

Die Kristallstrukturen von YAg_2 , YAu_2 und YZn_{12}

Von

J. B. Kusma und E. Laube

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 9. Juni 1965)

Die Phasen YAg_2 , YAu_2 und YZn_{12} werden aus den metallischen Komponenten hergestellt und kristalchemisch untersucht. YAg_2 und YAu_2 gehören zum $MoSi_2$ -Typ und YZn_{12} zum $ThMn_{12}$ -Typ.

The phases YAg_2 , YAu_2 and YZn_{12} have been prepared from the components and examined by X-rays. YAg_2 and YAu_2 are crystallizing with the $MoSi_2$ -type and YZn_{12} with the $ThMn_{12}$ -type.

Herstellung der Proben

Frisch gefeiltes Yttrium wurde zusammen mit Silber- bzw. Gold- bzw. Zinkpulver in Quarzampullen unter Vakuum eingeschmolzen und zur Reaktion gebracht. Anschließend wurden die Proben mit YAg_2 und YAu_2 100 Stdn. bei $900^\circ C$, die Proben mit YZn_{12} 50 Stdn. bei $450^\circ C$ gegläht.

Die Phasen YAg_2 und YAu_2

In den Systemen $Gd(Dy)-Ag(Au)$ sind bereits Verbindungen mit $MoSi_2$ -Struktur bekannt¹. Es konnten daher die analogen Phasen in den Zweistoffen mit Yttrium erwartet werden. In Pulveraufnahmen von Legierungsproben bei Ansätzen $Y : (Ag, Au) = 1,2 : 2$ tritt auch der $MoSi_2$ -Typ auf. Neben YAu_2 waren nur geringe Mengen anderer Phasen, hauptsächlich Y_2O_3 , feststellbar. In den Legierungen mit YAg_2 lag außer Y_2O_3 noch freies Silber vor, obwohl ein Yttrium-Überschuß eingesetzt war. Die Gitterparameter schließen sich gut an die Werte der bisher gefundenen *SE*-Verbindungen vom $MoSi_2$ -Typ an¹ (Tab. 1).

¹ N. C. Baenzinger und J. L. Moriarty, Acta Crystallogr. **14**, 946, 948 (1961).

Tabelle 1. Gitterparameter von YAg_2 und YAu_2

Phase	a , (Å)	c , (Å)	c/a
YAg_2	3,69 ₁	9,24 ₁	2,50 ₄
YAu_2	3,66 ₇	9,00 ₅	2,45 ₆

Auswertung und Intensitätsberechnung von YAu_2 geht aus Tab. 2 hervor.

Tabelle 2. Auswertung einer *Debye—Scherrer*-Aufnahme von YAu_2 ; $\text{CuK}\alpha$ -Str.

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$	Intensität	
	gem.	ber.	gesch.	ber.
(002)	—	29,3	—	7,5
(101)	51,4	51,4	ss	15,5
(110)	88,4	88,2	st	84,3
(103)	110,2	110,0	sst	123,0
(004)	117,5	117,1	sss	1,3
(112)		117,5		5,3
(200)	176,6	176,6	m	30,2
(114)	205,4	205,3	sss	2,4
(202)		205,9		2,4
(105)	227,7	227,1	sss	2,0
(211)		228,0		4,0
(006)	263,7	263,5	ss	7,9
(213)	286,3	286,6	st	55,3
(204)	—	293,7	—	1,4
(116)	352,1	351,7	m +	19,8
(220)		353,1		9,9 diffus
(222)	—	382,4	—	0,9
(107)	—	402,8	—	0,8
(301)	—	404,6	—	0,8
(215)	—	405,7	—	1,7
(206)	440,6	440,1	m —	14,2
(310)		441,4		14,2 diffus
(303)	463,2	463,2	ss	13,3
(008)	—	468,5	—	0,2
(224)	—	470,2	—	0,7
(312)	—	470,7	—	1,4
(118)	—	556,7	—	0,6
(314)	—	558,5	—	1,2
(217)	—	579,4	—	1,2
(305)	—	580,3	—	0,6
(321)	—	581,1	—	1,2
(226)	616,7	616,6	s	10,6
(109)	639,2	637,1	m	10,6
(323)		639,7		21,1 diffus
(208)	—	645,1	—	0,6
(316)	705,5	704,9	m	21,7
(400)		706,2		5,4 diffus

Fortsetzung (Tabelle 2)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$		gesch.	Intensität	
	gem.	ber.		ber.	
(0010)	—	732,1	—	0,2	
(402)	—	735,5	—	0,6	
(307)	—	756,0	—	0,7	
(325)	—	756,8	—	1,3	
(411)	—	757,7	—	1,3	
(330)	794,6	794,5	ss	6,2	
(219)	813,3	813,7	m —	26,2	
(413)	816,0	816,3	m	26,3	
(1110)	—	820,3	—	0,8	
(228)	—	821,6	—	0,8	
(404)	—	823,3	—	0,8	
(332)	—	823,8	—	0,8	
(420)	883,0	882,8	s	16,6	
(2010)	—	908,7	—	1,1	
(318)	—	909,9	—	2,2	
(334)	—	911,6	—	1,1	
(422)	—	912,1	—	2,2	
(1011)	—	929,9	—	1,3	
(327)	—	932,5	—	2,6	
(415)	—	933,4	—	2,6	
(406)	969,8	969,7	m	38,6	

Die Verbindung YZn_{12}

Im System Y—Zn wurde, wie früher mitgeteilt², eine Zn-reiche Phase gefunden, deren röntgenographisches Linienmuster dem der Verbindung YZn_5 ² ähnlich war. Es wurde zunächst vermutet, daß es sich um eine dem CaCu_5 -Typ ähnliche Struktur handelt, z. B. $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ³. Eine einwandfreie hexagonale Indizierung des Debyeogramms war jedoch nicht möglich, es ergab sich vielmehr Isotypie mit dem tetragonalen ThMn_{12} . Tatsächlich besitzt die ThMn_{12} -Struktur pseudo-hexagonale Symmetrie^{1, 4}. YZn_{12} kristallisiert demnach in der Raumgruppe D_{4h}^{17} —I4/mmm mit den Gitterparametern:

$$a = 8,87_5 \text{ \AA}, c = 5,19_2 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 0,585.$$

Auf Grund kristallgeometrischer Überlegungen wurden die Parameter gegenüber denen von ThMn_{12} geringfügig geändert (Tab. 3). Zwischen geschätzten und berechneten Intensitäten ergab sich damit gute Übereinstimmung (Tab. 4). Die Atomabstände sind aus Tab. 5 ersichtlich.

² E. Laube und J. B. Kusma, Mh. Chem. **95**, 1504 (1964)

³ E. S. Makarov und S. I. Winogradow, Kristallografija **1**, 634 (1956).

⁴ J. V. Florio, R. E. Rundle und A. I. Snow, Acta Crystallogr. **5**, 449 (1952).

Tabelle 3. Punktlagen der Verbindung YZn₁₂ — 14/mmm

2 Y in a)

8 Zn in f)

8 Zn in i) mit $x = 0,353$ 8 Zn in j) mit $x = 0,285$ Tabelle 4. Auswertung der *Debye—Scherrer*-Aufnahme einer Legierung mit 8,3 At% Y, Rest Zn. Phase YZn₁₂

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$		Intensität	
	gem.	ber.	gesch.	ber.
(110)	—	15,1	—	0,2
(101)	30,2	29,5	ss	0,4
(200)		30,1		2,0
(211)	59,8	59,7	s	2,7
(220)		60,2		0,3
(310)	75,1	75,3	sss	1,6
(002)	89,4	88,0	m +	6,2
(301)		89,8		16,4
(112)	—	103,1	—	0,0
(202)	119,8	118,1	sst	27,1
(321)		119,9		35,2
(400)		120,5		21,4
(330)	135,5	135,5	ss	1,5
(222)	149,5	148,3	st	21,1
(411)		150,0		8,2
(420)		150,6		11,2
(312)	163,4	163,3	sss	1,0
(510)	195,6	195,8	sss	1,6
(103)	—	205,5	—	0,0
(402)	—	208,5	—	0,2
(431)	210,4	210,3	sss	0,9
(501)		210,3		0,0
(332)	223,3	223,6	sss	1,35
(213)	235,7	235,7	sss	0,3
(422)	239,5	238,6	s—diff.	2,3
(521)		240,4		0,4
(440)		241,0		1,7
(530)	256,1	256,0	ss	2,4
(303)	266,0	265,8	ss	2,9
(600)	—	271,1	—	0,4
(512)	284,0	283,8	sss	1,7
(323)	295,8	295,9	s	7,9
(611)	301,4	300,6	sss	0,7
(620)		301,2		1,9
(413)	328,2	326,0	s—diff.	2,2
(442)		329,0		1,2
(541)		330,7		2,1
(532)	343,8	344,0	ss	2,9
(004)	352,1	352,0	ss	4,0

Fortsetzung (Tabelle 4)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gem.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	gesch.	Intensität ber.
(602)	360,5	359,1	m	9,3
(631)		360,9		7,1
(114)	—	367,1	—	0,0
(550)	376,5	376,5	ss—sss	1,1
(710)		376,5		0,9
(204)	—	382,2	—	0,08
(433)	—	386,3	—	0,3
(503)	—	386,3	—	0,0
(622)	390,0	389,2	s—diff.	2,4
(701)		391,0		0,1
(640)		391,6		0,3
(224)	—	412,3	—	0,03
(523)	—	416,4	—	0,15
(721)	420,1	421,1	ss—sss diff.	0,95
(314)	—	427,3	—	0,2
(730)	—	436,8	—	0,2
(552)	464,3	464,5	ss	1,6
(712)		464,5		1,3
(404)	472,1	472,5	s —	4,5
(613)	—	476,6	—	0,3
(642)	480,8	479,6	s +	3,9
(651)		481,4		0,3
(800)		481,9		2,7
(334)	—	487,6	—	0,4
(424)	502,6	502,6	ss	3,1
(543)	507,0	506,8	sss	1,1
(741)	511,4	511,5	sss	0,3
(811)		511,5		0,1
(820)		512,1		1,0
(732)	—	524,8	—	0,4
(633)	536,6	536,9	s—ss	4,0
(660)	541,8	542,2	sss	1,3
(514)	547,9	547,8	sss	0,6
(750)	—	557,2	—	0,0
(105)	—	557,6	—	0,0
(703)	—	567,0	—	0,0
(802)	571,3	569,9	s —	0,2
(831)		571,7		3,0
(215)	—	587,7	—	0,0
(444)	592,9	593,0	sss	0,9
(723)	597,1	597,1	sss	0,6
(822)	601,4	600,1	ss	1,1
(840)		602,4		1,3
(534)	608,2	608,1	sss	1,4
(910)	617,6	617,5	sss —	0,5
(305)		617,8		0,9
(604)	—	623,1	—	0,2
(662)	—	630,2	—	0,0

Fortsetzung (Tabelle 4)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gem.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	gesch.	Intensität ber.
(901)	—	632,0	—	0,0
(752)	—	645,3	—	0,0
(325)	647,9	647,9	ss	2,9
(624)	652,8	653,2	sss	1,4
(653)	—	657,4	—	0,3
(761)	662,0	662,1	sss	1,0
(921)		662,1		0,25
(930)	677,6	677,7	sss	1,0
(415)		678,1		0,9
(743)	—	687,5	—	0,2
(813)	—	687,5	—	0,1
(842)	—	690,4	—	0,6
(851)	—	692,2	—	0,1
(912)	705,8	705,5	sss	1,0
(554)	728,5	728,5	sss	1,3
(714)		728,5		1,0
(770)	737,8	738,0	sss	1,0
(435)		738,3		0,2
(505)	—	738,3	—	0,0
(644)	743,9	743,6	sss —	0,4
(833)	747,7	747,7	ss	3,0
(941)	752,3	752,4	sss —	0,6
(860)	—	753,0	—	0,0
(1000)	—	753,0	—	0,0
(932)	766,4	765,7	ss	2,1
(525)		768,4		0,1
(1011)	782,5	782,6	sss	1,1
(1020)		783,2		0,25
(734)	790,3	788,8	sss	0,4
(006)		792,1		0,35
(950)	798,1	798,2	ss—sss	1,8
(116)	—	807,1	—	0,0
(903)	—	808,0	—	0,0
(206)	822,1	822,2	sss	2,6
(772)	826,7	826,0	sss	2,3
(615)		828,7		0,3
(804)	834,0	834,0	s —	5,3
(763)	838,4	838,1	sss	1,3
(923)		838,1		0,3
(862)	841,0	841,0	m	5,2
(1002)		841,0		4,1
(1031)	842,9	842,8	sss —	0,2
(226)	852,3	852,3	ss—sss	3,1
(545)	858,5	858,8	sss	1,2
(824)	863,9	864,1	sss	2,35
(316)	—	867,4	—	0,2
(952)	—	868,2	—	0,1
(1022)	871,0	871,2	ss	4,0

Fortsetzung (Tabelle 4)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$		gesch.	Intensität	
	gem.	ber.		gesch.	ber.
(871) }	873,3	872,9	sss —		0,9
(1040) }		873,5			0,9
(952) }	887,5	886,2	m		4,8
(635) }		888,9			5,4
(664)	894,0	894,2	ss		3,6
(961)	—	903,0	—		0,8
(754)	—	909,3	—		0,0
(406)	—	912,6	—		0,1
(1110)	—	918,7	—		0,0
(705)	—	919,0	—		0,15
(336) }	928,1	927,6	sss		0,6
(943) }		928,5			1,1
(1101)	933,0	933,2	sss		1,5
(426)	942,7	942,7	sss		1,2
(725)	949,4	949,2	sss		1,4
(844)	954,6	954,5	s +		6,2
(1013)	958,6	958,6	sss		2,5
(1042)	961,6	961,5	s —		3,9
(1051) }	963,6	963,3	m		2,6
(1121) }		963,3			6,8
(880) }		963,9			2,4
(914)	969,5	969,5	ss		2,8
(970)	—	978,9	—		0,0
(1130)	—	978,9	—		0,7

Tabelle 5. Atomabstände bei YZn_{12} in Å

Y—Zn	Zn—Zn
3,13 (4 ×)	2,59 (4 ×)
3,22 (8 ×)	2,60 (2 ×)
3,40 (8 ×)	2,61 (1 ×)
	2,70 (2 ×)
	2,73 (4 ×)
	2,84 (2 ×)
	2,87 (2 ×)

Herrn Professor Dr. *H. Nowotny*, dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien, danken wir für anregende Diskussionen.