

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

GIORGIO L. OLCESE

## Sul comportamento magnetico del Cerio nei composti intermetallici. - II. I sistemi Ce-Zn, Ce-Cd, Ce-Hg

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.1-2, p. 48-52.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1963\\_8\\_35\\_1-2\\_48\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_1-2_48_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.* — II. *I sistemi Ce—Zn, Ce—Cd, Ce—Hg* (\*). Nota di GIORGIO L. OLCESE, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

La preparazione dei composti dei sistemi Ce—Zn, Ce—Cd e Ce—Hg è stata effettuata con la tecnica già descritta in una precedente Nota [1].

I metalli usati sono Cerio Lindsay 99,9 %; Zinco al 99,99 %; Cadmio Fluka 99,9 %; Mercurio commerciale purificato.

#### IL SISTEMA CERIO—ZINCO.

Il diagramma di stato di questo sistema, dovuto a J. Schramm [2] mostra l'esistenza delle seguenti fasi intermedie: CeZn, CeZn<sub>2</sub>, CeZn<sub>5</sub>, CeZn<sub>9</sub>, CeZn<sub>11</sub>. La loro preparazione è stata fatta per fusione dei due elementi in quantità stechiometriche. Dopo fusione, CeZn, CeZn<sub>2</sub> e CeZn<sub>9</sub> sono stati raffreddati lentamente; CeZn<sub>5</sub> e CeZn<sub>11</sub> (a massimo nascosto) sono stati temprati da 900° C e successivamente ricotti per sette giorni a 800° C e 700° C rispettivamente.

I prodotti sono leghe di colore argenteo, dure, fragili, non alterabili all'aria ad eccezione di CeZn.

L'analisi chimica è stata effettuata separando il Cerio come idrato e determinandolo poi come ossido. Lo Zinco è stato determinato come pirofosfato. I risultati sono mostrati dalla Tabella I.

I fotogrammi delle polveri hanno confermato per CeZn la struttura tipo CsCl con  $a = 3,713 \text{ \AA}$  in accordo con i dati della letteratura [3], che riporta  $a = 3,704 \text{ \AA}$ .

CeZn<sub>5</sub> presenta una struttura esagonale tipo CaCu<sub>5</sub>, similmente a quanto avviene per LaZn<sub>5</sub> [4], con  $a = 5,391 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,271 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,7919$ . È interessante notare che anche lo studio micrografico di questa lega induce a concludere che la formula da attribuire ad essa sia effettivamente CeZn<sub>5</sub> e non CeZn<sub>6</sub> come era stato anche proposto. La struttura di CeZn<sub>9</sub> non è stata determinata. CeZn<sub>11</sub> è tetragonale con costanti in accordo con quelle della letteratura [5]:  $a = 10,662 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,855 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,6429$ . Tutti questi composti seguono la legge di Curie-Weiss, nell'intervallo di temperature fra +200° C e -200° C, e, come la Tab. I ed il grafico di fig. 1 mostrano, essi presentano valori della suscettività e del momento magnetico vicini a quelli corrispondenti allo ione Ce<sup>3+</sup>.

(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Genova, con il contributo finanziario del C.N.R. La ricerca riportata è stata in parte finanziata dall'Office Chief of Research and Development, U. S. Departement of the Army, tramite il suo ufficio europeo di ricerca.

(\*\*) Nella seduta del 13 giugno 1963.

TABELLA I.

Composto $Ce_xM_y$	% Ce trov. (teor.)		% M trov. (teor.)		Composizione effettiva	$X_M^{298^\circ K}$ u.e.m. $10^6$	$\mu_B$	$\theta_C$ °K
CeZn	68,05	(68,17)	31,95	(31,83)	CeZn	2530	2,48	— 5
CeZn <sub>2</sub>	48,37	(51,73)	51,12	(48,27)	CeZn <sub>2,26</sub>	2762	2,72	—38
CeZn <sub>5</sub>	29,59	(30,00)	69,90	(70,00)	CeZn <sub>5,04</sub>	2353	2,54	—44
CeZn <sub>9</sub>	19,27	(19,23)	80,08	(80,77)	CeZn <sub>8,91</sub>	2940	2,64	0
CeZn <sub>11</sub>	16,39	(16,30)	83,94	(83,70)	CeZn <sub>11</sub>	2959	2,54	+26
CeCd	56,00	(55,50)	43,40	(44,50)	CeCd <sub>0,97</sub>	2439	2,35	+14
CeCd <sub>2</sub>	37,78	(38,40)	61,62	(61,60)	CeCd <sub>2</sub>	1587	2,18	—75
CeCd <sub>3</sub>	31,24	(29,35)	68,76	(70,65)	CeCd <sub>2,74</sub>	2246	2,44	—29
CeCd <sub>11</sub>	9,77	(10,18)	89,50	(89,82)	CeCd <sub>11</sub>	2899	2,47	+32
CeHg	41,50	(41,13)	58,10	(58,87)	CeHg	2841	2,73	—32
CeHg <sub>2</sub>	26,13	(25,89)	73,43	(74,11)	CeHg <sub>1,97</sub>	2781	2,73	—33
CeHg <sub>3</sub>	18,71	(18,89)	81,02	(81,11)	CeHg <sub>3</sub>	3077	2,93	—53
CeHg <sub>4</sub>	14,46	(14,87)	85,50	(85,13)	CeHg <sub>4,13</sub>	3225	3,03	—55
CeHg <sub>5</sub>	12,13	(12,26)	87,53	(87,74)	CeHg <sub>5,04</sub>	2958	2,70	— 8

## IL SISTEMA CERIO-CADMIO.

Il diagramma di stato di questo sistema è ignoto. Nella preparazione dei composti ci si è basati sullo studio micrografico e röntgenografico di A. Iandelli e R. Ferro [6].

I composti CeCd e CeCd<sub>2</sub> sono stati preparati portando a fusione (1000° C e 900° C rispettivamente) trucioli dei due elementi compressi in pastiglie, dentro crogiolino di pythagoras chiuso sotto vuoto in quarzo, ed effettuando poi un raffreddamento lento. CeCd<sub>3</sub> e CeCd<sub>11</sub> sono invece stati preparati facendo prima avvenire una reazione fra le polveri di Ce ed i vapori di Cd, durante un trattamento di circa tre giorni con progressivo aumento della temperatura fino a 550° C. Scomparsa così ogni traccia di Cadmio, la sostanza è stata compressa in pastiglie, che, chiuse in crogiolo di pythagoras dentro quarzo sotto vuoto, sono state portate a fusione (800° C circa), e poi raffreddate lentamente. La ragione del più cauto trattamento usato per la preparazione di questi ultimi composti sta nel fatto che essi facilmente si decompongono, distillando Cadmio.

L'aspetto delle leghe ottenute è di blocchetti di fusione, compatti, di colore argenteo, duri, non molto fragili, specie i più ricchi in Cd.

L'analisi chimica è stata effettuata separando come solfuro il Cd, determinato poi come solfato, e determinando il Ce come ossido. I risultati sono riuniti nella Tabella I.

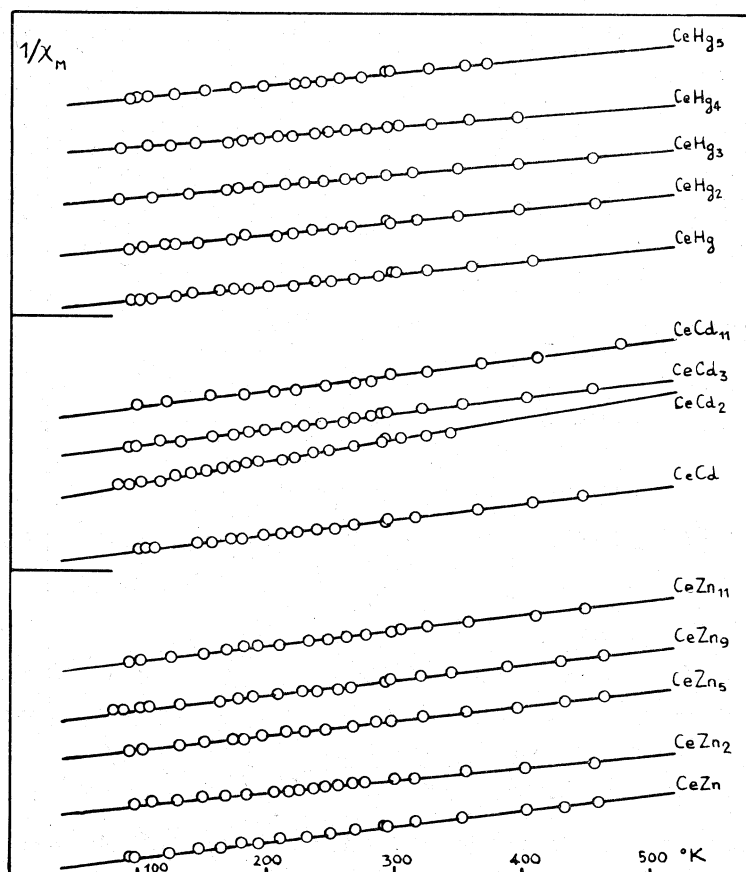


Fig. 1.

I fotogrammi delle polveri, effettuati con la radiazione  $K_{\alpha}$  del Cu, hanno mostrato, in buon accordo con [6], per  $CeCd_2$  una struttura esagonale tipo  $CdI_2$  con  $a = 5,077 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,447 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,679$ ; per  $CeCd_3$  una struttura c.f.c. tipo  $BiLi_3$  con  $a = 7,218 \text{ \AA}$ ; per  $CeCd_{11}$  struttura cubica tipo  $BaHg_{11}$  con  $a = 9,319 \text{ \AA}$ .

Le misure di suscettività magnetica fra  $+200^{\circ}C$  e  $-200^{\circ}C$  hanno fornito i dati mostrati dalla figura 1 e dalla Tabella I.

Mentre i momenti magnetici presentati da  $CeCd_3$  e  $CeCd_{11}$  sono vicini a quello corrispondente allo stato trivalente del Cerio,  $CeCd$  e  $CeCd_2$  mostrano momenti abbastanza minori. Ciò potrebbe attribuirsi alla presenza in queste fasi d'una certa percentuale di ioni  $Ce^{4+}$ .

## IL SISTEMA CERIO-MERCURIO.

Questo sistema, di cui non è noto il diagramma di Stato, è stato oggetto di uno studio da parte di A. Iandelli e R. Ferro [7], cui si è fatto riferimento per la preparazione dei composti corrispondenti alle formule:  $CeHg$ ,  $CeHg_2$ ,  $CeHg_3$ ,  $CeHg_4$ ,  $CeHg_5$ .

Per  $CeHg$ ,  $CeHg_2$  e  $CeHg_3$  la reazione di combinazione fra i due elementi è stata fatta avvenire dentro un crogiolino di pythagoras, saldato sotto argon in crogiolo di ferro. Dopo un primo riscaldamento fino a  $1000^\circ C$ , si sono sottoposte le varie leghe a raffreddamento molto lento ( $100^\circ$  al giorno). Per  $CeHg_2$  è stata necessaria una prolungata ricottura (15 giorni) a  $200^\circ C$ .

Nel caso delle amalgame più ricche di mercurio, la preparazione è stata effettuata in fiala di vetro infusibile sotto vuoto. Il trattamento termico è consistito, per  $CeHg_4$ , d'un riscaldamento fino a  $400^\circ C$ , seguito da ricottura a  $280^\circ C$  per 8 giorni; per  $CeHg_5$  di un prolungato riscaldamento a  $100^\circ C$ .

Le amalgame ottenute sono di colore argenteo, estremamente alterabili all'aria (mentre si possono conservare a lungo sotto  $CO_2$ ), di durezza decrescente all'aumentare del tenore in Hg; in ogni caso ben cristallizzate.

L'analisi chimica è stata fatta separando il Mercurio come solfuro e determinandolo come tale. Il Cerio è stato determinato come ossido. La Tabella I ne riporta i dati.

Dallo studio dei fotogrammi X delle polveri, è risultato:

$CeHg$  - cubico centrato con  $a = 3,808 \text{ \AA}$  in ottimo accordo con la letteratura [7], ( $a = 3,808 \text{ \AA}$ ).

$CeHg_2$  - esagonale tipo  $AlB_2$  con  $a = 4,942 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,540 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,7163$  in accordo con [8], ( $a = 4,946$ ;  $c = 3,545 \text{ \AA}$ ).

$CeHg_3$  - esagonale compatto tipo  $Mg_3Cd$  con  $a = 6,760 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,941 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,7308$  in accordo con [8], ( $a = 6,755 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 0,7338$ ).

$CeHg_4$  - cubico centrato con  $a = 10,932 \text{ \AA}$ , similmente a quanto riporta [8], ( $a = 10,934 \text{ \AA}$ ).

$CeHg_5$  - struttura non risolta. È isomorfo con  $LaHg_5$  [6].

I dati magnetici sono mostrati dal grafico di fig. 1 e dalla Tabella I.

Come si vede i valori delle suscettività e dei momenti magnetici sono, per ogni lega, elevati rispetto ai valori corrispondenti allo ione trivalente del Cerio. La dipendenza dal campo dei valori di  $X_M$  fa pensare che ciò sia dovuto alla separazione nelle varie leghe di ferro metallico derivante dal Cerio di partenza (0,012 % Fe).

Per l'interpretazione dei grafici di fig. 1, si veda la Nota in [1].

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. L. OLCESE, «Atti Acc. Naz. Lincei», Rend. Classe Sc. fis. mat. e nat., XXXIV, fasc. 6, 642 (1963).
- [2] J. SCHRAMM, «Z. Metallk.», 33, 358 (1941).
- [3] A. IANDELLI e E. BOTTI, «Gazz. chim. ital.», 67, 638 (1937).
- [4] H. NOWOTNY, «Z. Metallk.», 34, 247 (1942).
- [5] M. J. SANDERSON e N. C. BAENZIGER, «Acta Cryst.», 6, 627 (1953).
- [6] A. IANDELLI e R. FERRO, «Gazz. chim. ital.», 84, 463 (1954).
- [7] A. IANDELLI e R. FERRO, «Atti Acc. Naz. Lincei», Rend. Classe Sc. fis. mat. e nat., X, 48 (1951).
- [8] A. IANDELLI, Paper N° 3 F, pp. 3 F in *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds* – Her Majesty's Stationery Office, London, (1949).