

Die Kristallstruktur von Hf_2Hg

Von

F. Kurka und P. Ettmayer

Aus dem Institut für Chemische Technologie anorganischer Stoffe
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 6. Juli 1967)

Im System Hafnium—Quecksilber wurde im Temperaturbereich zwischen 500°C und 800°C nur eine Verbindung Hf_2Hg gefunden. Für diese Verbindung wird eine tetragonale Elementarzelle mit $a = 3,34_5 \text{ \AA}$, $c = 11,49_6 \text{ \AA}$, $c/a = 3,436$, Raumgruppe D_{4h}^{17} —I 4/mmm vom MoSi_2 -Typ vorgeschlagen.

Investigations in the system hafnium—mercury have shown the existence of only one intermetallic compound Hf_2Hg . The structure is supposed to be tetragonal of the MoSi_2 -type, $a = 3.34_5 \text{ \AA}$, $c = 11.49_6 \text{ \AA}$, $c/a = 3.436$, belonging to the space group D_{4h}^{17} —I 4/mmm.

Die bisherigen Veröffentlichungen über Kombinationen der IVa-Übergangsmetalle mit Quecksilber vermittelten die Kenntnis der Verbindungen TiHg , $\gamma\text{-Ti}_3\text{Hg}$ und $\delta\text{-Ti}_3\text{Hg}$ im System Titan—Quecksilber, und ZrHg_3 , ZrHg und Zr_3Hg im System Zirkonium—Quecksilber¹. Da Untersuchungen über das System Hafnium—Quecksilber noch ausstehen, wurden Versuche unternommen, die Phasenverhältnisse in diesem System zu klären.

Zur Herstellung der erforderlichen Hafnium—Quecksilberlegierungen wurde Hafniumpulver (Wah-Chang Corp., Albany, Oregon) zusammen mit Quecksilber in evakuierten und zugeschmolzenen Quarzampullen getempert. Nach einer Temperzeit von 500 Stdn. bei 500°C und 800°C wurden die Proben in kaltem Wasser abgeschreckt, die Ampullen geöffnet und die Reaktionsprodukte röntgenographisch untersucht (Cu-K α -Strahlung und Debye-Scherrer-Kamera mit 114,6 mm Durchmesser). Zur

¹ P. Pietrokowsky, J. Metals Trans. AIME 6, 219 (1964).

Tabelle 1. Pulverdiagramm von Hf₂Hg, Cu—K α -Strahlung

Index <i>hkl</i>	Index			10 ³ · sin ² θ		Rel. Intensitäten*		
	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	ber.	beob.	ber.	beob.	beob.**
---	0	0	2	18,0	---	2,5	---	---
---	1	0	1	57,6	---	2,7	---	---
---	0	0	4	71,9	---	0,5	---	---
101	1	0	3	93,6	94,8	1000,0	ssst	1000
110	1	1	0	106,2	107,2	418,1	ssst	370
---	1	1	2	124,2	---	1,0	---	---
002	0	0	6	161,9	162,9	112,0	m	140
---	1	0	5	165,5	---	0,7	---	---
---	1	1	4	178,2	---	0,6	---	---
200	2	0	0	212,5	213,2	146,4	m	150
---	2	0	2	230,4	---	0,4	---	---
112	1	1	6	268,1	269,1	201,0	st	230
---	2	1	1	270,1	---	0,6	---	---
---	1	0	7	273,5	---	0,3	---	---
---	2	0	4	284,4	---	0,3	---	---
---	0	0	8	287,8	---	0,1	---	---
211	2	1	3	306,0	306,4	324,1	ssst	350
202	2	0	6	374,3	374,9	117,6	m	145
---	2	1	5	378,0	---	0,4	---	---
---	1	1	8	395,0	---	0,2	---	---
103	1	0	9	417,3	417,5	100,1	m	} 190
220	2	2	0	424,9	425,4	48,8	s	
---	2	2	2	442,9	---	0,2	---	---
---	0	0	10	449,7	---	0,0	---	---
---	3	0	1	482,5	---	0,1	---	---
---	2	1	7	485,9	---	0,3	---	---
---	2	2	4	496,8	---	0,1	---	---
---	2	0	8	500,2	---	0,1	---	---
301	3	0	3	518,5	519,4	76,9	m	n. b.
310	3	1	0	531,1	531,0	75,3	m	n. b.
---	3	1	2	549,1	---	0,3	---	---
---	1	1	10	555,9	---	0,1	---	---
222	2	2	6	585,8	586,6	70,3	m	n. b.
---	3	0	5	589,5	---	0,1	---	---
---	1	0	11	596,2	---	0,1	---	---
---	3	1	4	602,1	---	0,2	---	---
213	2	1	9	628,8	629,4	137,3	st	n. b.
004	0	0	12	646,5	647,0	17,1	ss	n. b.
---	2	0	10	661,0	---	0,1	---	---
312	3	1	6	691,9	691,9	139,1	st	n. b.
---	3	2	1	693,8	---	0,3	---	---
---	3	0	7	697,2	---	0,1	---	---
---	2	2	8	711,5	---	0,1	---	---
321	3	2	3	729,7	729,5	143,8	st	n. b.
114	1	1	12	752,5	752,3	74,1	m	n. b.
---	3	2	5	801,6	---	0,3	---	---
---	2	1	11	808,3	---	0,3	---	---

Fortsetzung (Tabelle 1)

hkl	Index			$10^3 \cdot \sin^2 \theta$		Real. Intensitäten*		
	H	K	L	ber.	beob.	ber.	beob.	beob.**
—	1	0	13	811,7	—	0,2	—	—
—	3	1	8	817,6	—	0,3	—	—
303	3	0	9	840,9	840,5	90,1	m	n. b.
400	4	0	0	848,4	848,2	46,1	s	n. b.
204	2	0	12	858,6	858,2	95,5	m	n. b.
—	4	0	2	866,4	—	0,2	—	—
—	2	2	10	873,1	—	0,2	—	—
—	0	0	14	879,9	—	0,0	—	—
—	4	1	1	905,1	—	0,4	—	—
—	3	2	7	909,3	—	0,5	—	—
—	4	0	4	920,2	—	0,2	—	—
411	4	1	3	941,8	941,5	303,5	sst	n. b.
330	3	3	0	954,4	954,9	86,4	m	n. b.
—	3	3	2	972,4	—	0,4	—	—
—	3	1	10	979,2	—	1,0	—	—
—	1	1	14	985,9	—	0,6	—	—

* Rel. Intensität der (103) Linie = 1000.

** Vermessen am Zählrohrgoniometer, n. b. = nicht bestimmt.

Ermittlung der Intensitäten der Röntgeninterferenzen fand ein Zählrohr-Goniometer Verwendung.

Auf Grund dieser Untersuchungen läßt sich im System Hafnium—Quecksilber im Temperaturgebiet zwischen 500° C und 800° C lediglich eine intermetallische Verbindung Hf₂Hg nachweisen. Eine Legierung mit 67 At% Hafnium ist ein einphasiges graues Pulver. Quecksilberreichere Legierungen lassen die Gegenwart von freiem Quecksilber erkennen. Ein Produkt mit 75 At% Hafnium ist bereits deutlich zweiphasig und zeigt im Pulverdiagramm neben den Linien von Hf₂Hg bereits die von α -Hafnium. Die Existenzbreite von Hf₂Hg dürfte sehr schmal sein.

Tabelle 2. Interatomare Abstände

Atom	Nachbaratome	Abstand, Å
Hg	2 Hf	3,832
	8 Hf	3,046
Hf	1 Hg	3,832
	1 Hf	3,832
	4 Hg	3,046
	4 Hf	3,046

Tabelle 3 a. Auswahl von T_2M -Phasen mit MoSi₂-Struktur

Verbindung	a , Å	c , Å	c/a	R_T/R_M	Lit. in ²
Ti ₂ Pd	3,090	10,054	3,254	1,062	50
Ti ₂ Cu	2,944	10,786	3,664	1,144	31
Ti ₂ Ag	—	—	—	—	—
Ti ₂ Au	—	—	—	—	—
Ti ₂ Zn	3,04	10,70	3,52	1,05	49 a
Ti ₂ Cd	2,865	13,42	4,684	0,932	51
Ti ₂ Hg	—	—	—	—	—
Zr ₂ Pd	3,306	10,894	3,295	1,164	50, 53
Zr ₂ Cu	3,220	11,183	3,473	1,254	50
Zr ₂ Ag	3,246	12,004	3,698	1,109	50
Zr ₂ Au	3,28	11,6	3,536	1,111	50
Zr ₂ Zn	3,30	11,26	3,41	1,15	49 b
Zr ₂ Cd	—	—	—	—	—
Zr ₂ Hg	—	—	—	—	—
Hf ₂ Pd	3,251	11,061	3,402	1,148	50
Hf ₂ Cu	3,170	11,133	3,512	1,236	50
Hf ₂ Ag	—	—	—	—	—
Hf ₂ Au	3,231	11,606	3,592	1,096	50
Hf ₂ Zn	3,25	11,21	3,45	1,13	49 a
Hf ₂ Cd	3,27	11,88	3,63	1,008	49 b
Hf ₂ Hg	3,345	11,496	3,346	0,99	diese Arbeit

Tabelle 3 b. Auswahl von TM_2 -Phasen mit MoSi₂-Struktur

Verbindung	a , Å	c , Å	c/a	R_T/R_M	Lit. in ²
TiAu ₂	3,419	8,644	2,490	1,014	52
ZrAu ₂	3,544	8,732	2,464	1,111	22
HfAu ₂	3,527	8,663	2,456	1,096	8, 22
TiPd ₂	—	—	—	—	—
ZrPd ₂	3,426	8,644	2,523	1,164	49 c, 20
HfPd ₂	3,399	8,658	2,547	1,148	49 c, 22

Strich bedeutet, daß es bisher noch nicht gelang, eine solche Verbindung nachzuweisen.

Pulveraufnahmen der Verbindung Hf₂Hg lassen sich tetragonal raumzentriert indizieren. Die Gitterparameter wurden zu $a = 3,345$ Å, $c = 3,832$ Å, $c/a = 1,146$ bestimmt. Bei einer experimentell ermittelten Dichte von 14,2 g/cm³ finden in dieser Zelle aber nur 0,65 Moleküle Hf₂Hg Platz. In Analogie zu den Verbindungen Hf₂Zn und Hf₂Cd (Tab. 3 a) wird angenommen, daß auch der Verbindung Hf₂Hg die MoSi₂-Struktur zukommt, die sich aus der ermittelten Unterzelle durch eine Verdreifachung der c -Achse ergibt. Da Hafnium und Quecksilber sehr ähnliche Streufak-

toren besitzen, lassen sich in diesem Fall die Überstrukturlinien jedoch nicht beobachten. Die Indices (hkl) in Tab. 1 gelten für die tetragonale Unterzelle, die Elementarzelle von Hf₂Hg ist mit (HKL) ($H = h$, $K = k$, $L = 3l$) indiziert.

Obwohl mit röntgenographischen Methoden allein die wahre Größe der Elementarzelle und die genaue Verteilung der Atome in ihr nicht eindeutig festlegbar sind, macht die Existenz einer großen Anzahl von T_2M -Verbindungen mit MoSi₂-Struktur — T (Transition metal) ist ein Metall der Titangruppe oder ein Lanthanidenelement, M (Metametal) ein Vertreter der Kupfergruppe, Zinkgruppe oder Palladium² (Tab. 3 a) — diesen Strukturvorschlag wahrscheinlich.

Die Elementarzelle von Hf₂Hg enthält somit 2 Atome Quecksilber und 4 Atome Hafnium. Als Gitterparameter werden folgende angenommen: $a = 3,345$ Å, $c = 11,496$ Å, $c/a = 3,346$. Die Atomanordnung läßt sich durch die tetragonale Raumgruppe D_{4h}^{17} — I 4/mmm beschreiben. Der freie Parameter in der Punktlage 4e wird zu $z = 0,333$ angenommen und ergibt befriedigende Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Intensitäten. Eine geordnete Verteilung der Metallatome ist wahrscheinlich, läßt sich aber aus oben aufgeführten Gründen auf rein röntgenographischen Weg nicht beweisen.

Tab. 3 a zeigt die Verwandtschaft von T_2M -Verbindungen mit MoSi₂-Struktur, wobei interessant ist, daß diese Verbindungen ein Achsenverhältnis c/a zwischen 3,25 und 3,70 aufweisen. (Die Verbindung Ti₂Cd sprengt diesen Rahmen etwas.) Bei diesem Achsenverhältnis ist das Zentralatom in Position ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) von 8 äquidistanten M -Atomen umgeben, während die M -Atome in Position ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \pm z$; $z = 1/3$) um 25—30% weiter vom Zentralatom entfernt sind. Vgl. auch Tab. 2.

Bemerkenswert ist, daß eine Reihe von Verbindungen TM_2 (Tab. 3 a) einer zweiten Gruppe von Phasen mit MoSi₂-Struktur mit einem Achsenverhältnis von 2,29 bis 2,60 angehört, wo das Zentralatom von 10 äquidistanten M -Atomen umgeben ist.

Herrn Prof. Dr. R. Kieffer danken wir für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Die Strukturberechnung erfolgte mit Hilfe eines Programms für die elektronische Rechenmaschine IBM 7040, das uns in dankenswerter Weise von W. Jeitschko und E. Parthé zur Verfügung gestellt worden war. Dem Institut für Numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien danken wir für die Durchführung der Rechenarbeit.

² M. V. Nevitt, in: Intermetallic Compounds, Edit. J. H. Westbrook, Wiley & Sons, New York 1967.