
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIORGIO L. OLCESE

Sul comportamento magnetico del Cerio nei composti intermetallici. — VI. I sistemi Ce-Be, Ce-B e Ce—C

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.6, p. 1052–1057.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_6_1052_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.* — VI. *I sistemi Ce—Be, Ce—B e Ce—C* (*). Nota di **GIORGIO L. OLCESE**, presentata (**) dal Socio **G. B. BONINO**.

SUMMARY. — The magnetic properties of the CeBe_{13} , CeB_4 , CeB_6 , Ce_2C_3 and CeC_2 compounds have been determined in the temperature range from $+200^\circ\text{C}$ to -195°C . In agreement with the structural results, it has been found that the valency of Cerium, in CeBe_{13} , CeB_4 and Ce_2C_3 , is greater than three at room temperature, and this value increases considerably at lower temperatures.

The magnetic behaviour of CeB_6 and CeC_2 cannot be easily connected with the structural results.

Sono state effettuate misure di suscettività magnetiche, fra $+200^\circ\text{C}$ e -195°C , sui composti CeBe_{13} , CeB_4 , CeB_6 , Ce_2C_3 e CeC_2 , preparati per sintesi diretta. Di ciascun composto sono state controllate le proprietà strutturali a temperatura ambiente, e, per il sesquicarburo di Cerio, è anche stato determinato il valore della costante reticolare a -180°C . È pure stata fatta una ricerca sull'esistenza di altri berilluri di Cerio, oltre CeBe_{13} .

Gli elementi di partenza erano: Cerio elettrolitico al 99,95% (contenuto in ferro 0,0027%); Berillio 99,9% ($X_A^{298^\circ\text{K}} = -4,5 \cdot 10^{-6}$ uem) Boro Light 99,99% ($X_A^{298^\circ\text{K}} = -7 \cdot 10^{-6}$ uem); Carbonio (99,999%) della Elettrografite di Forno Allione ($X_A^{298^\circ\text{K}} = -72 \cdot 10^{-6}$ uem).

IL SISTEMA CERIO-BERILLIO.

Il solo composto conosciuto di questo sistema è la fase CeBe_{13} , di struttura cubica tipo NaZn_{13} con $a = 10,375 \text{ \AA}$ [1]. Per vedere se, oltre a questo, possono esistere altri berilluri di Cerio, sono stati preparati per sinterizzazione a 1300°C , in crogiolo di pythagoras sotto argon, diversi campioni, secondo le composizioni CeBe_2 , CeBe_5 , $\text{Ce}_2\text{Be}_{17}$, e, per fusione in molibdeno, il campione Ce_2Be . Nessuna nuova fase è però stata ottenuta: i fotogrammi X delle polveri presentano, in tutti i casi, le riflessioni di CeBe_{13} , accanto a quelle del Cerio. Sul campione Ce_2Be l'esame micrografico ha confermato il risultato röntgenografico.

Per sinterizzazione è stato preparato anche il composto CeBe_{13} . La sua costante reticolare non varia con la composizione del campione, e, in accordo con i dati conosciuti, ha il valore $a = 10,378 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Questo valore è un poco al di sotto della curva ottenuta riportando le costanti reticolari dei

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

(**) Nella seduta del 22 giugno 1966.

composti LBe_{13} ($L =$ lantanide), in funzione del raggio ionico trivalente delle Terre Rare. Ciò si può spiegare ammettendo che la valenza del Cerio in $CeBe_{13}$ sia maggiore di tre.

TABELLA I.

Composto $Ce_x M_y$	% Ce trov. (teor)	% M trov. (teor)	Formula effettiva	$X_M^{298^\circ K} \cdot 10^6$	μ_B	θ_C ($^\circ K$)
$CeBe_{13}$	54,89 (54,50)	44,53 (45,50)	$CeBe_{12,63}$	2141	3,04	— 240
CeB_4	— —	— —	—	1471	—	—
CeB_6	— —	— —	—	1527	2,63	— 268
Ce_2C_3	88,39 (88,61)	11,61 (11,39)	$C_2C_{3,06}$	862	—	—
CeC_2	85,68 (85,37)	14,71 (14,63)	$CeC_{1,98}$	1664	2,05	— 17

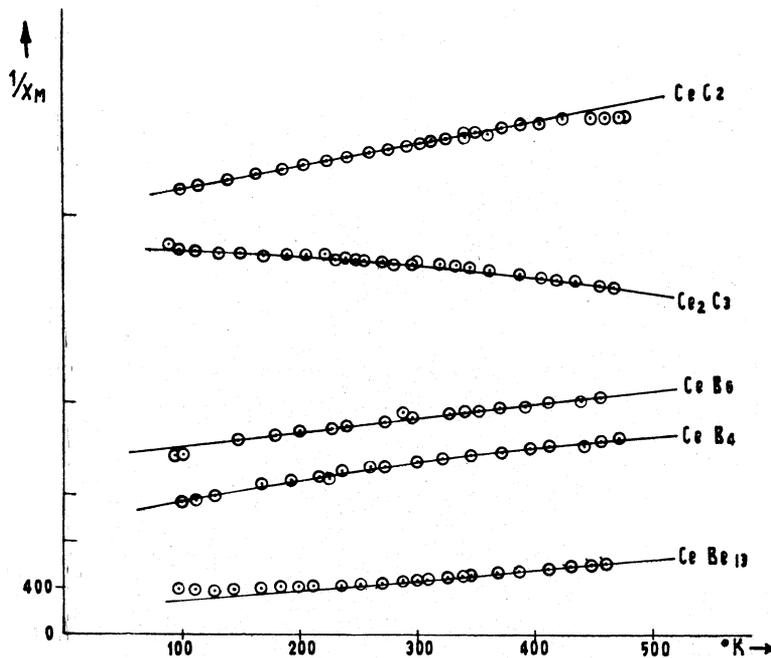


Fig. 1.

Le proprietà magnetiche di questa fase confermano tale ipotesi. Infatti, come si vede nella Tabella I e dal grafico di fig. 1, la sua suscettività magnetica è molto inferiore a quella dei composti del Cerio trivalente, e l'andamento di $1/X_M$ in funzione di T , pur essendo lineare fra $+200^\circ$ e

— 40° C circa, non può essere interpretato come una legge di Curie-Weiss, poichè la valenza del Cerio (come mostrano i valori della suscettività) aumenta al diminuire della temperatura, e quindi varia con T anche il momento magnetico effettivo. Al di sotto di — 40° C la suscettività di CeBe_{13} assume valori praticamente indipendenti dalla temperatura. Questo comportamento, che è stato confermato su campioni di preparazioni diverse, non appare facilmente spiegabile: esso potrebbe essere dovuto ad un notevole incremento della percentuale di ioni Ce^{4+} , oppure alla comparsa di un parziale ordinamento magnetico (ferrimagnetismo).

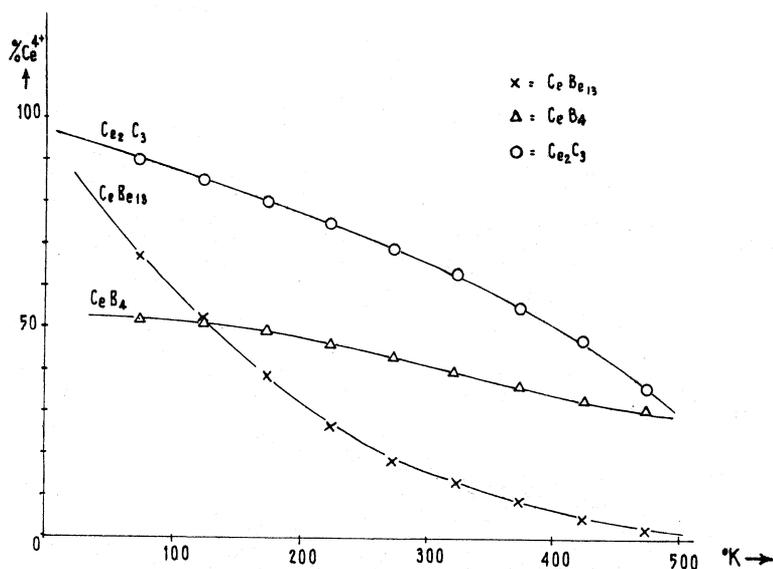


Fig. 2.

La fig. 2 mostra l'andamento della percentuale di Ce^{4+} in funzione della temperatura, dedotto dai valori della suscettività.

IL SISTEMA CERIO-BORO.

È nota l'esistenza delle fasi CeB_4 , di struttura tetragonale tipo UB_4 con $a = 7,205 \text{ \AA}$, $c = 4,090 \text{ \AA}$ [2] e CeB_6 cubico tipo CaB_6 con $a = 4,139 \text{ \AA}$ [3]

Riportando i valori delle costanti reticolari dei tetraboruri e degli esaboruri delle Terre Rare in funzione del raggio ionico trivalente di queste ultime [3], si nota che le costanti a e c di CeB_4 hanno valori più piccoli di quelli che ci si aspetterebbe dall'andamento generale, mentre il valore della costante reticolare di CeB_6 è allineato con gli altri. In base a questi dati strutturali, si deve concludere che il Cerio ha valenza maggiore di tre nel tetraboruro, mentre è trivalente nell'esaboruro; non è tuttavia possibile andare al di là di questa osservazione qualitativa.

Per verificare questo comportamento, sono state determinate le proprietà magnetiche dei due boruri di Cerio. La loro sintesi è stata effettuata per sinterizzazione delle polveri - compresse in pastiglie - a 1500°C , in crogiolo di pythagoras o di grafite, sotto argon. L'aspetto dei composti ottenuti è cristallino; CeB_4 è di colore nero e CeB_6 di colore nero-blu. I fotogrammi delle polveri hanno confermato i dati conosciuti:

CeB_4 tetragonale tipo UB_4 con $a = 7,198 \text{ \AA}$; $c = 4,085 \text{ \AA}$.

CeB_6 cubico tipo CaB_6 con $a = 4,140 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

Le misure di suscettività magnetica fra $+200^{\circ}$ e -195°C hanno mostrato - come si vede dalla Tabella I e dal grafico di fig. 1 - che CeB_4 non segue la legge di Curie-Weiss, e presenta valori molto bassi della X_M , rispetto a quelli calcolabili per il Cerio trivalente. Da tali valori si può dedurre che la valenza del Cerio nel tetraboruro è maggiore di tre, ed aumenta al diminuire della temperatura (come mostra la fig. 2): a $+25^{\circ}\text{C}$ il suo valore è 3,4.

Per quanto riguarda CeB_6 , il risultato, ottenuto da vari campioni di preparazioni diverse, non è esattamente in accordo con quanto ci si aspettava in base ai dati strutturali; infatti $1/X_M$ ha andamento lineare con la temperatura e il momento magnetico effettivo, dedotto dalla pendenza della retta, è vicino a quello teorico per Ce^{3+} ($\mu^{\text{teor}} = 2,56$), tuttavia la suscettività ha valori notevolmente inferiori a quelli normali per il Cerio trivalente. Questo risultato non è facilmente spiegabile, se non si ammette la presenza di ioni Ce^{4+} nel composto, nè sembra dovuto alla eventuale presenza, nei vari campioni, di tetraboruro o di un eccesso di boro. Già R. Benoit e P. Blum [4] determinarono le proprietà magnetiche di CeB_6 fra 0°C e 1000°C , ma i loro risultati ($\mu_B = 2,91$; $\theta_C = -344^{\circ}\text{K}$) non sono molto attendibili poiché dedotti dal comportamento magnetico di un campione che conteneva Ferro, ed era ferromagnetico al disotto di 350°C .

IL SISTEMA CERIO-CARBONIO.

Il Cerio forma con il Carbonio i composti Ce_2C_3 , cubico tipo Pu_2C_3 con $a = 8,447 \text{ \AA}$ [5] e CeC_2 tetragonale tipo CaC_2 con $a = 3,878 \text{ \AA}$; $c = 6,488 \text{ \AA}$ [5]. I dati strutturali di queste fasi, confrontati con quelli dei composti analoghi delle altre Terre Rare, in funzione del raggio ionico trivalente di queste, mostrano che ci si deve aspettare che il Cerio abbia valenza maggiore di tre in Ce_2C_3 , e sia trivalente in CeC_2 . Gli studi di diffrazione neutronica di Masao Atoji [6] [7], hanno confermato questa indicazione, mostrando che la valenza del Cerio deve essere circa 3,4 nel sesquicarburo e 3 nel dicarburo.

Per verificare questo comportamento di valenza del Cerio, sono state effettuate misure di suscettività magnetica, fra $+200^{\circ}\text{C}$ e -195°C , sui composti Ce_2C_3 e CeC_2 , ottenuti dagli elementi, per fusione all'arco, sotto argon.

Data la notevole alterabilità di queste leghe (di colore giallo oro), è stato necessario effettuare molte preparazioni, per ottenere risultati attendibili.

La composizione dei diversi campioni è stata controllata mediante l'analisi chimica e la loro omogeneità è stata accertata con i raggi X. Dai fotogrammi delle polveri sono stati dedotti i valori delle costanti reticolari: Ce_2C_3 $a = 8,447 \pm 0,002 \text{ \AA}$; CeC_2 $a = 3,876 \text{ \AA}$, $c = 6,483 \text{ \AA}$.

I risultati analitici e magnetici sono riportati nella Tabella I. La fig. 1 mostra l'andamento di $1/X_M$ in funzione di T. Come si vede, il sesquicarburo presenta un paramagnetismo relativamente debole e non segue la legge di Curie-Weiss. Dai valori della suscettività è stato dedotto l'andamento della valenza del Cerio con la temperatura. Si può notare dalla fig. 2 che essa cresce regolarmente al diminuire di T; a temperatura ambiente (25°C), il suo valore è 3,66. L'accordo fra questo valore e quello ottenuto da Masao Atoji, da misure di diffrazione neutronica, può dirsi buono.

Sul composto Ce_2C_3 è stato anche determinato il valore della costante reticolare a -180°C , che è risultato $a = 8,409 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Esso corrisponde ad una contrazione in volume della cella elementare di 1,34%.

Le proprietà magnetiche determinate su diversi campioni di CeC_2 non hanno mai condotto a risultati in accordo con i dati strutturali e con le misure di diffrazione neutronica: questo composto, infatti, segue la legge di Curie-Weiss tra -195° e $+120^\circ\text{C}$ circa (come si vede dalla fig. 1), ma presenta valori della suscettività e del momento magnetico effettivo notevolmente inferiori a quelli di Ce^{3+} . Questo risultato, che non sembra imputabile alla presenza di un eccesso di grafite nei diversi campioni esaminati, è analogo a quello già trovato da Vickery e Collaboratori [8] ($X_M^{298^\circ\text{K}} = 1667 \cdot 10^{-6} \text{ uem}$; $\mu_B = 2,19$; $\theta_C = -61^\circ\text{K}$), e interpretato da questi Autori come dovuto ad un parziale congelamento dei momenti angolari orbitali.

CONCLUSIONE.

Le proprietà magnetiche delle fasi binarie che il Cerio forma con Berillio, Boro e Carbonio hanno messo in evidenza una notevole tendenza della terra rara ad avere, in questi composti, valenza maggiore di tre. Tale comportamento, che nel corso di questa ricerca sistematica è stato riscontrato in un limitato numero di altri casi [9], è particolarmente chiaro in CeBe_{13} , CeB_4 e Ce_2C_3 : il grafico di fig. 2 mostra che, in queste fasi, la valenza del Cerio (dedotta dai valori della suscettività) aumenta notevolmente al diminuire della temperatura. Il risultato magnetico è d'accordo con i dati strutturali, da cui si vede che il raggio ionico del Cerio in CeBe_{13} , CeB_4 e Ce_2C_3 deve avere un valore inferiore a quello corrispondente a Ce^{3+} .

Meno chiari sono i risultati ottenuti per CeB_6 e CeC_2 . Infatti si possono interpretare le proprietà magnetiche di questi composti, ammettendo la presenza in essi di una certa percentuale di ioni Ce^{+4} , mentre ciò non sembra giustificato dai dati strutturali.

Ringraziamento. – L'autore desidera esprimere la sua gratitudine al prof. Aldo Iandelli per la guida, i consigli e le utili critiche.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] N. C. BAERZIGER e R. E. RUNDLE, « Acta Cryst. », 2, 258 (1949).
- [2] A. ZALKIN e D. H. TEMPLETON, « Acta Cryst. », 6, 269 (1953).
- [3] K. A. GSCHNEIDNER Jr., *Rare Earth Alloys*, D. van. Nostrand Co. (1961).
- [4] R. BENOIT, P. BLUM, « Compt. Rend. », 234, 2428 (1952).
- [5] F. H. SPEDDING, K. GSCHNEIDNER Jr. e A. H. DAANE, « J. Am. Chem. Soc. », 80, 4499 (1958).
- [6] MASAO ATOJI e D. E. WILLIAMS, « J. Chem. Phys. », 35, 1960 (1961).
- [7] MASAO ATOJI, « J. Chem. Phys. », 35, 1950 (1961).
- [8] R. C. VICKERY, R. SEDLACEK e A. RUBEN, « J. Chem. Soc. », 503 (1959).
- [9] G. L. OLCESE, « Atti Acc. Naz. Lincei, Rend. Classe Sc. fis. mat. e nat. », 34, 642 (1963); G. L. OLCESE, stessi « Rendiconti », 35, 48 (1963); L. COLOMBO e G. L. OLCESE, stessi « Rendiconti », 35, 53 (1963); A. FERRO RUGGIERO e G. L. OLCESE, stessi « Rendiconti », 37, 169 (1964); G. L. OLCESE, stessi « Rendiconti », 40, fasc. 4 (1966).