

Gitterkonstanten und Strukturen der Verbindungen **DyHg, HoHg, ErHg; DyHg₂, HoHg₂, ErHg₂;** **DyHg₃, HoHg₃ und ErHg₃.**

Von

H. R. Kirchmayr

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule in
Wien

(Eingegangen am 11. September 1964)

Durch direkte Reaktion der metallischen Komponenten Dy, Ho oder Er mit Hg werden die Phasen *SEHg*, *SEHg*₂ und *SEHg*₃ (*SE* = Dy, Ho, Er) hergestellt. Ihre Gitterkonstanten und Kristallstrukturen [*SEHg*: CsCl(B 2)-Typ; *SEHg*₂: AlB₂(C 32)-Typ; *SEHg*₃: Mg₃Cd(DO₁₉)-Typ] werden bestimmt.

A direct reaction between the metallic components Dy, Ho or Er with Hg yields the phases *REHg*, *REHg*₂ and *REHg*₃ (*RE* = Dy, Ho, Er). The lattice spacings and crystal structures [*REHg*: CsCl(B 2)-type; *REHg*₂: AlB₂(C 32)-type; *REHg*₃: Mg₃Cd(DO₁₉)-type] have been established.

In Fortführung von Arbeiten über die Seltenen-Erdmetall—Quecksilber-Systeme wurden die Systeme Dy—Hg, Ho—Hg und Er—Hg untersucht. In gleicher Weise wie die Verbindungen YHg, GdHg, YHg₂, GdHg₂, YHg₃ und GdHg₃¹ wurden auch die Verbindungen DyHg, HoHg, ErHg; DyHg₂, HoHg₂, ErHg₂; DyHg₃, HoHg₃, ErHg₃ durch direkte Reaktion zwischen feinen *SE*-Metallspänen und Quecksilber in evakuierten Hartglasröhren bei Temperaturen von 200—500°C hergestellt. Das Ausgangsmaterial enthielt zumindest 99,9% des jeweiligen *SE*-Metalls. Das Hg war bdestilliert. Die Verbindungen wurden stöchiometrisch eingewogen. An röntgenographisch als einphasig erkannten Präparaten wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (völlig analog zur Röntgenfluoreszenzanalyse von *SE*—Mn-Legierungen²) die Zusammen-

¹ H. R. Kirchmayr, Acta Physica Austr. **18**, 193 (1964).

² H. R. Kirchmayr und D. Mach, Z. Metallkunde **55**, 247 (1964).

setzung ermittelt. Diese stimmte stets besser als 5 At% mit der theoretischen überein, so daß die *SE*-Hg-Verbindungen einen Homogenitätsbereich von kleiner als ± 5 At% aufweisen müssen. Auch röntgenographisch konnte kein Homogenitätsbereich festgestellt werden.

Die in *Mark*-Röhrchen eingeschmolzenen Proben wurden in Kameras mit 180 mm Umfang mit Cr-K α -Strahlung untersucht, um die Fluoreszenzanregung der *SE*-Metalle zu vermeiden. Die Ergebnisse der *Debye-Scherrer*-Aufnahmen sind, zusammen mit den berechneten Intensitäten, in den Tab. 1, 2, 3 und 4 enthalten.

Tabelle 1. Gitterkonstanten und Strukturen

| Verbindung | Gitterkonstanten (in Å) | | | Struktur |
|--------------------------|-------------------------|----------|----------|----------------------------|
| | Dy | Ho | Er | |
| <i>SEHg</i> | $a = 3,67_2$ | $3,64_6$ | $3,62_8$ | kubisch B 2 |
| <i>SEHg</i> ₂ | $a = 4,81_7$ | $4,80_3$ | $4,79_0$ | hexagonal C 32 |
| | $c = 3,47_4$ | $3,46_4$ | $3,44_2$ | |
| <i>SEHg</i> ₃ | $a = 6,52_4^*$ | $6,50_7$ | $6,49_6$ | hexagonal DO ₁₉ |
| | $c = 4,89_0$ | $4,88_4$ | $4,87_7$ | |

* Nach Mitteilung von *E. Laube* und *J. B. Kusma* (Mh. Chem. 95, 1512 (1964) wurden für DyHg₃ $a = 6,531$, $c = 4,873$ kX·E beobachtet.

DyHg, HoHg, ErHg gehören, so wie die anderen bisher untersuchten *SEHg*₁-Verbindungen (*SE* = Sc³, Y^{1, 3, 6}; La⁴; Ce^{4, 7}; Pr, Nd⁴; Sm^{1, 8}; Gd^{1, 5}), zum CsCl(B 2)-Typ. DyHg₂, HoHg₂, ErHg₂ weisen die C32-(AlB₂)-Struktur auf. DyHg₃, HoHg₃, ErHg₃ kristallisieren im Mg₃Cd₃(DO₁₉)-Typ.

Obwohl, wie Tab. 4 zeigt, infolge der sehr ähnlichen Atomformfaktoren von Dy, Ho oder Er bzw. von Hg an diesen *SEHg*₃-Verbindungen Überstrukturlinien nicht beobachtet werden können, ist, analog zu ScHg₃ und YHg₃³, auch für DyHg₃, HoHg₃ und ErHg₃ eine in *a*-Richtung verdoppelte Elementarzelle anzunehmen.

Die in Tabelle 1 zusammengefaßten Gitterparameter wurden durch graphische (*SEHg*) bzw. analytische Extrapolation (*SEHg*₂, *SEHg*₃) auf $2\vartheta = 90^\circ$ gewonnen. Sie passen gut mit den Abmessungen der bereits bekannten analogen *SE*-Hg-Verbindungen zusammen. Die

³ *E. Laube* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. 94, 851 (1963).

⁴ *A. Iandelli* und *R. Ferro*, Atti accad. naz. Lincei; Rendiconti; Classe sci. fis. mat. e nat. 10, 48 (1951).

⁵ *A. Iandelli*, ibid. 29, 62 (1960).

⁶ *G. Bruzzone* und *A. F. Ruggiero*, ibid. 33, 312 (1962).

⁷ *G. L. Olcese*, ibid. 35, 48 (1963).

⁸ *A. Iandelli*, Paper No. 3 F, pp. 3 F in "The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds", Her Majesty's Stationery Office, London (1959).

Gitterkonstanten nehmen monoton mit steigender Ordnungszahl ab, was völlig mit der sogenannten „Lanthaniden“-Kontraktion, d. h. der Abnahme des Atomradius der SE-Metalle mit steigender Ordnungszahl, übereinstimmt.

Tabelle 2. Auswertung der Röntgendiagramme
der $SEHg$ -Verbindungen. $CrK\alpha$ -Strahlung

Die $\sin^2 \theta$ (beob.)-Werte sind hinsichtlich Filmschrumpfung, nicht jedoch hinsichtlich Stäbchendicke ($d = 0,5$ mm) korrigiert

Die unter Berücksichtigung der Absorption berechneten Intensitäten wurden auf die stärkste Linie bezogen. Intensitäten unter 0,1% sind mit — bezeichnet

| (hkl) | DyHg | | HoHg | | ErHg | | | | |
|-------|----------------------------|------------|----------------------------|------------|-----------|------------|----------------------------|------------|-----------|
| | $10^3 \cdot \sin^2 \theta$ | beobachtet | $10^3 \cdot \sin^2 \theta$ | beobachtet | berechnet | Intensität | $10^3 \cdot \sin^2 \theta$ | beobachtet | berechnet |
| 1 0 0 | | 97,3 | | 98,7 | — | | | | 99,7 |
| 1 1 0 | 197,7 | 194,6 | 200,5 | 197,4 | 4,8 | s | 202,3 | 199,4 | |
| 1 1 1 | | 291,9 | | 296,1 | — | | | | 299,0 |
| 2 0 0 | 391,7 | 389,2 | 397,5 | 394,8 | 1,8 | ss | 401,1 | 398,7 | |
| 2 1 0 | | 486,6 | | 493,5 | — | | | | 498,4 |
| 2 1 1 | 585,5 | 583,9 | 593,7 | 592,2 | 7,5 | st | 599,7 | 598,1 | |
| 2 2 0 | 779,5 | 778,5 | 790,5 | 789,6 | 6,6 | m | 798,3 | 797,5 | |
| 3 0 0 | 876,1 | 875,8 | 888,5 | 888,3 | — | s | 897,6 | 897,2 | |
| 2 2 1 | | | | | 2,5 | | | | |
| 3 1 0 | 973,0 | 973,1 | 987,2 | 987,0 | 100,0 | sst | — | | 996,8 |

Tabelle 3. Auswertung der Röntgendiagramme
der $SEHg_2$ -Verbindungen. $CrK\alpha$ -Strahlung

| (hkl) | DyHg ₂ | | HoHg ₂ | | ErHg ₂ | | | | |
|-------|----------------------------|------------|----------------------------|------------|-------------------|------------|----------------------------|------------|-----------|
| | $10^3 \cdot \sin^2 \theta$ | beobachtet | $10^3 \cdot \sin^2 \theta$ | beobachtet | berechnet | Intensität | $10^3 \cdot \sin^2 \theta$ | beobachtet | berechnet |
| 1 0 | | 75,4 | | 75,8 | 0,2 | | | | 76,2 |
| 1 0 0 | | 108,7 | | 109,3 | 3,0 | | | | 110,7 |
| 1 0 1 | 187,3 | 184,1 | 188,3 | 185,2 | 36,3 | m | 190,3 | 187,0 | |
| 1 1 0 | 229,2 | 226,2 | 230,4 | 227,5 | 39,4 | m | 231,8 | 228,7 | |
| 2 0 0 | | 301,6 | | 303,3 | 0,2 | | | | 305,0 |
| 1 1 1 | 337,5 | 334,9 | 339,4 | 336,9 | 11,8 | ss | 341,0 | 339,5 | |
| 2 0 1 | 412,6 | 410,3 | 415,1 | 412,7 | 25,3 | s | 418,2 | 415,7 | |
| 0 0 2 | 437,3 | 434,9 | 439,8 | 437,4 | 9,7 | ss | 445,3 | 443,0 | |
| 1 0 2 | | 510,3 | | 513,2 | 0,2 | | | | 519,2 |
| 2 1 0 | | 527,8 | | 530,9 | 0,2 | | | | 533,7 |
| 2 1 1 | 638,2 | 636,5 | 642,1 | 640,2 | 57,1 | st | 646,3 | 644,5 | |
| 1 1 2 | 662,3 | 661,1 | 666,3 | 664,9 | 69,7 | st | 673,0 | 671,7 | |
| 3 0 0 | 679,8 | 678,6 | 683,6 | 682,5 | 36,8 | m | 687,2 | 686,2 | |
| 2 0 2 | | 736,5 | | 740,7 | 0,4 | | | | 748,0 |
| 3 0 1 | 788,1 | 787,3 | 792,6 | 791,9 | 18,5 | s | 797,7 | 797,0 | |
| 2 2 0 | 905,0 | 904,7 | 910,2 | 910,0 | 100,0 | sst | 915,4 | 915,0 | |
| 2 1 2 | | 962,6 | | 968,2 | 3,9 | | | | 976,7 |
| 0 0 3 | 978,4 | 978,5 | 984,3 | 984,1 | 14,3 | ss | — | | 996,7 |
| 3 1 0 | | 980,1 | | 985,9 | 3,2 | | | | 991,2 |

Tabelle 4. Auswertung der Röntgendiagramme
der $SEHg_3$ -Verbindungen. Cr $K\alpha$ -Strahlung

| (hkl) | DyHg ₃ | | HoHg ₃ | | Intensität | | ErHg ₃ | |
|--------|--|-----------|--|-----------|------------|-----------|--|-----------|
| | 10 ³ · sin ² ϑ beobachtet | berechnet | 10 ³ · sin ² ϑ beobachtet | berechnet | berechnet | geschätzt | 10 ³ · sin ² ϑ beobachtet | berechnet |
| 1 0 0 | | 41,1 | | 41,3 | — | | | 41,5 |
| 0 0 1 | | 54,9 | | 55,0 | — | | | 55,2 |
| 1 0 1 | | 96,0 | | 96,3 | 0,2 | | | 96,6 |
| 1 1 0 | | 123,3 | | 124,0 | 0,1 | | | 124,4 |
| 2 0 0 | 167,6 | 164,4 | 168,3 | 165,3 | 13,1 | s | 169,0 | 165,8 |
| 1 1 1 | | 178,2 | | 179,0 | — | | | 179,5 |
| 2 0 1} | 222,5 | 219,3 | 223,3 | 220,3 | 68,8} | | | 221,0 |
| 0 0 2} | | 219,5 | | 220,0 | 15,3} | st | 224,0 | 220,7 |
| 1 0 2 | | 260,6 | | 261,3 | — | | | 262,1 |
| 2 1 0 | | 287,7 | | 289,2 | — | | | 290,2 |
| 2 1 1 | | 342,6 | | 344,2 | 0,2 | | | 345,4 |
| 1 1 2 | | 342,8 | | 344,0 | 0,2 | | | 345,0 |
| 3 0 0 | | 369,9 | | 371,9 | — | | | 373,1 |
| 2 0 2 | 386,2 | 383,9 | 387,7 | 385,3 | 17,5 | s | 388,6 | 386,5 |
| 3 0 1 | | 424,8 | | 426,9 | — | | | 428,3 |
| 2 2 0 | 495,2 | 493,2 | 498,0 | 495,8 | 34,2 | m | 499,6 | 497,5 |
| 0 0 3 | | 493,8 | | 495,0 | — | | | 496,5 |
| 2 1 2 | | 507,2 | | 509,2 | — | | | 510,9 |
| 3 1 0 | | 534,3 | | 537,1 | — | | | 539,0 |
| 1 0 3 | | 534,9 | | 536,4 | 0,1 | | | 537,9 |
| 2 2 1 | | 548,1 | | 550,8 | — | | | 552,7 |
| 3 1 1 | | 589,2 | | 592,1 | 0,2 | | | 594,1 |
| 3 0 2 | | 589,4 | | 591,9 | 0,1 | | | 593,8 |
| 1 1 3 | | 617,1 | | 619,0 | — | | | 620,9 |
| 4 0 0} | 659,5 | 657,6 | 661,7 | 661,1 | 11,0} | st | 663,6 | 663,3 |
| 2 0 3} | | 658,3 | | 660,3 | 66,3} | | | 662,3 |
| 4 0 1} | 713,8 | 712,5 | 716,7 | 716,1 | 75,0} | sst | 719,6 | 718,5 |
| 2 2 2} | | 712,7 | | 715,8 | 100,0} | | | 718,2 |
| 3 1 2 | | 753,8 | | 757,2 | 0,1 | | | 759,6 |
| 3 2 0 | | 781,0 | | 785,0 | — | | | 787,7 |
| 2 1 3 | | 781,6 | | 784,3 | 0,4 | | | 786,7 |
| 3 2 1 | | 835,8 | | 840,0 | 0,6 | | | 842,9 |
| 4 1 0 | | 863,2 | | 867,7 | 0,4 | | | 870,6 |
| 3 0 3 | | 863,8 | | 866,9 | — | | | 869,6 |
| 4 0 2} | 877,8 | 877,1 | 880,9 | 881,1 | 50,0} | st diff. | 883,5 | 884,0 |
| 0 0 4} | | 877,9 | | 880,1 | 33,3} | | | 882,6 |
| 4 1 1 | | 918,0 | | 922,7 | — | | | 925,8 |
| 1 0 4 | | 919,0 | | 921,4 | 0,2 | | | 924,1 |
| 2 2 3 | | 987,1 | | 990,9 | — | | | 994,0 |

Herrn Dekan Prof. Dr. F. Lihl danke ich für sein stetes, förderndes Interesse.

Fräulein cand. Ing. Hannelore Mayer danke ich für ihre experimentelle Mitarbeit.

Die Untersuchungen wurden vom U. S. Office of Aerospace Research, Contract No. 61(052)-609, unterstützt.