

Die Kristallstruktur von Pd_2Hg_5

Von

P. Ettmayer

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der
Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 5. März 1965)

Pulveraufnahmen von Pd_2Hg_5 können tetragonal mit $a = 9,46_3 \text{ \AA}$, $c = 3,03_1 \text{ \AA}$, $c/a = 0,320_3$ indiziert werden. Die Elementarzelle enthält 14 Atome. Als wahrscheinliche Raumgruppe wird $\text{P4}/\text{mbm} - \text{D}_{4h}^5$ angenommen mit 8 Quecksilberatomen in der Punktlage 8i) 0,040; 0,220; 0,000; 2 Quecksilberatomen in 2d) 0,500; 0,000; 0,500 und 4 Palladiumatomen in 4h) 0,210; 0,710; 0,500. Die Struktur ist ähnlich der von Mn_2Hg_5 und zeigt Verwandtschaft zu den $H.-R.-\gamma$ -Phasen.

The powder pattern of Pd_2Hg_5 can be indexed on the basis of a tetragonal cell with $a = 9,46_3 \text{ \AA}$, $c = 3,03_1 \text{ \AA}$, $c/a = 0,320_3$, having 14 atoms per cell. The space group is probably $\text{P4}/\text{mbm} - \text{D}_{4h}^5$ with 8 mercury atoms in position 8i) 0,040; 0,220; 0,000; 2 mercury atoms in 2d) 0,500; 0,000; 0,500, and 4 palladium atoms in 4h) 0,210; 0,710; 0,500. The structure is somewhat similar to that of Mn_2Hg_5 and shows relationship to $H.-R.-\gamma$ -phases.

Aus dem Verlauf der Dampfdruckisothermen im Zweistoffsystem Quecksilber—Palladium konnten *Jangg* und *Gröll*¹ auf die Existenz von 2 intermetallischen Verbindungen mit den Zusammensetzungen 17,5 Gew% Pd = Pd_2Hg_5 und 34,6 Gew% Pd = PdHg schließen. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Bittner* und *Nowotny*², die neben anderen intermediären Phasen auch diese zwei beobachten konnten. Ihnen gelang die Strukturaufklärung der Phase PdHg ; über die Struktur der Phase Pd_2Hg_5 konnten sie jedoch keine näheren Angaben machen. Sie vermuteten eine den $H.-R.-\gamma$ -Phasen ähnliche, jedoch komplexere Struktur.

¹ G. Jangg und W. Gröll, Z. Metallkde, im Druck.

² H. Bittner und H. Nowotny, Mh. Chem. **83**, 287 (1952).

Die für die eigenen Untersuchungen benötigten Palladium—Quecksilberlegierungen wurden von *Jangg* und *Gröll* aus ihren Versuchen zur Dampfdruckmessung an Palladium-Amalgamen zur Verfügung gestellt. Da diese Autoren bei ihren Arbeiten zur Dampfdruckmessung das Quecksilber aus quecksilberreichen Amalgamen langsam und unter ständiger Messung des sich einstellenden Quecksilberdampfdrucks abdestillierten, konnte mit einem nach anderen Methoden kaum erreichbaren Grad an Sicherheit der Gleichgewichtszustand der Proben als gegeben angenommen werden. Die für die Strukturaufklärung der Phase Pd₂Hg₅ verwendete Probe besaß genau die der Formel entsprechende Zusammensetzung und stammte aus einem Versuch, der im Moment des Steilabfalls der Dampfdruckisotherme unterbrochen worden war.

Von den pulverförmigen oder locker gesinterten Palladium—Quecksilberlegierungen wurden *Debye—Scherrer*-Aufnahmen angefertigt. Zur Verwendung kamen Cu-K α -Strahlung und eine *Debye—Scherrer*-Kamera mit 114,6 mm Durchmesser.

Die Phase Pd₂Hg₅ kristallisiert tetragonal mit den Gitterkonstanten

$$a = 9,46_3 \quad c = 3,03_1 \quad c/a = 0,320_3.$$

Die Röntgengichte beträgt 14,87 g/cm³, in der Elementarzelle sind also zwei Formeleinheiten Pd₂Hg₅ enthalten.

Form und Größe der Elementarzelle lassen nahe Verwandtschaft zur Struktur von Mn₂Hg₅ vermuten. Ebenso wie bei Mn₂Hg₅ sind keine Interferenzen der Ordnungen (*Ok*l) mit *k* ungerade zu beobachten. Nach *de Wet*³ nehmen die Atome von Mn₂Hg₅ Punktlagen der Raumgruppe P4/m $\bar{3}$ m-D_{4h}² ein, wobei die Quecksilberatome die Lagen 2d) und 8i), die Manganatome die Lage 4h) besetzen.

Im Falle von Pd₂Hg₅ konnte befriedigende Übereinstimmung der beobachteten Intensitäten mit den für Interferenzen der Ordnungen (*hk*0) berechneten festgestellt werden, wenn die freien Parameter der Quecksilberatome in den Punktlagen 8i) zu $x = 0,040 \pm 0,005$, $y = 0,220 \pm 0,005$ und der freie Parameter der Palladiumatome in 4h) zu $x = 0,210 \pm 0,005$ angenommen werden.

Eine Analyse der Intensitäten der Beugungslinien mit $l = 2n + 1$ führt zu dem Schluß, daß im Gitter von Pd₂Hg₅ zwei Quecksilberatome nicht, wie im Fall von Mn₂Hg₅, die Lage 2c), sondern die Lage 2d) einnehmen. Diese beiden Atomlagen unterscheiden sich durch eine Translation um $c/2$.

Die Möglichkeit einer der geringer symmetrischen Raumgruppen P4b2—D_{2d}² oder P4bm—C_{4v}², die sich ebenfalls mit den beobachteten Auslöschungsgesetzen vereinbaren lassen, kann nicht mit Sicherheit aus-

³ *J. F. de Wet*, Acta crystallogr. [Kopenhagen] **14**, 733 (1961).

Tabelle 1. Pulveraufnahme von Pd_2Hg_5 , Cu-K α -Strahlung

Index	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$		Intensität	
	gef.	ber.	gef.	ber.
110	—	13,3	—	8
020	—	26,5	—	1
120	—	33,1	—	1
220	53,7	52,9	s	33
001	65,3	64,0	ss	26
130	66,1	66,2	m	67
111	77,8	77,8	m	72
230	86,5	86,1	ss	19
021	—	91,0	—	1
121	98,6	97,6	m	61
040	106,0	106,0	st	155
140	113,6	112,5	st	137
221	118,1	117,5	sst	420
330	120,4	119,2	m	75
131	—	130,8	—	0
240	—	132,4	—	7
231	152,7	150,7	m	74
340	166,2	165,5	ss	15
041	171,7	170,5	ss	10
150		172,1		
141	177,8	177,2	s	33
331	—	183,8	—	0
250	—	192,0	—	1
241	—	197,0	—	1
440	213,0	211,8	s—m	37
350	—	225,1	—	2
341	—	230,2	—	0
151	237,3	236,8	st	111
060		238,3		
160	—	244,9	—	1
251	—	256,7	—	0
002	258,6	258,1	m	66
260	—	264,8	—	1
112	271,9	271,4	s—m	1
450		271,4		
441	—	276,5	—	1
022	—	284,6	—	0
351	290,3	289,8	s	17
122		291,3		
360	298,5	297,9	s	29
061	304,6	304,0	ss	16
161	310,5	309,6	m—st	67
222		311,2		
132	325,0	324,4	s	28
261	330,3	329,5	m	41
170		331,0		
550		331,0		
451	337,4	336,2	s	38

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Index	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$		Intensität	
	gef.	ber.	gef.	ber.
460	—	344,2	—	2
270	351,4	350,8	ss	6
361	363,7	362,6	st	{ 139
042		364,2		
142	371,4	370,8	m	80
332	378,2	377,4	m	45
370	384,5	383,9	m	42
242	—	390,7	—	5
171	396,7	395,8	m—st	{ 14
551		395,8		
560	—	403,8	—	3
202	410,0	409,0	sss	16
271	—	415,6	—	7
080	—	423,7	—	0
342	424,5	423,8	sss	12
180	430,9	430,3	m	{ 45
470		430,3		
152		430,4		
232	—	443,2	—	8
371	450,0	448,8	s	{ 19
280		450,2		
252		450,3		
561	—	468,6	—	1
442	470,3	470,2	s—m	35
660	—	476,6	—	1
352	—	483,4	—	2
380	—	483,4	—	3
081	—	488,5	—	7
570	—	489,9	—	4
181	495,6	495,2	s	{ 15
471		495,2		
062		496,6		
162	—	503,3	—	1
281	—	515,0	—	2
262	—	523,2	—	0
480	—	529,6	—	0
452	531,4	529,8	s	45
661	—	541,5	—	5
190	—	542,8	—	1
381	—	548,2	—	2
571	556,1	554,8	m	{ 68
362		556,3		
290	563,4	562,7	s	{ 1
670		562,7		
003	—	580,9	—	3
172	590,3	589,4	m—st	{ 61
552		589,4		
580		589,4		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

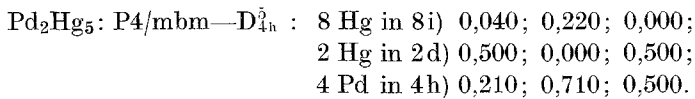
Index	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$		Intensität	
	gef.	ber.	gef.	ber.
113	595,0	594,2	ss	13
481	595,0	594,5	s	14
462	—	602,7	—	4
023	608,5	607,4	m—st	4
191		607,8		69
272		609,3		9

Tabelle 2. Interatomare Abstände

Atom	Nachbaratome	Interatomarer Abstand in Å-Einheiten
Hg	8 Hg	3,08
Hg	2 Hg	3,00
Hg	2 Hg	3,03
Hg	Hg	3,21
Hg	2 Pd	2,81
Pd	4 Hg	2,81
Pd	4 Hg	2,89
Pd	Hg	2,81

geschlossen werden, doch dürften die Abweichungen der z -Parameter von den speziellen Lagen der Raumgruppe $P4/mbm—D_{4h}^2$ in diesem Fall nur gering sein.

Der Strukturvorschlag für Pd₂Hg₅ kann also wie folgt zusammengefaßt werden:



Der Aufbau der Elementarzelle läßt die bereits von *Bittner* und *Nowotny*² vermutete Verwandtschaft mit den $H.-R.-\gamma$ -Phasen erkennen. Stapelt man drei Elementarzellen in Richtung der c -Achse übereinander, so erhält man eine annähernd kubische Riesenzelle, wie sie für $H.-R.-\gamma$ -Phasen typisch ist. Diese Riesenzelle läßt sich in 27 etwa gleich große Untereinheiten unterteilen, die im Durchschnitt 1,55 Atome enthalten.