

**Gitterkonstanten und Strukturen der Verbindungen  
DyHg, HoHg, ErHg; DyHg<sub>2</sub>, HoHg<sub>2</sub>, ErHg<sub>2</sub>;  
DyHg<sub>3</sub>, HoHg<sub>3</sub> und ErHg<sub>3</sub>.**

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;  $SEHg_2$ :  $AlB_2$  (C 32)-Typ;  $SEHg_3$ :  $Mg_3Cd$  ( $DO_{19}$ )-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;  $REHg_2$ :  $AlB_2$  (C 32)-type;  $REHg_3$ :  $Mg_3Cd$  ( $DO_{19}$ )-type] have been established.

In Fortführung von Arbeiten über die Seltene-Erdmetall—Quecksilber-Systeme wurden die Systeme Dy—Hg, Ho—Hg und Er—Hg untersucht. In gleicher Weise wie die Verbindungen  $YHg$ ,  $GdHg$ ,  $YHg_2$ ,  $GdHg_2$ ,  $YHg_3$  und  $GdHg_3$ <sup>1</sup> wurden auch die Verbindungen  $DyHg$ ,  $HoHg$ ,  $ErHg$ ;  $DyHg_2$ ,  $HoHg_2$ ,  $ErHg_2$ ;  $DyHg_3$ ,  $HoHg_3$ ,  $ErHg_3$  durch direkte Reaktion zwischen feinen  $SE$ -Metallspänen und Quecksilber in evakuierten Hartglasröhrchen bei Temperaturen von 200—500°C hergestellt. Das Ausgangsmaterial enthielt zumindest 99,9% des jeweiligen  $SE$ -Metalls. Das Hg war bidestilliert. Die Verbindungen wurden stöchiometrisch eingewogen. An röntgenographisch als einphasig erkannten Präparaten wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (völlig analog zur Röntgenfluoreszenzanalyse von  $SE$ —Mn-Legierungen<sup>2</sup>) die Zusammen-

<sup>1</sup> H. R. Kirchmayr, Acta Physica Austr. **18**, 193 (1964).

<sup>2</sup> 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  $\pm 5$  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 $\alpha$ -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> <sub>2</sub>	$a = 4,81_7$	$4,80_3$	$4,79_0$	hexagonal C 32
	$c = 3,47_4$	$3,46_4$	$3,44_2$	
<i>SEHg</i> <sub>3</sub>	$a = 6,52_4^*$	$6,50_7$	$6,49_6$	hexagonal DO <sub>19</sub>
	$c = 4,89_0$	$4,88_4$	$4,87_7$	

\* Nach Mitteilung von *E. Laube* und *J. B. Kusma* (Mh. Chem. **95**, 1512 (1964) wurden für *DyHg*<sub>3</sub>  $a = 6,531$ ,  $c = 4,873$  kX · E beobachtet.

*DyHg*, *HoHg*, *ErHg* gehören, so wie die anderen bisher untersuchten *SEHg*<sub>1</sub>-Verbindungen (*SE* = Sc<sup>3</sup>, Y<sup>1, 3, 6</sup>; La<sup>4</sup>; Ce<sup>4, 7</sup>; Pr, Nd<sup>4</sup>; Sm<sup>1, 8</sup>; Gd<sup>1, 5</sup>), zum CsCl(B 2)-Typ. *DyHg*<sub>2</sub>, *HoHg*<sub>2</sub>, *ErHg*<sub>2</sub> weisen die C32-(AlB<sub>2</sub>)-Struktur auf. *DyHg*<sub>3</sub>, *HoHg*<sub>3</sub>, *ErHg*<sub>3</sub> kristallisieren im Mg<sub>3</sub>Cd-(DO<sub>19</sub>)-Typ.

Obwohl, wie Tab. 4 zeigt, infolge der sehr ähnlichen Atomformfaktoren von Dy, Ho oder Er bzw. von Hg an diesen *SEHg*<sub>3</sub>-Verbindungen Überstrukturlinien nicht beobachtet werden können, ist, analog zu ScHg<sub>3</sub> und YHg<sub>3</sub><sup>3</sup>, auch für *DyHg*<sub>3</sub>, *HoHg*<sub>3</sub> und *ErHg*<sub>3</sub> eine in *a*-Richtung verdoppelte Elementarzelle anzunehmen.

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

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

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

<sup>5</sup> *A. Iandelli*, ibid. **29**, 62 (1960).

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

<sup>7</sup> *G. L. Olcese*, ibid. **35**, 48 (1963).

<sup>8</sup> *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. Cr  $K\alpha$ -Strahlung

Die  $\sin^2 \vartheta$  (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			
	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$		$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$		Intensität			
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	berechnet	geschätzt	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					—			
2 2 1	876,1	875,8	888,5	888,3	2,5	s	897,6	897,2
3 1 0	973,0	973,1	987,2	987,0	100,0	sst	—	996,8

Tabelle 3. Auswertung der Röntgendiagramme der *SEHg<sub>2</sub>*-Verbindungen. Cr  $K\alpha$ -Strahlung

(hkl)	DyHg <sub>2</sub>		HoHg <sub>2</sub>		ErHg <sub>2</sub>			
	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$		$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$		Intensität			
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	berechnet	geschätzt	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 <sub>3</sub>		HoHg <sub>3</sub>		Intensität		ErHg <sub>3</sub>	
	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\delta$		10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\delta$		berechnet	geschätzt	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\delta$	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	berechnet		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	st	224,0	221,0
0 0 2		219,5		220,0	15,3			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.