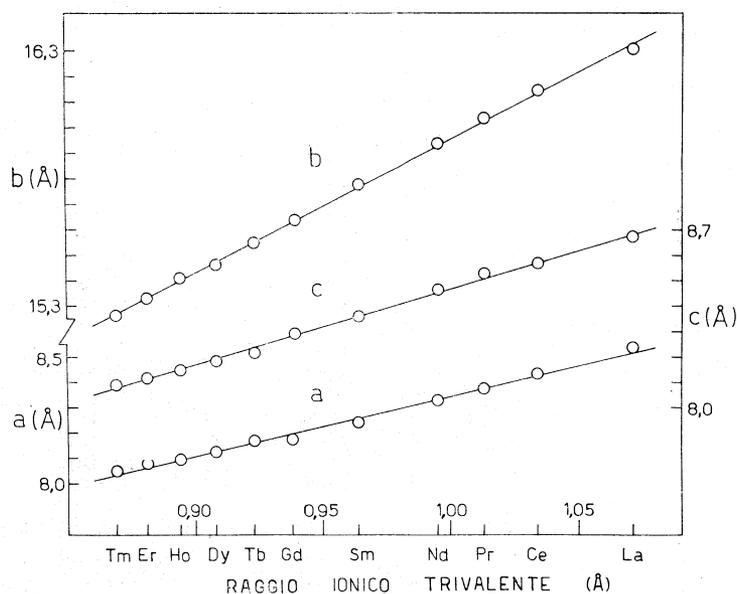


Fig. 1 - Costanti reticolari in funzione dei raggi ionici trivalenti delle terre rare.

Nella figura 1 sono riportati i valori delle costanti reticolari in funzione dei raggi ionici trivalenti delle terre rare; come per altre serie di composti isomorfi delle terre rare anche per questa serie si osserva un andamento lineare.

Attualmente è in corso un'indagine analoga sul comportamento dello stagno in lega con le terre rare sulla composizione 5 : 4, ed altre osservazioni sull'esistenza e sui tipi di struttura dei diversi composti M_5X_4 saranno discusse in un prossimo lavoro.

Gli autori desiderano ringraziare il prof. Aldo Iandelli per l'assistenza e i suggerimenti forniti durante lo svolgimento del presente lavoro.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. S. SMITH, A. G. THARP e Q. JOHNSON, « Acta Cryst. », 22, 940 (1967).
- [2] O. N. CARLSON, F. A. SCHMIDT e D. E. DIESBURG, « ASM Trans. Quart. », 60, 119 (1967).
- [3] O. D. MC MASTERS, T. J. O'KEEFE e K. A. GSCHNEIDNER Jr., « Trans. Met. Soc. AIME », 242, 936 (1968).
- [4] G. S. SMITH, Q. JOHNSON e A. G. THARP, « Acta Cryst. », 22, 269 (1967).
- [5] G. CANNERI, « Metallurgia ital. », 23, 805 (1931).
- [6] E. ZINTL e S. NEUMAYR, « Z. Elektrochem. », 39, 86 (1933).
- [7] R. VOGEL e T. HEUMANN, « Z. Metallkunde », 35, 29 (1943).
- [8] O. D. MC MASTERS e K. A. GSCHNEIDNER JR., « J. Less-Common Metals », 13, 193 (1967).
- [9] O. D. MC MASTERS e K. A. GSCHNEIDNER JR., Comunicazione privata.