

Die Kristallstrukturen von ScHg, ScHg₃, YCd, YHg und YHg₃

Von

E. Laube und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 12. Juli 1963)

Die Phasen ScHg, ScHg₃, YCd, YHg und YHg₃ werden aus den metallischen Komponenten hergestellt und kristallchemisch untersucht. ScHg, YCd und YHg gehören zum CsCl-Typ (B 2), ScHg₃ und YHg₃ zum MgCd₃-Typ (DO₁₉).

Im Laufe der Untersuchung weiterer Scandium-Systeme¹ wurden durch Glühen (ungefähr 550° C) von Cadmium bzw. Quecksilber und gefeiltem Scandium bzw. Yttrium in abgeschlossenen Quarzampullen die Kristallarten ScHg, ScHg₃, YCd, YHg und YHg₃ hergestellt. Bei der Präparation ist zu beachten, daß die Vereinigung der metallischen Komponenten unter erheblicher Wärmeentwicklung vor sich geht. Dies erklärt sich aus der großen Differenz in der Elektronegativität der beiden in Reaktion gebrachten Komponenten. Auf Grund der Kristallchemie analoger Systeme (Ba, La, Ce, . . .)—(Zn, Cd, Hg . . .) konnte mit dem bevorzugten Auftreten von AB- und AB₃-Verbindungen gerechnet werden².

Infolge der hohen Reaktivität der 3 a-Elemente trat meist gegenüber dem Ansatz eine Konzentrationsverschiebung ein. In manchen der hergestellten Proben konnte Sc₂O₃ bzw. Y₂O₃ beobachtet werden.

Die Phasen ScHg, YCd und YHg

In Pulveraufnahmen aus Proben gemäß Ansatz Übergangsmetall zu Metametal im Verhältnis 3:1 tritt in allen drei Fällen der CsCl-Typ auf. Im Röntgenogramm einer Legierung Sc—Hg mit 3:1 ist neben dem Muster

¹ E. Laube und H. Nowotny, Mh. Chem. **94**, 162 (1963).

² M. V. Nevitt, Alloy Chemistry of Transition Elements, AIME-Meeting New York, Febr. 1962.

des B 2-Typs noch freies Scandium zu beobachten. Bei den analogen Y—Cd-Legierungen konnten neben der Hauptmenge an YCd noch etwas freies Yttrium und relativ viel Y_2O_3 festgestellt werden. Ein ähnlicher Befund lag auch bei Y—Hg-Proben vor. Die Auswertung der raumzentrierten Zelle liefert die nachstehenden Gitterparameter in $kX \cdot E$:

$$\text{ScHg: } a = 3,47_3$$

$$\text{YCd: } a = 3,71_2$$

$$\text{YHg: } a = 3,67$$

Die Auswertung erfolgt in Tab. 1; aus den Intensitäten der Reflexe mit ungeraden $h + k + l$ bzw. geraden $h + k + l$ erkennt man unmittelbar die Richtigkeit der Struktur.

Die Gitterparameter schließen sich vollständig an jene der schon bekannten B 2-Phasen an (s. Tab. 2).

Die Abstände zwischen dem stark elektropositiven Atom und dem elektronegativen weisen einen regelmäßigen Gang auf, was für etwa gleichen Bindungszustand spricht. Wie schon mehrfach betont wurde, muß in allen diesen Phasen mit einem stark polaren Bindungsanteil (Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La)⁺—(Zn, Cd, Hg)⁻ gerechnet werden².

Tabelle 1. Auswertung einer Debye-Scherrer-Aufnahme von ScHg, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(100)	49,1	49,0	6,5	s ⁺
(110)	98,1	97,9	14,0	sst
(111)	147,0	146,9	2,0	ss
(200)	195,6	195,8	2,5	s ⁻
(210)	244,8	244,8	3,0	s
(211)	294,2	293,8	5,0	mst
(220)	391,7	391,7	1,5	ss
(221)	440,8	440,6	1,5	ss
(300)			—	
(310)	489,5	489,6	2,0	s ⁻
(311)	538,4	538,6	0,8	sss
(222)	587,6	587,5	0,6	sss
(320)	636,1	636,5	0,7	sss
(321)	685,7	685,4	4,0	st ⁻
(400)	783,2	783,4	0,5	sss
(410)	832,0	832,3	1,0	ms
(322)			1,0	
(411)	881,3	881,3	2,8	st
(330)			1,4	
(331)	930,4	930,2	1,7	s ⁻
(420)	979,2	979,2	7,0	sst

Auswertung einer Debye-Scherrer-Aufnahme von YCd , $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ berechnet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(100)	—	42,9	0,13	—
(110)	85,5	85,7	11,8	sst
(111)	—	128,6	0,06	—
(200)	171,4	171,4	2,07	m^+
(210)	214,6	214,3	0,08	ssss
(211)	257,6	257,2	4,0	st
(220)	343,0	342,9	1,22	s
(300)	—	—	0,01	—
(221)	—	385,7	0,02	—
(310)	428,7	428,6	1,68	m
(311)	—	471,5	0,03	—
(222)	514,7	514,3	0,45	ss
(320)	—	557,2	0,02	—
(321)	599,7	600,0	2,50	mst
(400)	685,7	685,8	0,26	sss
(410)	—	—	0,02	—
(322)	—	728,6	0,02	—
(411)	—	—	1,34	—
(330)	771,6	771,5	0,67	m^+
(331)	—	814,3	0,02	—
(420)	857,2	857,2	1,68	m
(421)	—	900,1	0,04	—
(332)	943,1	942,9	2,76	mst

Auswertung einer Debye-Scherrer-Aufnahme von YHg , $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ berechnet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(100)	43,9	43,9	3,7	s^-
(110)	87,4	87,7	22,6	sst
(111)	132,0	131,6	1,2	sss
(200)	175,3	175,5	4,0	s
(210)	219,7	219,4	1,7	ss
(211)	263,0	263,2	8,0	st
(220)	351,3	351,0	2,5	s
(300)	—	—	0,2	—
(221)	395,1	394,8	0,7	sss
(310)	439,1	438,7	3,5	m
(311)	482,6	482,6	0,5	sss
(222)	526,2	526,4	1,0	ss
(320)	570,4	570,3	0,4	sss
(321)	614,2	614,2	5,5	st^-
(400)	701,8	701,9	0,7	sss

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ berechnet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(410)	745,5	745,8	0,4	sss
(322)			0,4	
(411)	789,6	789,7	3,0	mst
(330)			1,5	
(331)	833,3	833,5	0,5	sss
(420)	877,4	877,4	4,0	mst
(421)	921,2	921,3	1,6	ss
(332)	965,2	965,1	7,5	sst

Tabelle 2

Verbindung	Gitterparameter in Å	Verbindung	Gitterparameter in Å
CaCd	3,83 ₈	ScZn	3,34 ₇
CaHg	3,75 ₈	ScCd	3,50 ₇
SrCd	4,01 ₁	ScHg	3,48 ₀
SrHg	3,93 ₀	YCd	3,71 ₂
BaZn	4,09 ₀	YHg	3,67 ₇
BaCd	4,21 ₅	LaZn	3,76 ₀
BaHg	4,13 ₃	LaCd	3,90 ₅
		LaHg	3,84 ₅

Wie *M. V. Nevitt*² ausführt, verschiebt sich die Stabilität des B 2-Typs bei Kombinationen der 5 a- bis 3 a-Elemente mit den rechtsfolgenden Gruppen des Periodensystems immer stärker gegen die b-Elemente. Daraus ist auch die relativ starke Kontraktion bei 2 a—2 b-Kombinationen zu verstehen.

Die Phasen ScHg₃ und YHg₃

Auf der Seite des Metametalls ließ sich in Sc—Hg- und Y—Hg-Legierungen auf Grund der Pulveraufnahmen jeweils eine Phase mit MgCd₃-Struktur (DO₁₉-Typ) identifizieren. Die Gitterparameter für ScHg₃ und YHg₃ sind nachstehend in $kX \cdot E$ wiedergegeben:

$$\text{ScHg}_3: a = 6,35_6; c = 4,75_2; 2c/a = 1,49_5$$

$$\text{YHg}_3: a = 6,52_8; c = 4,86; 2c/a = 1,48_9$$

Die Auswertung und Intensitätsberechnung geht aus Tab. 3 hervor. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung mit $x = 0,833$ beweist die Existenz dieser Phasen. Ein Vergleich der Parameter von ScHg₃ und YHg₃ mit dem schon bekannten LaHg₃ läßt die durch Zunahme des Bausteinradius von Sc nach La bedingte Regelmäßigkeit gut erkennen.

Tabelle 3. Auswertung einer Debye-Scherrer-Aufnahme von ScHg₃, CuK α -Strahlung

	(hkl)	10 ³ · sin ² ϕ beobachtet	10 ³ · sin ² ϕ berechnet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
x	(10 $\bar{1}$ 0)	—	19,5	2,0	—
x	(10 $\bar{1}$ 1)	45,7	45,7	4,0	ss
x	(11 $\bar{2}$ 0)	58,5	58,5	2,0	sss
	(2020)	77,8	78,0	6,5	s ⁻
	(20 $\bar{2}$ 1)	104,4	104,1	27,0	st
	(0002)		104,7	6,0	
x	(1012)	—	124,2	0,5	—
x	(21 $\bar{3}$ 0)	—	136,4	0,5	—
x	(21 $\bar{3}$ 1)	162,8	162,6	1,5	ss
x	(11 $\bar{2}$ 2)		163,2	1,0	
x	(30 $\bar{3}$ 0)	—	175,4	0,5	—
	(20 $\bar{2}$ 2)	182,6	182,7	3,5	s ⁻
x	(30 $\bar{3}$ 1)	—	201,6	—	—
	(2 $\bar{2}$ 40)	233,6	233,9	4,5	s
x	(21 $\bar{3}$ 2)	241,0	241,1	0,5	sss
x	(3140)	—	253,4	—	—
x	(10 $\bar{1}$ 3)	255,3	255,0	0,5	sss
x	(31 $\bar{4}$ 1)	280,0	279,5	0,5	ss
x	(30 $\bar{3}$ 2)		280,1	0,5	
	(4040)	312,7	311,8	0,75	ms
	(20 $\bar{2}$ 3)		313,5	4,5	
	(4041)	338,3	338,0	4,0	mst
	(2 $\bar{2}$ 42)		338,6	5,0	
x	(3142)	—	358,1	—	—
x	(32 $\bar{5}$ 0)	—	370,3	—	—
x	(21 $\bar{3}$ 3)	372,3	372,0	0,5	sss
x	(32 $\bar{5}$ 1)	396,9	396,5	0,5	sss
x	(41 $\bar{5}$ 0)	—	409,3	—	—
x	(30 $\bar{3}$ 3)	—	410,9	—	—
	(4042)	417,4	416,5	1,0	s
	(0004)		418,7	0,5	
x	(41 $\bar{5}$ 1)	—	435,5	—	—
x	(1014)	—	438,2	—	—
x	(32 $\bar{5}$ 2)	476,4	475,0	0,1	sss
x	(11 $\bar{2}$ 4)		477,2	0,2	
x	(50 $\bar{5}$ 0)	—	487,3	—	—
x	(3143)	488,7	488,9	0,5	sss
	(20 $\bar{2}$ 4)	496,5	496,7	1,0	s ⁻
x	(50 $\bar{5}$ 1)	—	513,4	—	—
x	(41 $\bar{5}$ 2)	514,0	514,0	0,5	sss
x	(33 $\bar{6}$ 0)	—	526,2	—	—
	(42 $\bar{6}$ 0)	546,2	545,7	0,5	s ⁺
	(4043)		547,4	2,0	
x	(21 $\bar{3}$ 4)	—	555,1	—	—
	(42 $\bar{6}$ 1)	572,2	571,9	4,0	m
x	(50 $\bar{5}$ 2)	—	592,0	—	—
x	(3034)	—	594,1	—	—

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \delta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \delta$ berechnet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
x (51 $\bar{6}$ 0)	—	604,2	—	—
x (32 $\bar{5}$ 3)	605,8	605,8	0,25	sss
x (51 $\bar{6}$ 1)	630,3	630,4	0,25	sss
x (33 $\bar{6}$ 2)	—	630,9	—	—
x (41 $\bar{5}$ 3)	—	644,8	—	—
(42 $\bar{6}$ 2)	652,0	650,4	1,25	mst
(22 $\bar{4}$ 4)		652,6	2,5	
x (31 $\bar{4}$ 4)	—	672,1	—	—
x (10 $\bar{1}$ 5)	—	673,8	—	—
(60 $\bar{6}$ 0)	701,8	701,6	1,5	s ⁻
x (51 $\bar{6}$ 2)	—	708,9	—	—
x (43 $\bar{7}$ 0)	—	721,1	—	—
x (50 $\bar{5}$ 3)	—	722,8	—	—
(60 $\bar{6}$ 1)	—	727,8	—	—
(40 $\bar{4}$ 4)	731,6	730,5	0,5	m
(20 $\bar{2}$ 5)		732,3	2,0	
x (43 $\bar{7}$ 1)	—	747,3	—	—
x (52 $\bar{7}$ 0)	—	760,1	—	—
(42 $\bar{8}$ 3)	781,0	781,3	4,5	st
x (52 $\bar{7}$ 1)	—	786,3	—	—
x (32 $\bar{5}$ 4)	—	789,0	—	—
x (21 $\bar{3}$ 5)	—	790,7	—	—
(60 $\bar{6}$ 2)	806,5	806,3	3,0	m
x (43 $\bar{7}$ 2)	—	825,8	—	—
x (41 $\bar{5}$ 4)	828,0	828,0	0,5	sss
x (30 $\bar{3}$ 5)	—	829,7	—	—
x (61 $\bar{7}$ 0)	—	838,1	—	—
x (51 $\bar{6}$ 3)	839,7	839,7	0,5	sss
x (61 $\bar{7}$ 1)	864,5	864,2	0,5	s ⁻
x (52 $\bar{7}$ 2)		864,8	0,5	
x (50 $\bar{5}$ 4)	—	906,0	—	—
x (31 $\bar{4}$ 5)	907,7	907,7	0,5	sss
(44 $\bar{8}$ 0)	935,6	935,5	2,5	s
(60 $\bar{6}$ 3)	—	937,2	—	—
(00 $\bar{6}$ 6)	942,3	942,1	1,0	s ⁻
x (61 $\bar{7}$ 2)	—	942,8	—	—
x (33 $\bar{6}$ 4)	944,7	944,9	0,5	sss
x (53 $\bar{8}$ 0)	955,0	955,0	—	—
x (70 $\bar{7}$ 0)	955,0	955,0	—	—
x (43 $\bar{7}$ 3)	956,8	956,7	0,5	sss
x (10 $\bar{1}$ 6)	—	961,6	—	—
(42 $\bar{6}$ 4)	964,2	964,4	3,5	sst diffus
(40 $\bar{4}$ 5)	966,2	966,1	5,5	
x (70 $\bar{7}$ 1)	981,1	981,2	0,5	sss
x (53 $\bar{8}$ 1)			1,0	

Auswertung einer Debye-Scherrer-Aufnahme von YHg_3 , $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
x (10 $\bar{1}$ 0)	—	18,5	1,0	—
x (10 $\bar{1}$ 1)	—	43,5	2,0	—
x (11 $\bar{2}$ 0)	—	55,4	1,0	—
(20 $\bar{2}$ 0)	74,1	73,9	8,0	ss
(20 $\bar{2}$ 1)	99,6	98,9	30,0	sst
(0002)		100,0	6,5	
x (10 $\bar{1}$ 2)	—	118,5	—	—
x (21 $\bar{3}$ 0)	—	129,3	—	—
x (21 $\bar{3}$ 1)	153,9	154,3	1,0	sss diffus
x (11 $\bar{2}$ 2)		155,4	0,6	
x (30 $\bar{3}$ 0)	—	166,2	0,25	—
(2022)	174,6	173,9	4,5	s ⁻
x (30 $\bar{3}$ 1)	—	191,2	—	—
(22 $\bar{4}$ 0)	221,9	221,6	6,5	s ⁺
x (21 $\bar{3}$ 2)	—	239,3	—	—
x (31 $\bar{4}$ 0)	—	240,1	—	—
x (10 $\bar{1}$ 3)	—	243,5	—	—
x (31 $\bar{4}$ 1)	—	265,1	0,35	—
x (30 $\bar{3}$ 2)	—	266,2	—	—
(40 $\bar{4}$ 0)	298,2	295,5	1,0	m diffus
(2023)		298,9	5,5	
(40 $\bar{4}$ 1)	320,8	320,5	5,0	mst
(22 $\bar{4}$ 2)		321,6	6,5	
x (31 $\bar{4}$ 2)	—	340,1	—	—
x (32 $\bar{5}$ 0)	—	350,9	—	—
x (21 $\bar{3}$ 3)	353,8	354,3	0,25	sss
x (32 $\bar{5}$ 1)	—	375,9	0,20	—
x (41 $\bar{5}$ 0)	—	387,9	—	—
x (30 $\bar{3}$ 3)	—	391,2	—	—
(40 $\bar{4}$ 2)	397,8	395,5	1,0	s diffus
(0004)		400,0	1,0	
x (41 $\bar{5}$ 1)	—	412,9	—	—
x (10 $\bar{1}$ 4)	—	418,5	—	—
x (32 $\bar{5}$ 2)	—	450,9	—	—
x (11 $\bar{2}$ 4)	—	455,4	—	—
x (50 $\bar{5}$ 0)	—	461,8	—	—
x (31 $\bar{4}$ 3)	—	465,1	—	—
(20 $\bar{2}$ 4)	473,8	473,9	1,0	ss
x (50 $\bar{5}$ 1)	—	486,8	—	—
x (41 $\bar{5}$ 2)	—	487,8	—	—
x (33 $\bar{6}$ 0)	—	498,7	—	—
(42 $\bar{6}$ 0)	519,2	517,2	1,0	ms diffus
(40 $\bar{4}$ 3)		520,5	2,5	
x (21 $\bar{3}$ 4)	—	529,3	—	—
(42 $\bar{6}$ 1)	541,8	542,2	5,0	m
x (50 $\bar{5}$ 2)	—	561,8	—	—
x (30 $\bar{3}$ 4)	—	566,2	—	—
x (51 $\bar{6}$ 0)	—	572,6	—	—
x (32 $\bar{5}$ 3)	—	575,9	—	—
x (51 $\bar{6}$ 1)	—	597,6	—	—

<i>(hki)</i>	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
<i>x</i> (3632)	—	598,7	—	—
<i>x</i> (4153)	—	612,9	—	—
(4262)	619,3	{617,2 621,6}	1,5 3,0	m diffus
(2244)				
<i>x</i> (3144)				
<i>x</i> (1015)	—	640,1	—	—
(6060)	664,4	643,5	—	—
<i>x</i> (5162)	—	664,9	1,5	s
<i>x</i> (4370)	—	672,6	—	—
<i>x</i> (5053)	—	683,4	—	—
(6061)	—	686,8	—	—
(4044)	698,6	{695,5 698,9}	0,75 2,5	m diffus
(2025)				
<i>x</i> (4371)				
<i>x</i> (5270)	—	708,4	—	—
(4263)	742,4	720,3	—	—
<i>x</i> (5271)	—	742,2	5,0	m ⁺
<i>x</i> (3254)	—	745,3	—	—
<i>x</i> (2135)	—	750,9	—	—
(6062)	765,0	754,3	—	—
<i>x</i> (4372)	—	764,9	3,5	m ⁻
<i>x</i> (4154)	—	783,4	—	—
<i>x</i> (3035)	—	787,9	—	—
<i>x</i> (6170)	—	791,2	—	—
<i>x</i> (5163)	—	794,2	—	—
<i>x</i> (6171)	—	797,6	—	—
<i>x</i> (5272)	—	819,2	—	—
<i>x</i> (5054)	—	820,3	—	—
<i>x</i> (3145)	865,7	861,8	—	—
(4480)	886,4	865,1	0,2	sss
(6063)	—	886,6	2,5	s
<i>x</i> (6172)	—	889,9	—	—
<i>x</i> (3364)	—	894,2	—	—
(0006)	899,9	898,7	—	—
<i>x</i> (7070)	—	900,0	1,0	s ⁻
<i>x</i> (5380)	—	905,0	—	—
<i>x</i> (4373)	—	905,0	—	—
(4264)	917,4	908,4	—	—
<i>x</i> (1016)	—	917,2	3,0	s ⁺
(4045)	920,3	918,5	—	—
<i>x</i> (7071)	—	920,5	4,5	mst
(5381)	—	930,0	—	—
<i>x</i> (5273)	—	930,0	0,25	—
<i>x</i> (1126)	—	945,3	—	—
(6280)	960,3	955,4	—	—
<i>x</i> (5164)	—	960,4	2,0	s ⁻
(2026)	973,6	972,6	—	—
<i>x</i> (3255)	976,1	973,9	2,5	s
(6281)	986,0	{985,4 986,6}	20,0 24,0	sst diffus
(4482)				

x Überstrukturlinien; Intensitäten, deren Wert < 0,2 berechnet wurde, sind in Tab. 3 mit — bezeichnet.