

DIPLOMARBEIT

Herstellung und Strukturuntersuchung von  
Seltener-Erdmetall-Manganlegierungen

Ausgeführt am Institut für Angewandte Physik  
Technische Hochschule Wien

Wien, im Juli 1964

Alois Schweizer

193/58

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung -----	1
1. Die Herstellung von Dy(Ho,Er)-Mn Legierungen nach dem Amalgamverfahren und ihre Strukturen -----	2
1.1 Prinzip -----	2
1.2 Versuchsmethodik -----	3
1.21 Anlage -----	3
1.22 Herstellung der Mehrmetallamalgame -----	7
1.23 Destillation des Quecksilbers -----	8
1.3 Anwendung des Amalgamverfahrens -----	9
1.31 Literaturstand -----	9
1.32 Identifizierung der Reaktionsprodukte ----	10
1.33 Verbindungen des Systems Dy-Mn -----	22
1.34 Verbindungen des Systems Ho-Mn -----	24
1.35 Verbindungen des Systems Er-Mn -----	27
1.36 Herstellung der SE(Gd,Dy,Sm)Mn <sub>12</sub> Verbg.---	30
2. Phasenhomogenität und Gleichgewichtseinstellung der Legierungspulver -----	32
2.1 Röntgenographische Phasennachweisbarkeit ----	32
2.2 Phasenhomogenität bei Vergrößerung der Probenmengen -----	33
2.3 Herstellung und Analyse einer phasenreinen GdMn <sub>2</sub> -Verbindung -----	34
3. Zusammenfassung -----	38
4. Literaturverzeichnis -----	39

## BEZUGSWEISUNG

Diese Arbeit stellt die Fortführung der Herstellung von Legierungen zwischen Seltenen Erdmetallen und Mangan mit Hilfe des Amalgamverfahrens dar. D. M a c h (1) und E. Schreiber (2) haben als Prototyp für alle Seltenen Erdmetall(SE)-Mangan(Mn)-Legierungen das Yttrium-Mangansystem untersucht. Sie stellten systematische Untersuchungen über die optimale Wärmebehandlung sowie den Bildungsmechanismus der Verbindungen  $Y Mn_2$ ,  $Y Mn_5$  und  $Y Mn_{12}$  an. Es zeigte sich, daß eine Verbindungsbildung zwischen Y und Mn sofort nach dem thermischen Zerfall der thermisch stabilsten Yttrium-Quecksilber(Y-Hg)Verbindung eintritt. Weiters wurden die Systeme Gadolinium-Mangan und Samarium-Mangan untersucht.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, das Amalgamverfahren auch auf die Systeme Dysprosium-Mn, Holmium-Mn und Erbium-Mn anzuwenden.

Bei den bisherigen Untersuchungen wurden Probenmengen in der Größenordnung von 0,1g hergestellt. Für differentialthermoanalytische und magnetische Messungen werden jedoch 2-10g Probensubstanz benötigt. Die bestehende Destillationsapparatur war deshalb für die Herstellung größerer Probenmengen entsprechend abzuändern und die Homogenität der erhaltenen Legierungen zu untersuchen.

## 1. Die Herstellung der Dy(Ho,Er)-Mn Legierungen nach dem Amalgamverfahren und ihre Strukturen

### 1.1 Prinzip :

Das von F. L i h l und Mitarbeitern (3)(4)(5) entwickelte Amalgamverfahren ist eine Methode zur Gewinnung von quecksilberfreien Legierungspulvern durch Abdestillation des Quecksilbers aus Mehrmetallamalgamen.

Unter Amalgam versteht man allgemein eine Legierung des Quecksilbers, die je nach Eigenschaft und Konzentration des Partnermetalls bei Raumtemperatur flüssig, fest oder teigig sein kann. Die einzelnen Metalle weisen in Quecksilber (Hg) unterschiedliche Löslichkeit auf und in vielen Fällen existieren metallische Verbindungen mit Hg.

Mehrmetallamalgame entstehen entweder durch Mischen von mehreren binären Amalgamen (= Legierungen eines einzelnen Metalles mit Hg) oder durch gleichzeitige elektrolytische Abscheidung von mehreren Metallen an Hg.

Wird ein Mehrmetallamalgam einem ~~zinnem~~ Destillationsprozeß unterworfen, so bilden sich, je nach Aufbau des Amalgams, quecksilberfreie Legierungen durch thermische Dissoziation der Hg-Verbindungen oder durch Abdestillation des Hg, in welchem die Legierungen suspendiert sind.

Da die SE sehr reaktionsfreudig sind, hat sich das Amalgamverfahren für die Herstellung von SE-Mn Legierungen als vorteilhaft erwiesen. Bei normalen Schmelzverfahren sind bei SE-Tiegelreaktionen kaum zu vermeiden und der hohe Schmelzpunktsunterschied zwischen SE und Mn bringt eine weitere Schwierigkeit. Bei pulvermetallurgischer Legierungsherstellung stellt sowohl die Pulverherstellung der SE als auch die homogene Durchmischung der Legierungspartner ein kaum zu lösendes Problem dar. Deshalb kommt auch diese Methode kaum in Frage.

Das Amalgamverfahren ermöglicht es, durch gleichzeitiges Lösen beider Legierungspartner (Mn+SE) in Hg und durch thermische Dissoziation der dabei entstehenden Hg-Verbindungen zu homogenen Legierungen zu gelangen.

Die thermisch stabilste Mn-Hg Verbindung  $MnHg$  zerfällt bei  $265^{\circ}C$  (760 Torr) nach F. L i h l (4) in  $\alpha$ -Mn und Hg, die thermisch stabilste SE-Hg Verbindung, z.B.  $GdHg$  bei  $620^{\circ}C$  (760 Torr) nach W. L u g s c h e i d e r (6) in SE und Hg. Die letztgenannte Zerfallstemperatur liegt also weit oberhalb des Destillationspunktes von Hg ( $357^{\circ}C$  bei 760 Torr).

Hg dient beim vorliegenden Verfahren als Hilfskomponente eines Sinterprozesses, der nach dem Zerfall der thermisch stabilsten Hg-Verbindung des Mehrmetallamalgams einsetzt.

## 1.2 Versuchsmethodik

Die Methodik ergab sich aus der Forderung, Mehrmetallamalgame herzustellen und aus diesen durch Abpressen der flüssigen Phase und Abdestillation des Quecksilbers, quecksilberfreie Legierungen zu gewinnen.

### 1.2.1 Anlage

Die Destillationsanlage, die es sowohl gestattet soll, Hg in Vakuum bzw. Schutzgas abzudestillieren, als auch über längere Zeiten Temperversuche durchzuführen, hat demnach folgenden Aufbau:

- a) Ofen mit entsprechendem Ofeneinsatz
- b) Schutzgasreinigungsanlage
- c) Fallbügelregler zur Temperatursteuerung
- d) Vakuumrotationspumpe und Kühlfalle.

Abb. 1 zeigt die gesamte Anlage mit Ausnahme der Vakuumpumpe und der Kühlfalle. Diese Anlage ähnelt der von E. S c h r e i b e r (2) entwickelten. Sie ist für das Arbeiten mit Probenmengen von 0,5g geeignet und sollte für die Herstellung von Probenmengen bis zu 10g ausgebaut werden. Dafür waren vorerst größere Tantaltiegel als Probenbehälter notwendig. Abb. 2 zeigt Tantaltiegel für 0,5g bzw. 10g Probensubstanz.

Durch den größeren Durchmesser der Tantaltiegel für 10g bedingt, mußte eine vergrößerte Ausführung des Ofeneinsatzes gebaut werden.

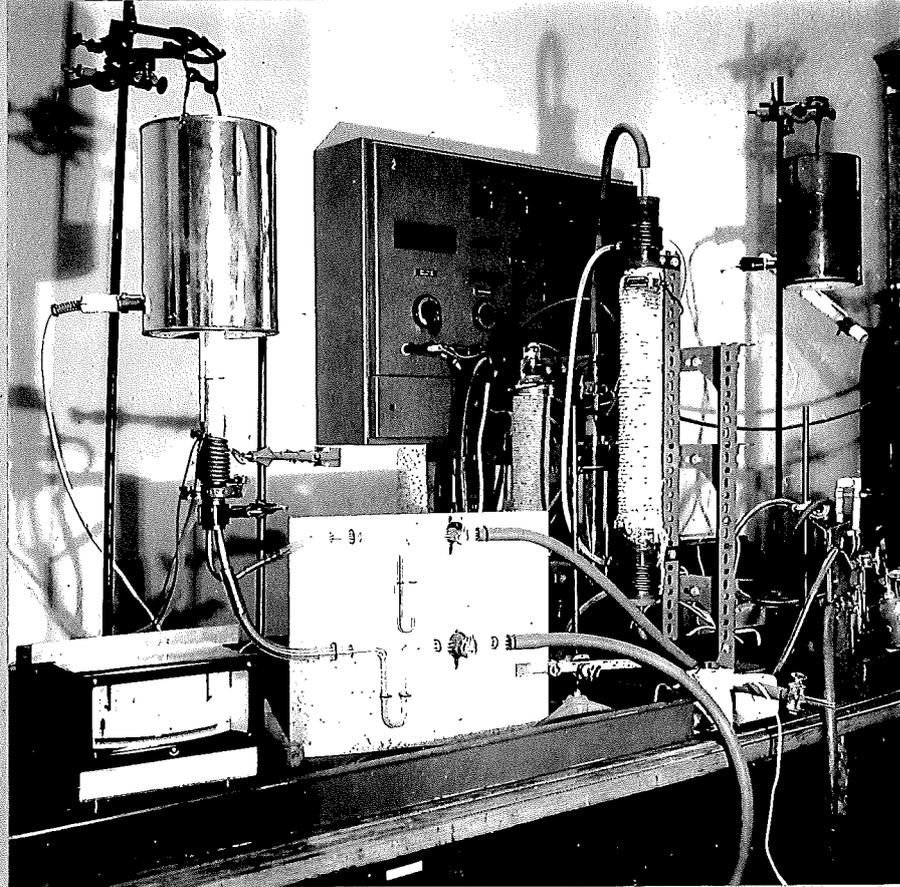


Abb.1  
Gesamtansicht der Destillationsanlage

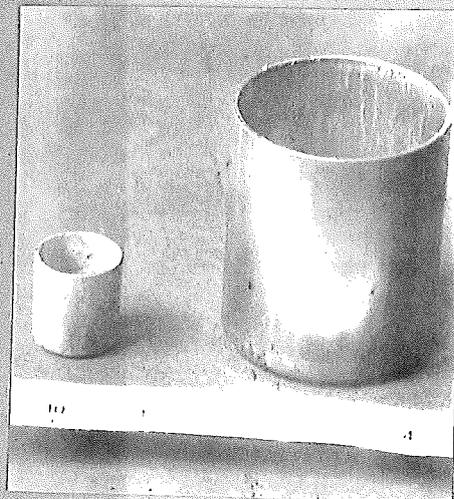


Abb.2  
Tantaltiegel

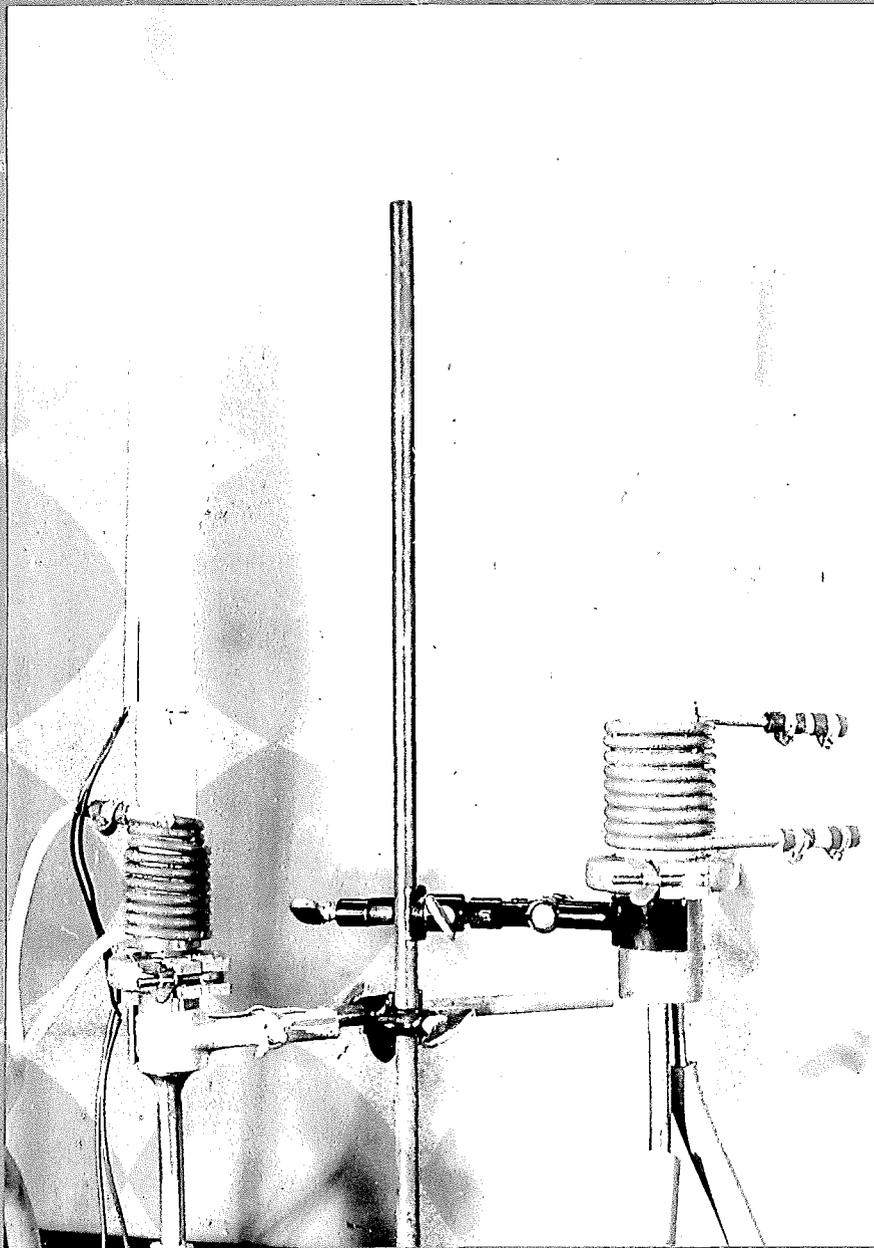


Abb. 3

Kleiner und großer Ofeneinsatz

Der Oberteil des Einsatzes besteht aus einer Pythagoras-  
eprouvette (bzw. Quarzglaseprouvette für Abschreckversuche),  
die in einen Stahlflansch mit Picein vakuumdicht einge-  
schmolzen ist, und aus einem Flansch als Unterteil, in dem  
die Vakuum- und Schutzgasanschlüsse angebracht sind. Ober-  
und Unterteil sind mit einer Leybold - Klammer verbunden  
und mit einem O-Ring abgedichtet.

Um das Picein vor zu starker Erwärmung zu schützen und die Kondensation des Quecksilbers zu fördern, wird der Stahlflansch des Oberteiles wassergekühlt. Abb. 3 zeigt die beiden Ausführungen des Ofeneinsatzes.

Die Dimensionen der Eprouvetten sind:

35 cm Länge, 2,5 cm Außendurchmesser

37 cm -"-, 3,5 cm -" -"

Im Bild 3 links ist noch das auf der Eprouvette angebrachte Thermoelement zu sehen, das zur Temperatursteuerung dient.

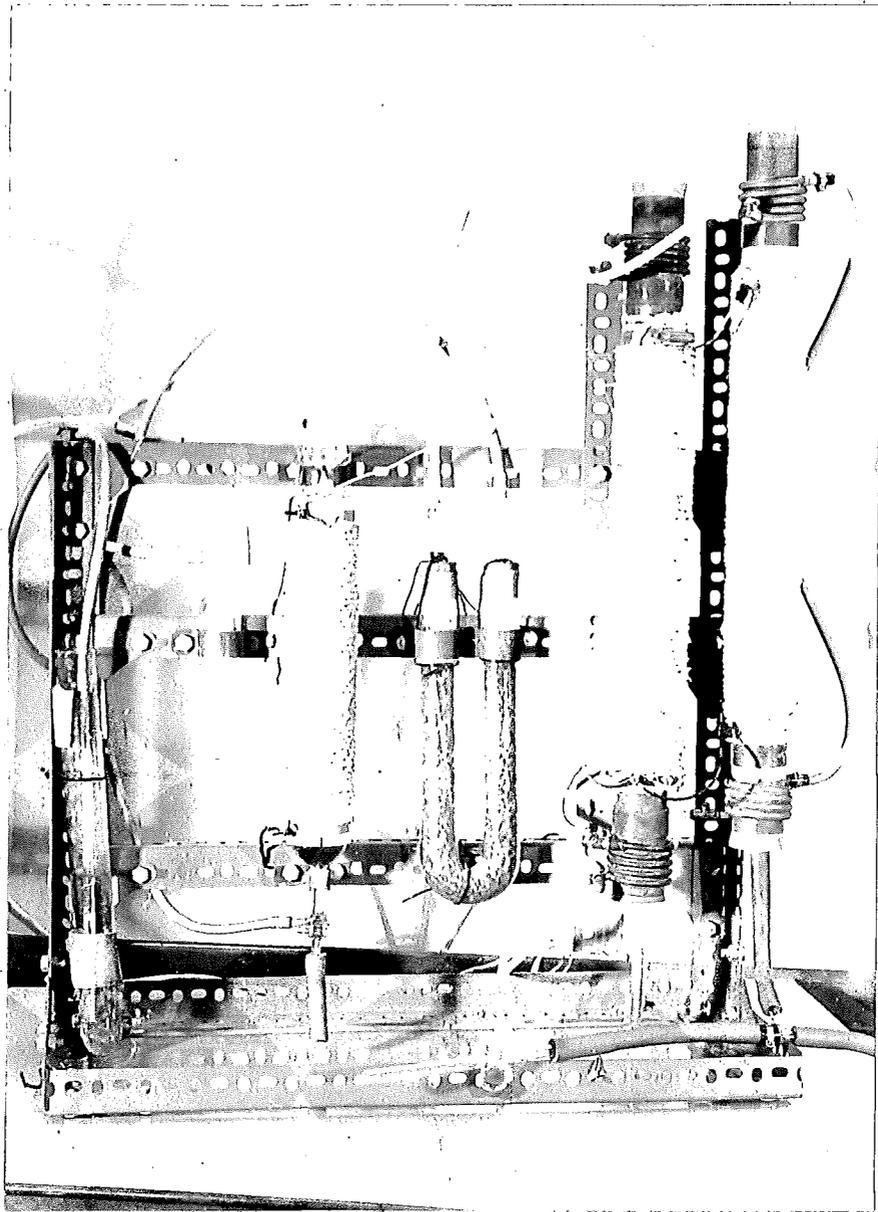


Abb. 4

Gasreinigung

Die Gasreinigung war nach Angaben von H.R.K i r c h m a y r (7) gebaut worden. In der Folge zeigte es sich, daß der Reinheitsgrad des Argons von Flasche zu Flasche sehr starken Schwankungen unterlag. Die bestehende Gasreinigung konnte vor allem die Stickstoffverunreinigungen des Argons nicht genügend entfernen. Sie wurde deshalb um einen zweiten Magnesiumofen (in Abb. 4 rechts) erweitert.

### 1.22 Herstellung der Mehrmetall-Amalgame

Die Herstellung erfolgte in der gleichen Weise, wie sie bei E. S c h r e i b e r (2) beschrieben ist.

Es wurden 1 Gewichtsteil SE+Mn im stöchiometrischen Verhältnis der Verbindung eingewogen, mit 99 Gewichtsteilen Hg unter Schutzgas (Argon) in einer Supremaxeprouvette eingeschmolzen und bei 450°C 20 Std. geschüttelt. Dabei erfolgt die Amalgamierung. Abb. 5 zeigt 2 Supremaxampullen nach dem Amalgamieren.

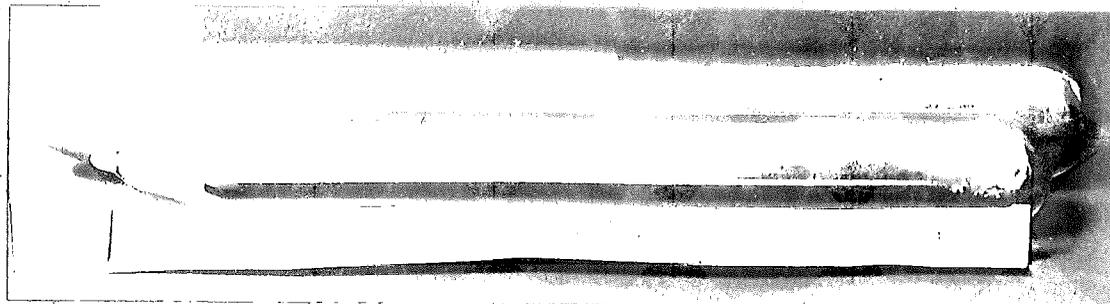


Abb. 5

#### Amalgamampullen

Das Öffnen der Ampullen und Abpressen des überschüssigen Quecksilbers in einer Glasfritte wurde in einer Box unter Kohlensäureatmosphäre durchgeführt.

Zur Konservierung von Amalgamen bewährte sich deren Aufbewahrung in flüssiger Luft sehr gut.

### 1.23 Destillation des Quecksilbers

Die nach 1.22 behandelten Amalgame wurden in einem Tantaltiegel in den Ofeneinsatz eingebracht und in einem Strom gereinigten Argons (10 mm Hg) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von ca.  $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  erwärmt.

Der Argonstrom begünstigt wegen seines geringen Druckes die Destillation des Quecksilbers, verhindert die Bildung eines Staudruckes oberhalb des Tiegels und stellt bei genügender Reinheit eine gute Schutzgasatmosphäre dar.

Es hat sich für die Abdestillation des Hg als vorteilhaft erwiesen, bei ca.  $300^{\circ}\text{C}$  die Temperatur etwa eine halbe Stunde konstant zu halten.

Die Endtemperatur der Destillation und die darauffolgende Temperzeit sind bei den einzelnen Versuchen in Kapitel 1.3 angegeben, da sie konzentrationsabhängig sind.

Dy-Mn Amalgam zeigte einen starken Siedeverzug und Volumsvergrößerung beim Destillieren. Diese Versuche mußten deshalb mit geschlossenem Tiegel und verminderter Erwärmungsgeschwindigkeit durchgeführt werden ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

Die SE-Mn Verbindungen fallen nach beendeter Destillation in Form von Sintertabletten porös metallischer Konsistenz an, wie sie Abb. 6 zeigt.



Abb. 6  
Sintertabletten

### 1.3 Anwendung des Amalgamverfahrens

#### 1.31 Literaturstand

Eine zusammenfassende Darstellung der  $SE-Mn_2$  und der  $SE-Mn_5$  Verbindungen findet sich bei K.A.G s c h n e i n e r (8). Bei den Verbindungen  $DyMn_2$  und  $DyMn_5$  beruft sich der genannte Autor auf eine private Mitteilung von W.E.W a l l a c e (9).

$SE-Mn_2$	a (Å)	$SE-Mn_5$	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$DyMn_2$	7,58	$DyMn_5$	7,18	4,40	3,11
$HoMn_2$	7,50	$HoMn_5$	7,10	4,36	3,09
$ErMn_2$	7,07				

kubisch,  $C 15, MgCu_2$ -Typ

orthorhombisch,  $GdMn_5$ -Typ

Eine Angabe über  $ErMn_5$  konnte nicht gefunden werden. Die genannten Verbindungen sind durchwegs über Schmelzverfahren hergestellt.

N.C.B a e n z i n g e r und J.L.M o r i a r t y (10) geben  $DyMn_2$  ebenfalls als im kubischen  $MgCu_2$ -Typ kristallisierend an, mit einer Gitterkonstante  $a = 7,5731 \text{ \AA}$ . Sie stellten die Verbindung durch Lichtbogenschmelzen in einer Argonatmosphäre her. Die Homogenität wurde durch wiederholtes Zerkleinern und abermaliges Schmelzen erreicht.

J.H.W e r n i c k und S.E.H a s k o (11)(12) erschmolzen in einem Induktionsofen  $ErMn_2$  und geben dafür eine hexagonale  $MgZn_2$ -Struktur an. Nach Abschrecken von  $1140^\circ C$  und viertägigem Tempern bei  $500^\circ C$  schlossen sie, daß diese Struktur die einzig stabile unter  $1140^\circ C$  sei. Dem widerspricht die Veröffentlichung von W.E.W a l l a c e (9), die für  $ErMn_2$  eine kubische Struktur angibt.

C.E.L u n d i n (13) vermutet wie N.C.B a e n z i n g e r und J.L.M o r i a r t y (10), daß die Verbindungen  $GdMn_{12}$  und  $DyMn_{12}$  existieren. Soweit bekannt, wurden sie jedoch bisher noch nicht hergestellt.

### 1.32 Identifizierung der Reaktionsprodukte

Zur Strukturanalyse von leicht zersetzlichen Substanzen, wie es die SE-Mn Verbindungen sind, ist das Debye-Scherrer-Verfahren besser geeignet als das Goniometerverfahren, weil die Probensubstanz, in einem Glasröhrchen eingeschmolzen, gut geschützt ist und außerdem nur sehr geringe Probenmengen notwendig sind. Deshalb wurde diese Methode zur Identifizierung der Reaktionsprodukte gewählt.

Aufnahmebedingungen:

Siemens Kristalloflex-Röntgenanlage

Siemens Debye-Scherrer Kamera (Durchmesser 57,29 mm)

Cr-K $\alpha$ -Strahlung, Vanadium-Filter, 20kV-24mA,

Film Gevaert Strukturix D 10, Belichtungsdauer 75min,

Zimmertemperatur.

Alle in dieser Arbeit angeführten Debye-Scherrer Aufnahmen sind unter den gleichen Bedingungen aufgenommen und die Abbildungen sind Positive im Maßstab 1:1.

Die Winkelbestimmung erfolgte nach der asymmetrischen Methode nach Straumanis, zur Indizierung wurden Kurventafeln nach Schwarz und Summa benutzt.

Zur quantitativen Analyse der Reaktionsprodukte stand eine Philips-Fluoreszenzanlage zur Verfügung. Die Aufnahmebedingungen sind im Kapitel 2.3 angeführt.

Zur Identifizierung der Debye-Scherrer Aufnahmen der Reaktionsprodukte erwies es sich als notwendig, zu Vergleichszwecken Aufnahmen der Legierungskomponenten (Dy, Ho, Er,  $\alpha$ Mn,  $\beta$ Mn) und der beim Destillationsprozeß möglicherweise auftretenden Verunreinigungen (SE-Nitride und SE-Oxyde) herzustellen.

Im folgenden ist eine Zusammenstellung dieser Vergleichsaufnahmen, ihrer Indizes und Reflexionswinkel gegeben. Die Gitterkonstanten sind in diesem Zusammenhang nicht wesentlich und wurden deshalb nicht genau bestimmt.

$\alpha$  - M a n g a n

Herstellung: über Mn-Amalgam durch Schwelen bei 600°C(4Std.)

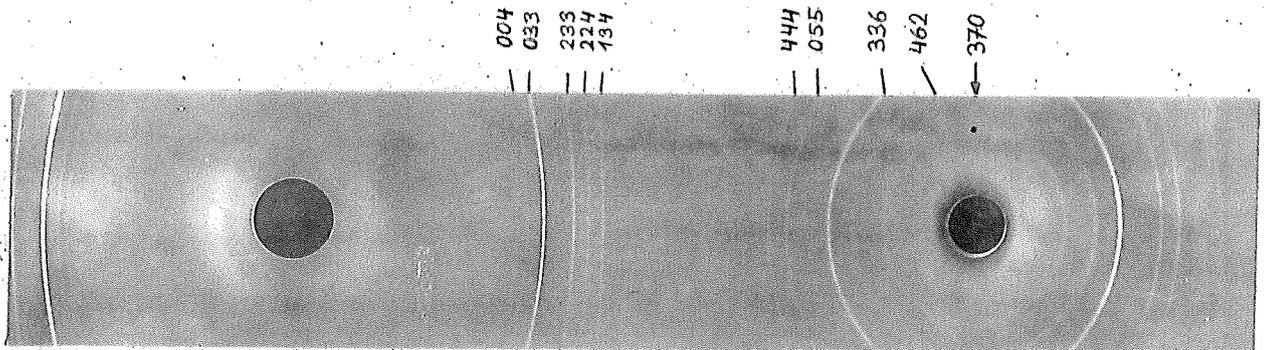


Abb.7

$\alpha$  -Mangan

kubisch, A 12 Typ,  $a = 8,894 \text{ kXE} = 8,912 \text{ \AA}$  nach (14)

Auswertung:

$\vartheta$ (°)	h k l	Intensität
30,98	0 0 4	ss
33,00	0 3 3	sst
37,12	2 3 3	st
39,05	2 2 4	st
40,96	1 3 4	st
58,61	2 6 2	s
63,13	4 4 4	st
65,45	0 5 5	st
70,85	3 3 6	sst
74,17	4 6 2	st
78,28	3 7 0	st

$a = 8,88 \text{ \AA}$

β - M a n g a n

Herstellung: α - Mangan wandelt sich bei 678°C in β -Mangan um. Das Problem der Reindarstellung von β - Mn besteht darin, genügend schnell bei der Abkühlung über die Umwandlungstemperatur zu kommen und dadurch den β -Mn Zustand "einzufrieren". Zu diesem Zweck wurde Mn-Amalgam in einer Quarz-gläseprovette destilliert und bei 900°C mit Wasser abgeschreckt.

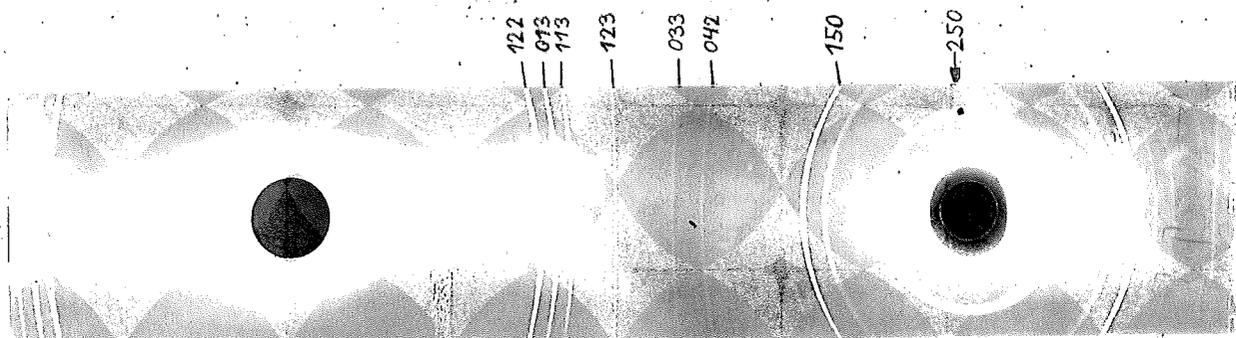


Abb. 8

β - Mn

kubisch, A13 Typ,  $a = 6,305 \text{ kXE} = 6,318 \text{ \AA}^{\circ}$  nach (14)

Auswertung:

$\vartheta$ (°)	h k l	Intensität
14,65	0 1 1	ss
23,72	0 1 2	ss
32,81	1 2 2	sst
34,81	0 1 3	st
36,84	1 1 3	st
42,64	1 2 3	s
50,24	0 3 3	s
54,30	0 4 2	s
68,28	1 5 0	sst
78,15	2 5 0	sst

$a \approx 6,35 \text{ \AA}$

Die nicht indizierten Linien sind α -Mn Linien

D y s p r o s i u m

Herstellung: das Reinmetall wurde gefeilt und zur Beseitigung von Wärmespannungen in Vakuum 2 Std. getempert (400°C).

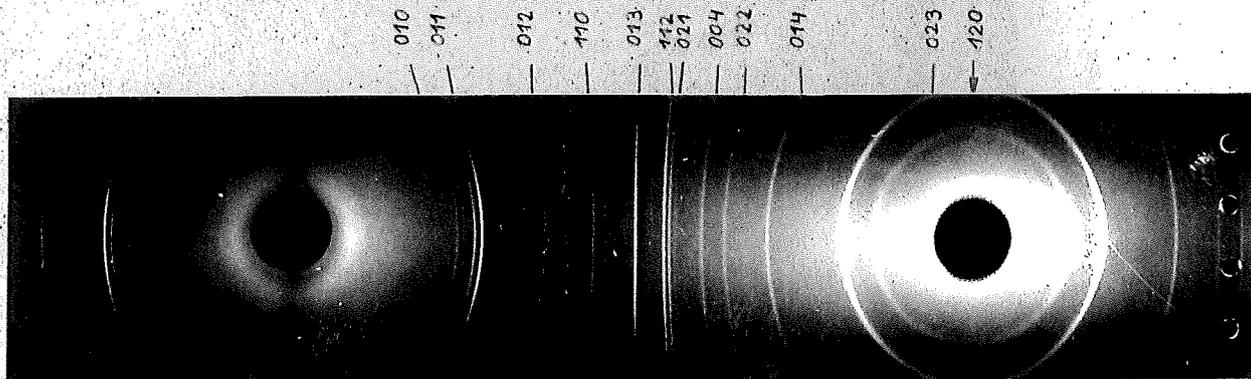


Abb. 9

Dy

hexagonal,  $a = 3,5903 \pm 1 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,6475 \pm 2 \text{ \AA}$ , A 3, Mg-Typ, nach (8)

Auswertung:

$\vartheta$ (°)	h k l	Intensität
21,49	0 1 0	s
24,77	0 1 1	sst
33,23	0 1 2	st
39,45	1 1 0	st
45,35	0 1 3	sst
48,87	1 1 2	sst
49,57	0 2 1	sst
53,90	0 0 4	s
55,96	0 2 2	st
62,68	0 1 4	st
72,42	0 2 3	sst
76,94	1 2 0	st

$a \doteq 3,60 \text{ \AA}$ ,  $c \doteq 5,60 \text{ \AA}$

H o l m i u m

Herstellung: wie Dysprosium

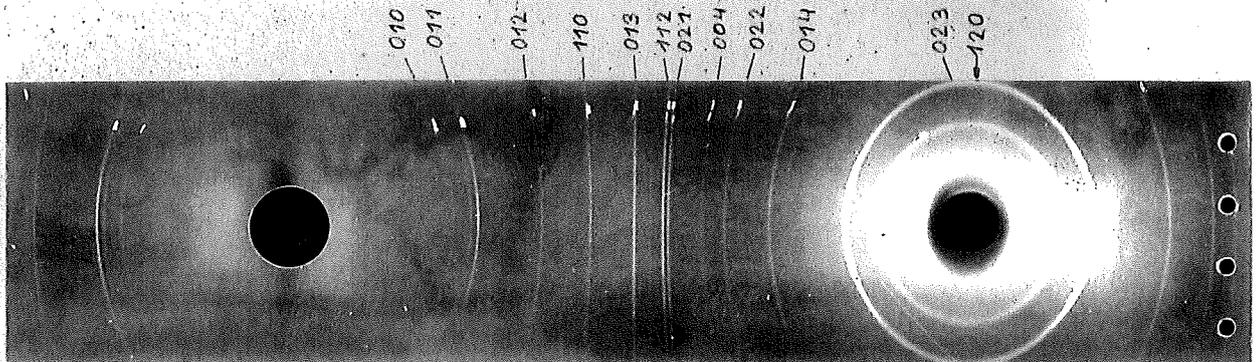


Abb.10  
Ho

hexagonal, A 3, Mg-Typ,  $a = 3,5773 \pm 1 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,6158 \pm 2 \text{ \AA}$ , nach (8)

Auswertung:

$\vartheta$ (°)	h k l	Intensität
21,55	0 1 0	s
24,77	0 1 1	sst
33,35	0 1 2	st
39,73	1 1 0	st
45,48	0 1 3	sst
49,33	1 1 2	sst
50,04	0 2 1	sst
54,72	0 0 4	s
57,83	0 2 2	st
63,55	0 1 4	st
73,49	0 2 3	sst
77,81	1 2 0	st

$\underline{a \approx 3,59 \text{ \AA}, c \approx 5,60 \text{ \AA}}$

E r b i u m

Herstellung: wie Dysprosium

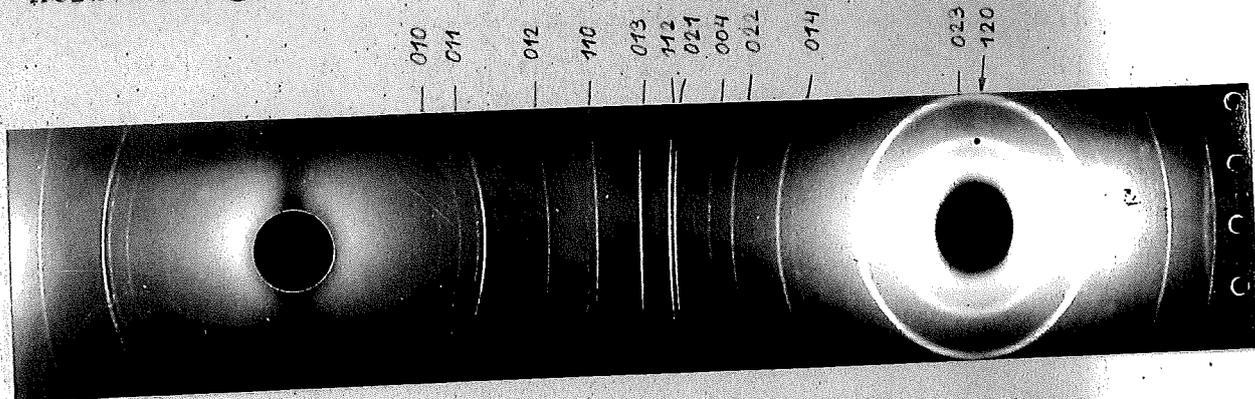


Abb. 11

Er

hexagonal, A 3, Mg-Typ,  $a = 3,5588 \pm 3 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,5874 \pm 3 \text{ \AA}$ , nach (8)

Auswertung:

$\varrho$ (°)	h k l	Intensität
21,64	0 1 0	s
25,08	0 1 1	sst
33,49	0 1 2	st
39,99	1 1 0	st
45,76	0 1 3	sst
49,52	1 1 2	sst
50,34	0 2 1	sst
54,94	0 0 4	s
58,04	0 2 2	st
64,10	0 1 4	st
74,44	0 2 3	sst
78,01	1 2 0	st

$a \doteq 3,57 \text{ \AA}$ ,  $c \doteq 5,60 \text{ \AA}$

D y s p r o s i u m n i t r i d

Herstellung: Dy-Amalgam wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 900°C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

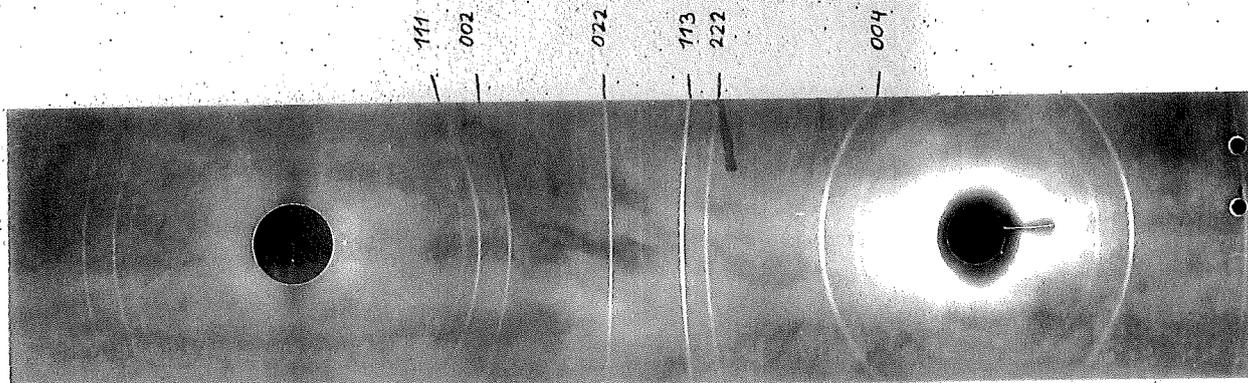


Abb.12

DyN

kubisch, B 1, NaCl -Typ,  $a = 4,905 \text{ \AA}$ , nach (8)

Auswertung:

$\vartheta$ (°)	h k l	Intensität
23,76	1 1 1	st
27,81	0 0 2	st
41,22	0 2 2	st
50,84	1 1 3	sst
54,06	2 2 2	st
69,30	0 0 4	sst

$a = 4,90 \text{ \AA}$

H o l m i u m n i t r i d

Herstellung: wie Dysprosiumnitrid

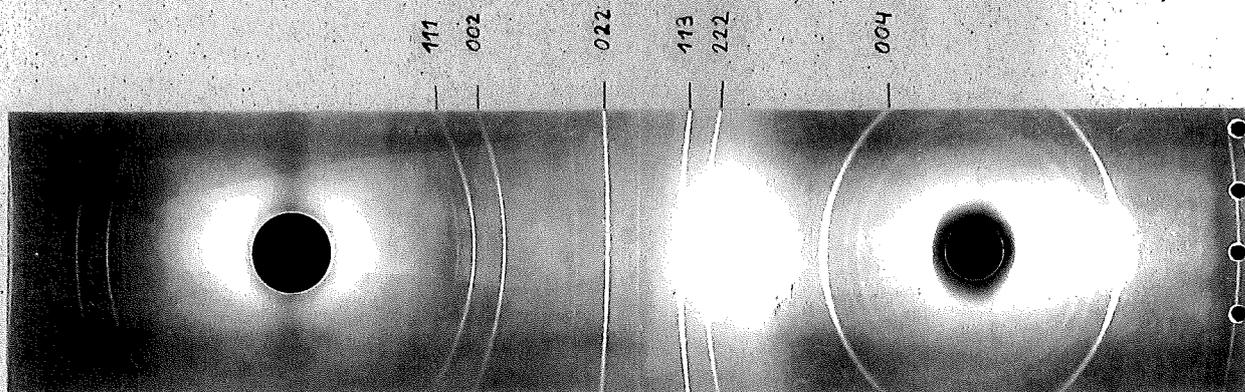


Abb. 13

HoN

kubisch, B 1, NaCl - Typ,  $a = 4,874 \text{ \AA}$ , nach (8).

Auswertung:

$\vartheta$ (°)	h k l	Intensität
23,92	1 1 1	st
28,07	0 0 2	st
41,75	0 2 2	st
51,36	1 1 3	sst
54,74	2 2 2	st
70,32	0 0 4	sst

$a \doteq 4,86 \text{ \AA}$

E r b i u m n i t r i d

Herstellung: wie Dysprosiumnitrid

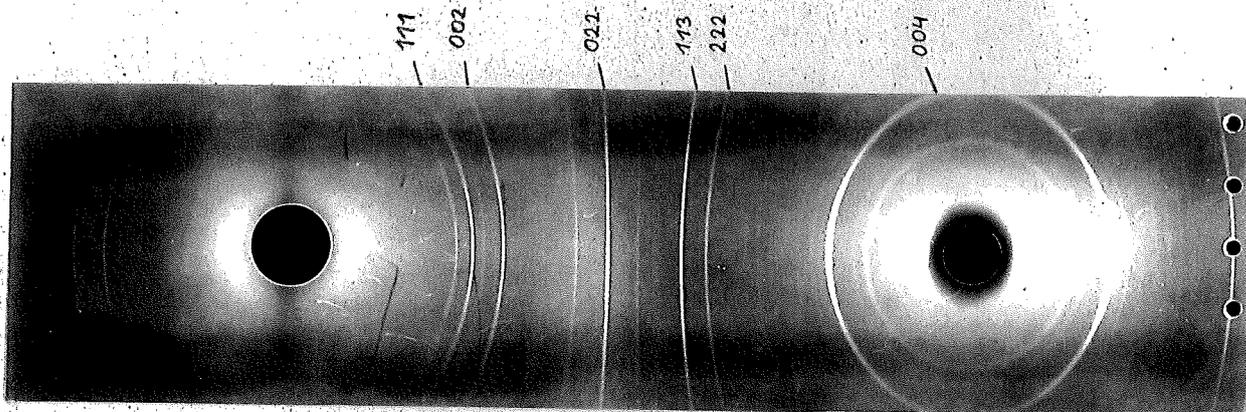


Abb.14

ErN

kubisch, B 1, NaCl - Typ,  $a = 4,839 \text{ \AA}$ , nach (8)

Auswertung:

$\vartheta$ (°)	h k l	Intensität
24,00	1 1 1	st
28,14	0 0 2	st
41,90	0 2 2	st
51,72	1 1 3	sst
55,08	2 2 2	st
71,26	0 0 4	sst

$a \doteq 4,83 \text{ \AA}$

D y s p r o s i u m o x y d

Herstellung: die SE-Oxyde wurden nach folgendem Verfahren hergestellt: etwa 0,1g SE-Pulver wird in 1 ml  $\text{HNO}_3$  unter Erwärmen gelöst. Man verdünnt mit 50 ml dest. Wasser und gibt  $\text{NH}_3$  bis zu einem pH-Wert = 6 dazu. Aus der heißen Lösung wird mit wäßrigem Ammonoxalat (5g) unter Aufkochen das SE-Oxyd ausgefällt. Man versetzt mit Ammonoxalat, bis keine Fällung mehr eintritt. Darauf wird heiß filtriert durch ein Blaubandfilterpapier, das nach einer Waschung mit  $\text{NH}_3$ -haltigem Wasser in einem Tiegel verascht wird.

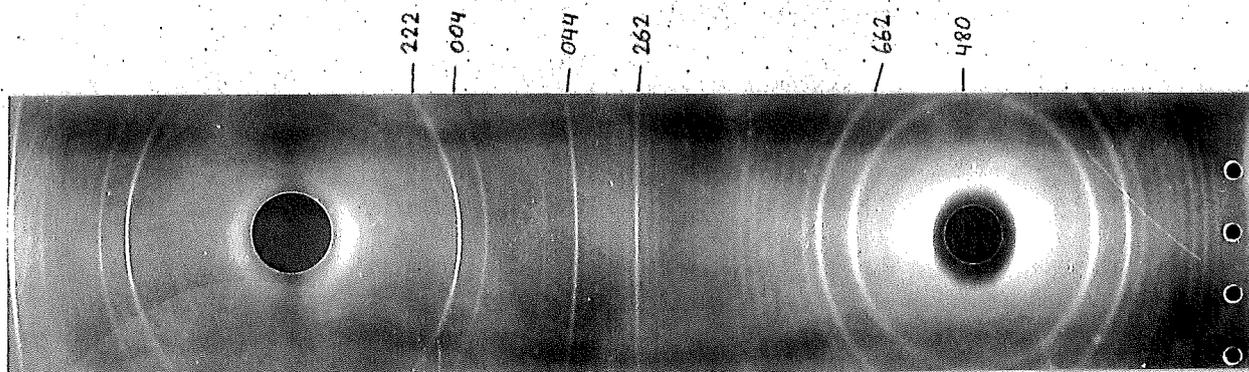
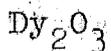


Abb.15



kubisch,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Typ,  $a = 10,668_{\pm 3} \text{ \AA}$ , nach (8)

Auswertung:

$\lambda$ (°)	h k l	Intensität
21,78	2 2 2	st
25,33	0 0 4	m
26,98	0 3 3	ss
30,04	2 3 3	ss
33,08	1 5 0	s
37,16	0 4 4	st
41,27	2 5 3	s
44,10	1 5 4	s
45,22	2 6 2	st
46,43	1 6 3	s
47,90	4 4 4	s
69,28	6 6 2	st
73,68	4 8 0	st

$a = 10,65 \text{ \AA}$

H o l m i u m o x y d

Herstellung: wie Dysprosiumoxyd

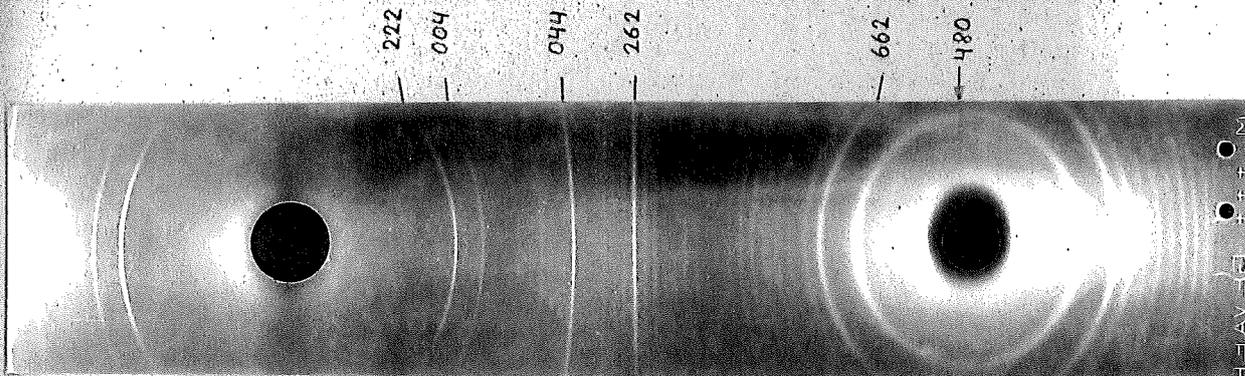
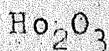


Abb. 16



kubisch,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  - Typ,  $a = 10,607 \pm 5 \text{ \AA}$ , nach (8).

Auswertung:

$\vartheta$ (°)	h k l	Intensität
21,79	2 2 2	st
25,40	0 0 4	m
27,04	0 3 3	ss
30,19	2 3 3	ss
33,32	1 5 0	s
37,57	0 4 4	st
41,63	2 5 3	s
44,36	1 5 4	s
45,67	2 6 2	st
46,99	1 6 3	s
48,41	4 4 4	e
70,32	6 6 2	st
74,95	4 8 0	st

$a = 10,60 \text{ \AA}$

E r b i u m o x y d

Herstellung: wie Dysprosiumoxyd

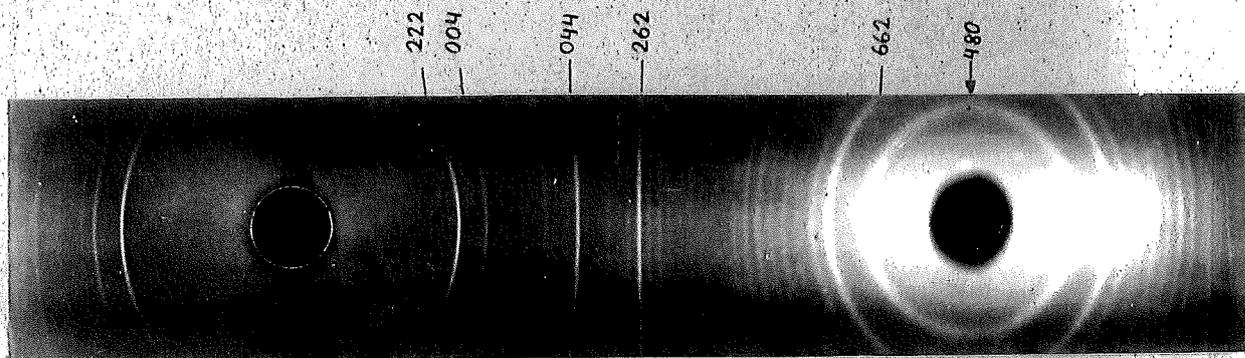
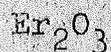


Abb.17



kubisch,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Typ,  $a = 10,548 \pm 2 \text{ \AA}$ , nach (8)

Auswertung:

$\lambda$ (°)	h k l	Intensität
21,81	2 2 2	st
25,66	0 0 4	m
27,28	0 3 3	ss
30,42	2 3 3	ss
33,55	1 5 0	s
37,81	0 4 4	st
41,97	2 5 3	s
44,41	1 5 4	s
45,93	2 6 2	st
47,35	1 6 3	s
48,77	4 4 4	s
71,19	6 6 2	st
76,03	4 8 0	st

$a = 10,55 \text{ \AA}$

1.33 Verbindungen des Systems D y s p r o s i u m - M n

DyMn<sub>2</sub> :

Herstellung: Einwaage 20%Mn-80%Dy, normale Amalgamherstellung, 12 Std. Sinterung bei 900°C. Langsame Erwärmungsgeschwindigkeit (5°C/min) wegen Siedeverzug des Quecksilbers.

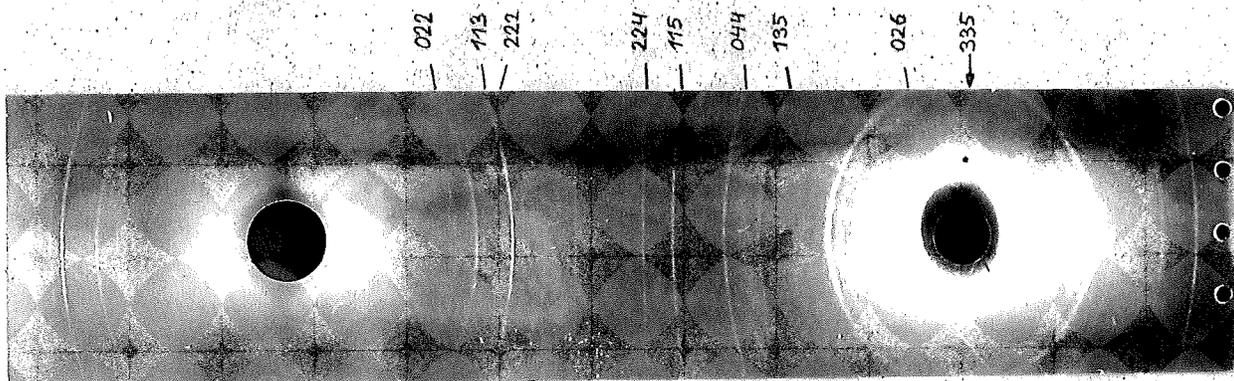


Abb. 18

DyMn<sub>2</sub>

Stäbchendurchmesser 0,40mm

Auswertung:

$\vartheta$ (°)	h k l	Intensität	a (Å)
25,376	0 2 2	st	
30,096	1 1 3	st	
31,563	2 2 2	ss	
47,619	2 2 4	st	
51,535	1 1 5	st	
58,805	0 4 4	st	7,5754
63,370	1 3 5	s	7,5790
72,566	0 2 6	st	7,5923
80,790	3 3 5	st	7,6089

Die Winkelwerte sind aus 4 Messungen gemittelt und die Filmschrumpfung ist berücksichtigt.

Auf Grund der Ausgleichskurve in Abb. 24 (Seite 29) ergibt sich:

kubisch, C 15, a = 7,602 Å

Literaturwert: nach K. A. G s c h n e i d n e r (9):

kubisch, C 15, MgCu<sub>2</sub>-Typ, a = 7,58 Å.

DyMn<sub>5</sub>:

Herstellung: Einwaage 50%Mn-50%Dy, normale Amalgamherstellung und Destillation.

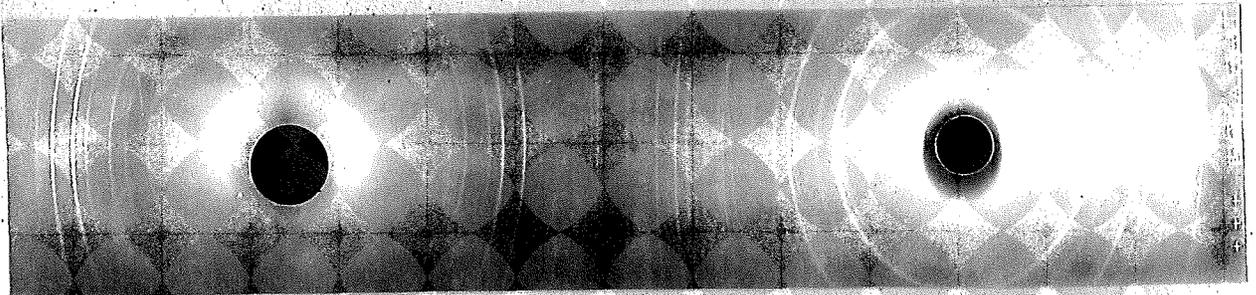


Abb.19

DyMn<sub>5</sub>

Stäbchendurchm. 0,35mm

Auswertung: weder hexagonal noch kubisch zu indizieren, Interferenzlinien wie bei den orthorhombisch indizierten Verbindungen YMn<sub>5</sub> und GdMn<sub>5</sub> von E.S. c h r e i b e r (2). Wie diese stark ferromagnetisches Verhalten.

Literaturwert: nach K.A.G. s c h n e i d n e r (9):  
orthorhombisch, GdMn<sub>5</sub>-Typ,  
a = 7,18 Å, b = 4,40 Å, c = 3,11 Å

DyMn<sub>12</sub>: siehe Kapitel 1.36

1.34 Verbindungen des Systems H o l m i u m - Mn.

HoMn<sub>2</sub> :

=====

Herstellung: Einwaage 20%Mn-80%Ho, normale Amalgamherstellung, 6 Std. Sinterung bei 950°C.

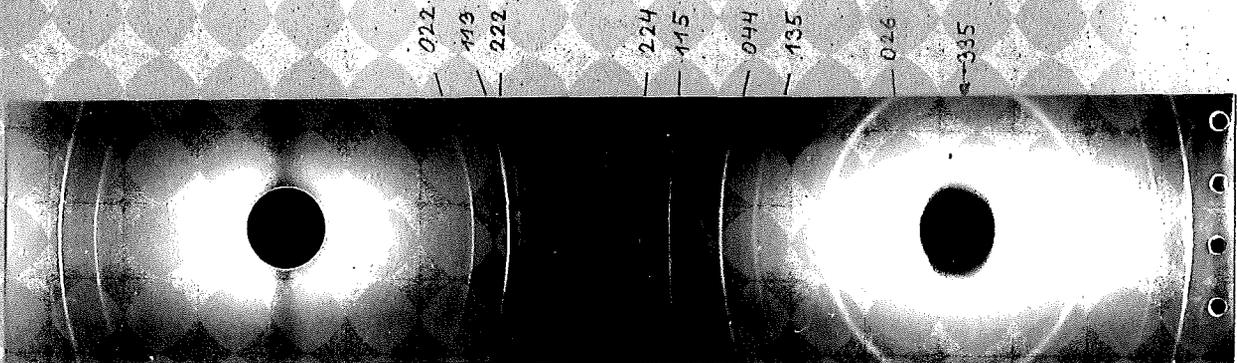


Abb. 20

HoMn<sub>2</sub>

Stäbchendurchm. 0,40mm

Auswertung: kubisch, C 15, MgCu<sub>2</sub>-Typ

$\vartheta$ (°)	h k l	Intensität	a (Å)
25,465	0 2 2	s	
30,326	1 1 3	st	
31,631	2 2 2	ss	
47,738	2 2 4	st	
51,726	1 1 5	sst	
58,634	0 4 4	est	
63,302	1 3 5	ss	7,5830
72,589	0 2 6	sst	7,5864
81,876	3 3 5	est	7,5922

Die Winkelwerte sind aus 4 Messungen gemittelt, sowie mit Filmschrumpfungs- und Stäbchenfaktor korrigiert.

Nach der Extrapolationskurve in Abb. 24 (Seite 29) wurde für die Gitterkonstante ermittelt:

$$a = 7,592 \text{ \AA}$$

Literaturwert: nach K. A. G s c h n e i d n e r (8) (9) :

kubisch, C 15, MgCu<sub>2</sub>-Typ, a = 7,50 Å .

HoMn<sub>5</sub> :

Herstellung: Einwaage 50%Mn-50%Ho, normale Amalgamherstellung, 12 Std. Sinterung bei 950°C.

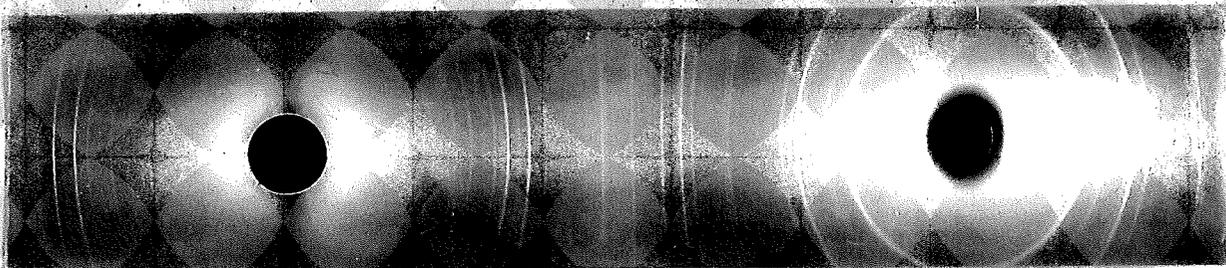


Abb. 21

HoMn<sub>5</sub> Stäbchendurchm. 0,40mm  
Aufnahme des ferromagnetischen Anteiles

Auswertung: wie DyMn<sub>5</sub>

Literaturwert: nach K.A.G s c h n e i d n e r (8):  
orthorhombisch, GdMn<sub>5</sub>-Typ  
a = 7,10 Å, b = 4,36 Å, c = 3,09 Å.

Ho<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub> :

Herstellung: Einwaage 20%Mn - 80%Ho, normale Amalgamherstellung und Destillation, 4 Std. 900°C, im Wasserstrahl abgeschreckt.

Auswertung: die Debye-Scherrer-Aufnahme zeigte die Interferenzlinien von HoMn<sub>2</sub> neben denen einer unbekannt Phase Ho<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>. Ob es sich dabei um eine eigene Phase im Konzentrationsbereich zwischen HoMn<sub>2</sub> und HoMn<sub>5</sub> oder um eine Hochtemperaturmodifikation von HoMn<sub>2</sub> handelt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Eine hexagonale Indizierung ließ sich eindeutig finden, die jedoch nicht mit der von J.H.W e r n i c k und S.E. H a s k o (11) (12) angegebenen hexagonalen  $MgZn_2$ -Struktur übereinstimmt.

$\vartheta$ (°)	h k l	Intensität
24,98	0 0 3	s
27,80	1 1 1	st
30,84	0 2 0	s
44,57	0 0 5	ss
45,87	1 1 4	ss
49,95	0 2 4	st
55,33	0 3 2	st
68,20	1 3 0	s
78,99	1 2 5	sst

Auf Grund der Indizierung mit Hilfe der Tafeln nach S c h w a r z und S u m m a ergaben sich folgende Gitterwerte:

$$\text{hexagonal, } \underline{\underline{a = 5,03 \text{ \AA}}} \quad \underline{\underline{c = 7,88 \text{ \AA}}}$$

Die Indizes der Ebenen genügen der Bedingung  $h+k+l=2m$ .

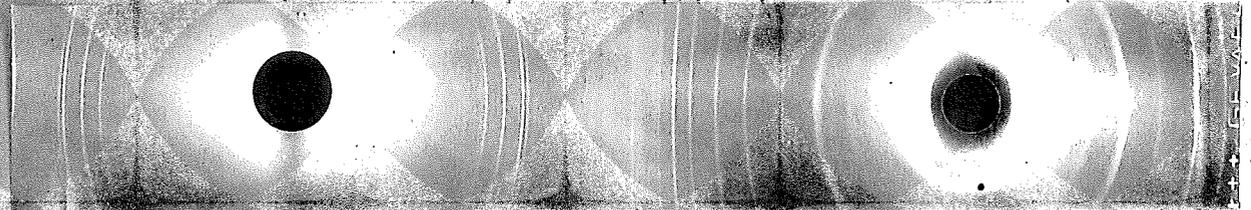
1.35 Verbindungen des Systems E r b i u m - Mn.

ErMn<sub>2</sub> :

Herstellung: Einwaage 20%Mn-80%Er, normale Amalgamherstellung und Destillation, 16 Std. 900°C Sinterung,

Indizes von ErMn<sub>2</sub>:

022  
113  
224  
115  
044  
135



Indizes von Er<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>:

003  
111  
020  
005  
114  
024  
032  
130  
125

Abb. 22  
ErMn<sub>2</sub> + Er<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub> Stäbchendurchm. 0,35mm

Auswertung: ErMn<sub>2</sub>, kubisch, C 15, MgCu<sub>2</sub>-Typ

$\vartheta$ (°)	h k l	Intensität	a (Å)
25,81	0 2 2	st	
30,63	1 1 3	sst	
48,55	2 2 4	m	7,4858
52,57	1 1 5	st	7,4876
59,85	0 4 4	sst	7,4905
64,72	1 3 5	m	7,4949

Die Winkelwerte sind aus 4 Messungen gemittelt, die Filmschrumpfung ist berücksichtigt.

Für die Gitterkonstante a ergibt sich nach Abb. 24 (Seite 29):

$$\underline{\underline{a = 7,498 \text{ \AA}}}$$

Literaturwert: nach K.A. G's c h n e i d n e r (8) :

kubisch, C 15, MgCu<sub>2</sub>-Typ, a = 7,07 Å

Die relativ große Differenz zwischen der Literaturgitterkonstanten und dem in dieser Arbeit gefundenen Wert kann nicht auf einen Messfehler im vorliegenden Fall zurückgeführt werden.

Die bei den Verbindungen  $DyMn_2$  und  $HoMn_2$  beobachteten (026) und (335) Interferenzen konnten bei  $ErMn_2$  nicht gefunden werden.

Eine kubische  $ErMn_2$ -Phase scheint jedoch trotzdem zu existieren, entgegen den Berichten von J.H.W e r n i c k und S.E.H a s k o (11)(12).

ErMn<sub>5</sub>:

Herstellung: Einwaage 80%Mn-20%Er, normale Amalgamherstellung und Destillation, 17 Std. 950°C.

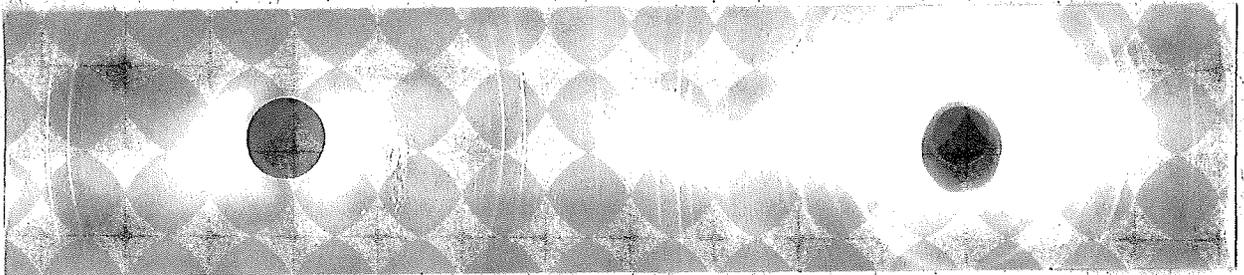


Abb. 23

$ErMn_5$

Stäbchendurchm. 0,40mm.

Auswertung: wie  $DyMn_5$

Literaturwert: bisher nicht bekannt.

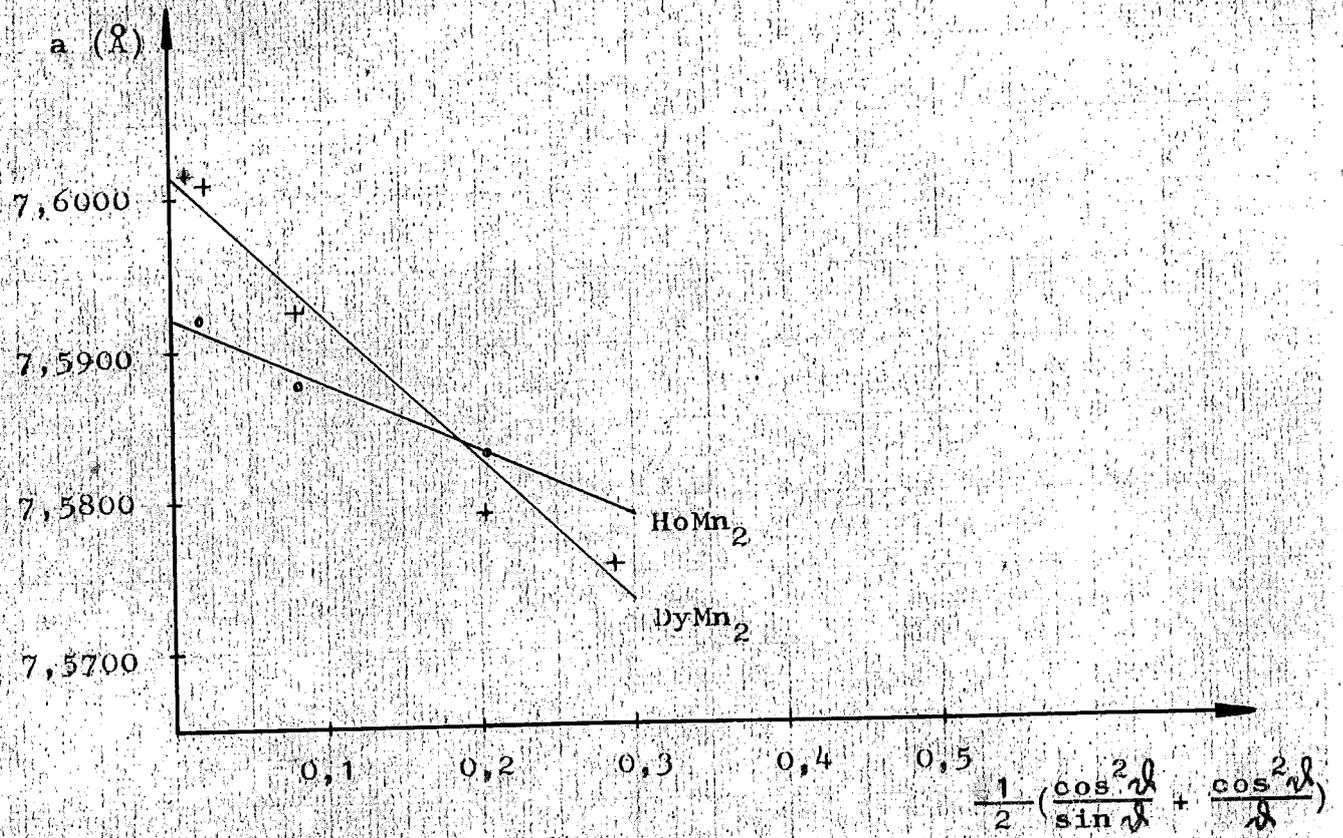
Er<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>:

Herstellung: Einwaage 35%Mn-65%Er, normale Amalgamherstellung und Destillation, 6 Std. Sinterung bei 950°C, bei Raumtemperatur ausgekühlt.

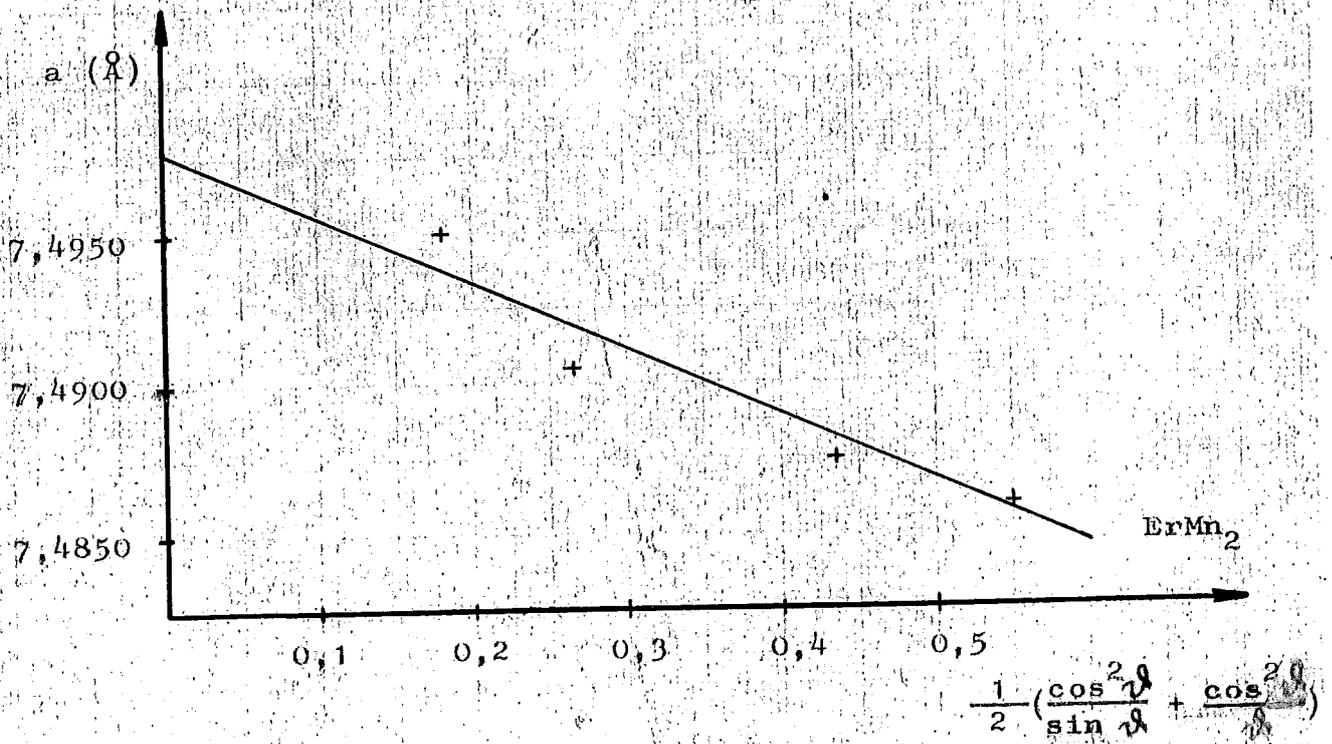
Auswertung: bis auf Winkelwert i wie bei  $Ho_xMn_y$

$\lambda$ (°)	h k l	Intensität
25,066	0 0 3	s
28,114	1 1 1	st
31,183	0 2 0	s
45,020	0 0 5	ss
46,035	1 1 4	ss
50,411	0 2 4	st
56,044	0 3 2	st
69,470	1 3 0	s
79,786	1 2 5	sst

Die Winkelwerte sind mit Schrumpf- und Stäbchenfaktor korrigiert, hexagonal,  $a = 5.02 \text{ \AA}$   $c = 7.97 \text{ \AA}$   $h+k+l=2m$ .



Ausgleichskurve für  $\text{DyMn}_2$  bzw.  $\text{HoMn}_2$



Ausgleichskurve für  $\text{ErMn}_2$

1,36 Herstellung der SE(Gd,Dy,Sm)-Mn<sub>12</sub> Verbindungen

C.E. Lundin (13) hat die Existenz der GdMn<sub>12</sub> Verbindung vorausgesagt. Strukturangaben konnten jedoch keine gefunden werden.

E.Schreiber (2) hat die Verbindung YMn<sub>12</sub> hergestellt und für sie eine tetragonale Struktur angegeben, mit der Indizesbedingung  $h+k+l=2m$ .

Da die Seltenen Erden ein dem Yttrium sehr ähnliches Legierungsverhalten zeigen, wurden in dieser Arbeit die optimalen Herstellungsbedingungen von YMn<sub>12</sub> auch auf die Systeme Gd-Mn, Dy-Mn und Sm-Mn angewendet,

Herstellung von YMn<sub>12</sub>:

Einwaage 80%Mn-20%Y, normale Amalgamherstellung und Destillation, 3 Std. Sinterung bei 950°C, 3 Std. 1150°C.

Ein homogener Phasenaufbau konnte nicht erreicht werden, es zeigte sich auf der Debye-Scherrer-Aufnahme ein Gemisch von YMn<sub>5</sub>, β-Mn und YMn<sub>12</sub>-Linien.

Herstellung von GdMn<sub>12</sub>:

Einwaage 77%Mn-23%Gd, 10 Std. 900°C, 3 Std. 1150°C.

Es zeigte sich ein Gemisch von Phasen analog YMn<sub>12</sub>.

Auswertung:

$\lambda$ (°)	h k l	Intensität
22,55	1 2 1	s
27,74	0 3 1	s
32,40	2 3 1	sst
33,31	0 2 2	sst
36,58	1 4 1	st
37,70	2 2 2	ss
48,89	2 5 1	s
57,45	1 6 1	s
59,92	2 3 3	st
65,71	3 5 2	s
67,32	3 6 1	st
68,58	0 6 2	s
73,86	0 7 1	s

Die Indizierung mit den Tafeln nach Schwarz und Summa ergab mit den angeführten Winkelwerten die folgenden Gitterwerte:

tetragonal,  $a = 8.60 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.76 \text{ \AA}$ ,  $h+k+l=2m$

Herstellung von  $\text{DyMn}_{12}$ :

die Existenz dieser Verbindung konnte durch Versuche sichergestellt werden, eine exakte Indizierung war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, ist aber in anderen Arbeiten inzwischen erfolgt.

Herstellung von  $\text{SmMn}_{12}$ :

infolge der besonderen Reaktionsfreudigkeit von Sm mit dem Tiegelmaterial, Gasverunreinigungen etc. konnte  $\text{SmMn}_{12}$  nicht hergestellt werden.

## 2. Phasenhomogenität und Gleichgewichtseinstellung bei Legierungspulvern.

### 2.1 Röntgenographische Nachweisbarkeit von Phasen

In der vorliegenden Arbeit ergab sich die Frage, ob man röntgenographisch auch wirklich alle in der Probe enthaltenen Phasen registriert, oder ob auf Grund der Korngröße und der dadurch bedingten Halbwertschicht der Röntgenabsorption Phasen unberücksichtigt bleiben.

Frühere Untersuchungen ließen folgende Deutung der Reaktion während des Destillations- und anschließenden Sinterprozesses zu:

Nach dem Zerfall der thermisch stabilsten Mn-Hg Verbindung, MnHg (Zersetzungstemp. für 760 Torr bei  $265^{\circ}\text{C}$ ), liegt das Mn fein verteilt eingebettet in den thermisch stabileren SE-Hg Verbindungen. Zerfällt nun die thermisch stabilste SE-Hg Verbindung SEHg, so diffundiert die sich "in statu nascendi" befindliche SE in die Mn-Körner hinein und bildet die SE-Mn Verbindungen in schaliger Form, mit einem Mn-Konzentrationsanstieg in Richtung Kornmitte, oder aber es erfolgt eine wechselseitige Diffusion zwischen SE und Mn, deren Reaktionsgeschwindigkeit etwa durch Kontaktverbesserung (Pressen) erhöht werden könnte. Der Konzentrationsausgleich erfolgt auch im ersten Fall durch Diffusion. Ist jedoch ein solcher Ausgleich noch nicht erreicht und liegt im Inneren ein Mn-Kern oder eine manganreichere SE-Mn Verbindung als in der äußersten Schale vor, so kann bei zu geringer Eindringtiefe der Röntgenstrahlen der Kern nicht mehr auf der Debye-Scherrer-Aufnahme nachgewiesen werden. Um dies zu klären, wurde eine mikroskopische Korngrößenbestimmung sowie eine Halbwertschichtberechnung durchgeführt.

Die Korngrößenbestimmung ergab bei mehreren Proben und der üblichen Zerkleinerungsmethode durch Zerreiben in einer Reibschale eine Größenverteilung, deren Maximum unter  $10 \times 10^{-4}$  cm liegt.

Berechnet man z. B. für  $\text{DyMn}_2$  die Halbwertschicht, so erhält man für Cr-K-Strahlung  $3,68 \times 10^{-4}$  cm.

Körner einer Größe, die dem häufigst vertretenen Wert entspricht, können also röntgenographisch einwandfrei erfaßt werden.

Die Möglichkeit, daß eine Phase durch zu geringe Korngröße oder Konzentration beim Debye-Scherrer-Verfahren nicht erfaßt wird, kann durch die Ergebnisse der weiter unten behandelten Methoden der Röntgenfluoreszenzanalyse und der magnetischen Messungen ausgeschlossen werden.

## 2.2 Phasenhomogenität bei Vergrößerung der Probenmengen

Wie in der Einleitung ausgeführt, war es notwendig, die Probenmengen zu vergrößern, sodaß bei einem Versuch bis zu 10 g Legierung hergestellt werden kann.

Die Frage, ob auch ein größerer Sinterkuchen in sich phasenhomogen ist, wurde damit bedeutsam. Mehrere Experimente wurden in dieser Richtung ausgeführt und Debye-Aufnahmen von den verschiedenen Teilen der Sintertablette gemacht. Übereinstimmend bei allen Versuchen war eine Mn-Konzentrationszunahme in der Oberflächenschicht zu beobachten. Das heißt aber, daß diese Konzentrationsverschiebung durch die Unreinheit der Schutzgasatmosphäre entsteht und nicht durch den Sintermechanismus selbst bedingt ist.

Bei den Gewichtskonzentrationen 37%Mn-63%Gd (6Std. 950°C) ergaben die Aufnahmen von 3 verschiedenen Teilen des Inneren der Sintertablette übereinstimmend  $GdMn_2$  und Spuren von  $GdMn_5$ , die Aufnahme der Oberflächenschicht vorwiegend  $GdMn_5$  und GdN neben verschwindendem  $GdMn_2$ .

Analoge Verhältnisse wurden bei einem Versuch mit kleineren Mengen (1g) von 45%Mn-55%Gd (16Std. 900°C) beobachtet.

Dieses Konzentrationsgefälle innerhalb einer Sintertablette kann durch eine bessere Schutzgasatmosphäre verhindert werden.

Die bei den kleinen Mengen entwickelten Arbeitsmethoden konnten auch bei Probenmengen von 10g mit Erfolg angewendet werden. Nur in der Wahl der Erwärmungsgeschwindigkeit bei der Hg-Destillation ist Vorsicht geboten, da es bei zu schnellem Hochheizen zu Hg-Einschlüssen kommen kann. Es empfiehlt sich, 5°C/min nicht wesentlich zu überschreiten.

## 2.3 Herstellung und Analyse einer phasenreinen GdMn<sub>2</sub>-Verbdg.

### Herstellung:

Einwaage 37%Mn-63%Gd, normale Amalgamherstellung und Destillation, 6 Std. Sinterung bei 950°C in großem Ofeneinsatz, Endprobenmenge ca. 3g.

Die Oberflächenschicht (GdMn<sub>5</sub> und GdN) wurde mechanisch entfernt und der übriggebliebene Sinterkuchen zerkleinert. In einem Magnetfeld erfolgte Trennung des restlichen ferromagnetischen Teiles (GdMn<sub>5</sub>).

### Analyse:

- a.) Die Debye-Scherrer Aufnahme des verbliebenen, nicht ferromagnetischen Pulvers, zeigte reine GdMn<sub>2</sub>-Phase.
- b.) Die konzentrationsmäßige Zusammensetzung der Probe wurde röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmt.

### Arbeitsbedingungen:

Wolfram-Röhre, 40kV-20mA, Geiger-Müller Zählrohr (1650V).

Um einerseits die Matrixeffekte weitgehend auszuschließen, andererseits mit möglichst geringen Probenmengen auszukommen, wurden Lösungen der Legierungen untersucht. Die Details der Methode sind in einer Arbeit von H. R. K i r c h m a y r und D. M a c h (15) beschrieben.

Man löst etwa 0,02g Probensubstanz in 0,1 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salpetersäure und verdünnt mit 10 cm<sup>3</sup> dest. Wasser. Die Eichlösungen für Gd und Mn haben die Konzentration 2g/Liter.

Ein qualitatives Bild der Intensitätsverhältnisse von Gd und Mn in der untersuchten Verbindung GdMn<sub>2</sub> gibt Abb. 25.

Die Messungen wurden mit einer Impulszahlbegrenzung von 64.000 Impulsen durchgeführt.

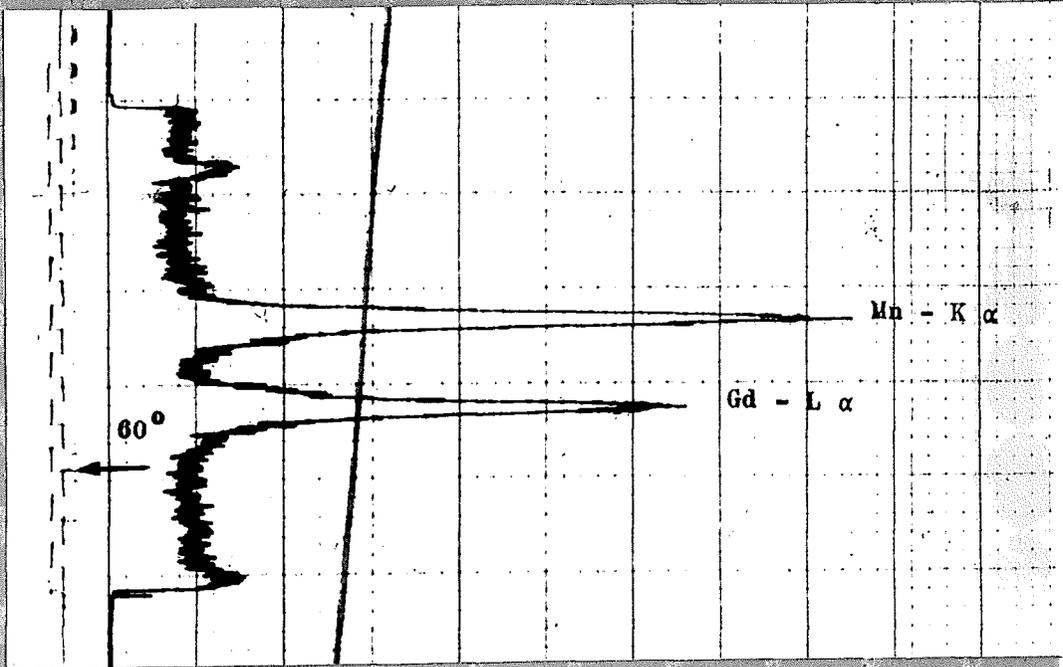


Abb. 25

Qualitatives Schreiberdiagramm von  $GdMn_2$   
Auf der Ordinate steigt der Winkel in  $0,5^\circ$  Schritten.

Messergebnisse:

Mn-Eichlösung:  $K\alpha_1$  bei  $63,14^\circ$  ----- 603 Imp./sec  
Untergrund:  $66^\circ$  ----- 33 Imp./sec  
Gd-Eichlösung:  $L\alpha_1$  bei  $61,28^\circ$  ----- 329 Imp./sec  
Untergrund:  $60^\circ$  ----- 35 Imp./sec

Probe 1: 0,0232g  $GdMn_2$  gelöst (siehe oben)

Mn: 302,7 Imp./sec bzw. 270 Nettoimp./s  
Gd: 238,4 Imp./sec bzw. 203 Nettoimp./s

Die Probe weist eine Konzentration von 2,32g/l  
auf.

Nettoimpulszahl  $\times \frac{2}{2,32}$  = Nettoimpulszahl für 2g/l

Gd: 175,0 Nettoimp./sec für Konz. 2g/l

Mn: 232,7 " " "

Nach Abb. 26 ergibt sich für Gd eine Konzentration  
von 0,820g/l und für Mn 1,190g/l.

Daraus folgen für die untersuchte Verbindung  $GdMn_2$ :

40,80% Mn - 59,20% Gd

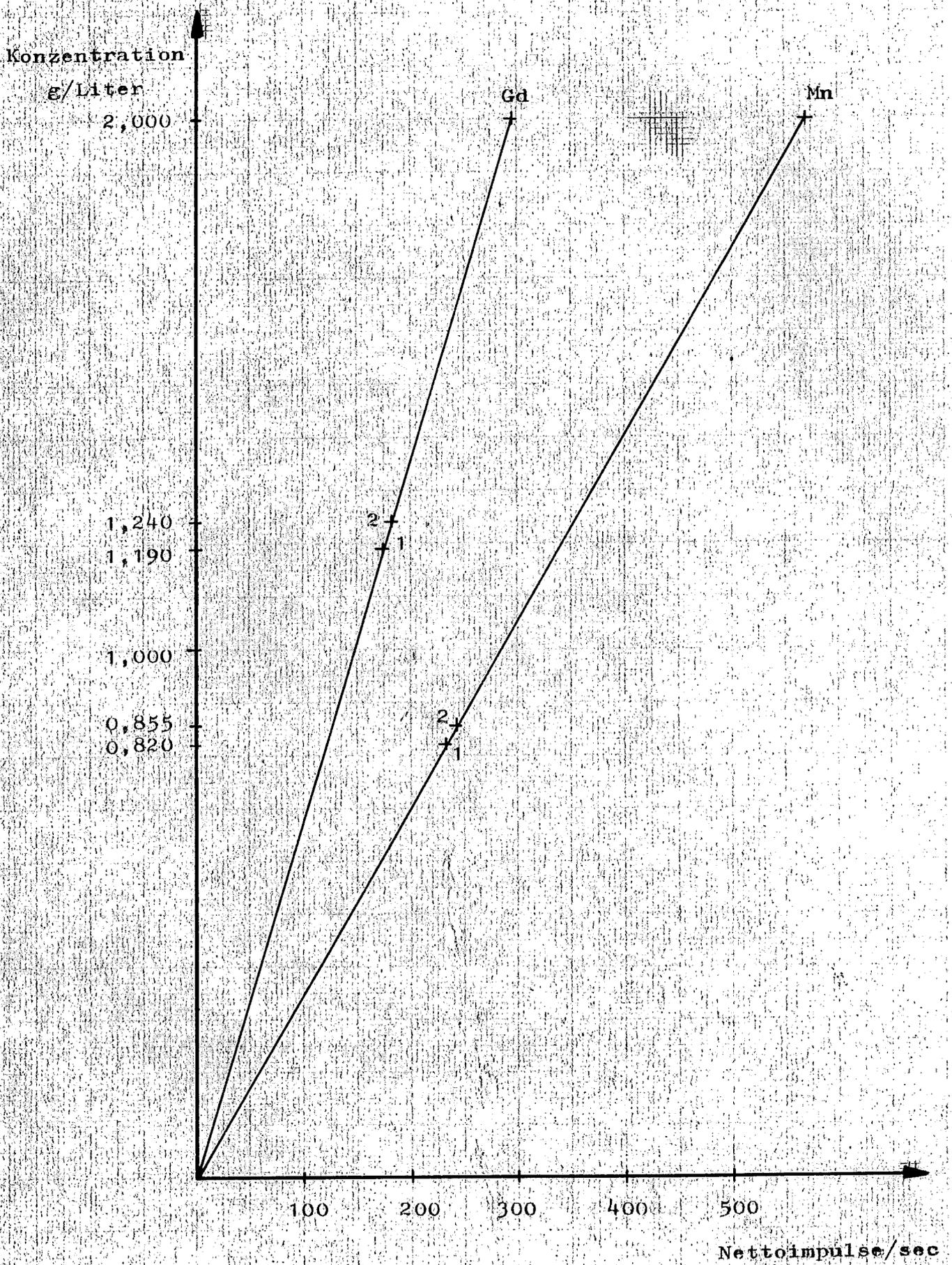


Abb.26

Probe 2.: 0,0215g GdMn<sub>2</sub> (vom selben Abschwelversuch wie Probe 1) gelöst

Mn: 243,7 Nettoimp./sec für Konz. 2g/l

Gd: 183,2 Nettoimp./sec -- " --

Nach Abb. 26 erhält man eine Gd-Konzentration von 1,240g/l und eine Mn-Konzentration von 0,855g/l .

Das bedeutet:

40,81% Mn-59,19%Gd

Die beiden Proben stimmen also bis auf 0,01% überein.

Vergleicht man die experimentell gefundenen Werte mit den nach den Atomgewichten berechneten:

41,14% Mn. - 58,86% Gd

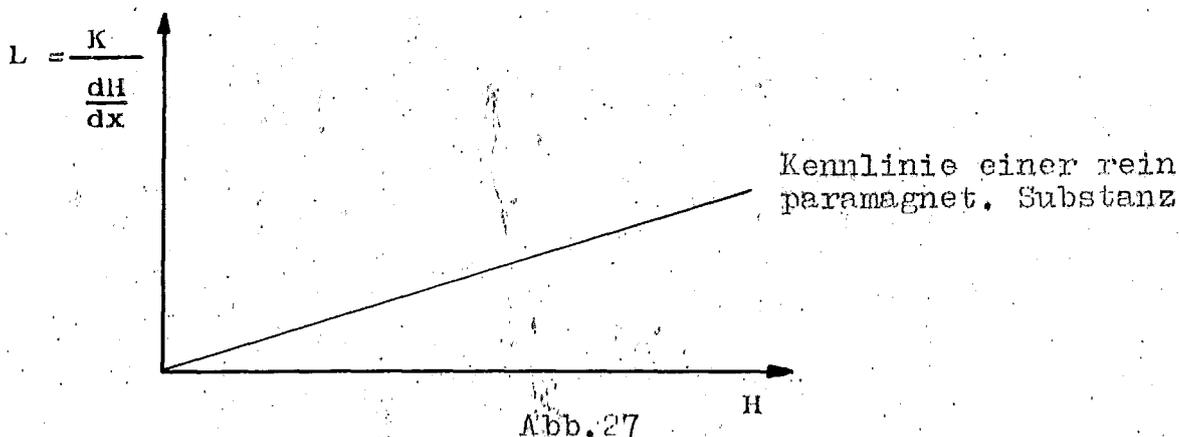
so ergibt sich eine Abweichung von nur 0,3% .

Die Phase muß daher als "rein" bezeichnet werden.

c.) Magnetische Messungen:

K.H.S c h i n d l (16) führte an GdMn<sub>2</sub>, das aus demselben Abschwelversuch stammte wie die Proben a.) und b.) Messungen mit Hilfe einer magnetischen Waage durch (Abb. 27). Er konnte dabei zu folgenden Aussagen gelangen:

- 1.) in der Probe befindet sich keine ferromagnet. Substanz, d.h. kein GdMn<sub>5</sub> und kein Gd
- 2.) die Probe ist rein paramagnetisch .



Die übereinstimmenden Ergebnisse der drei genannten Untersuchungsmethoden lassen auf eine hinreichende Gleichgewichtseinstellung und Homogenisierung beim Sinterprozeß mit Hg als Hilfskomponente schließen.

### 3. Zusammenfassung

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß das Amalgamverfahren für die Herstellung größerer Mengen von homogenen, im Gleichgewicht befindlichen Legierungen zwischen Seltenen Erden und Mangan geeignet ist.

Die aus der Literatur bekannten SE-Mn-Verbindungen sind durchwegs über Schmelzverfahren hergestellt. Das in dieser Arbeit angewandte Amalgamverfahren bietet also einen unabhängigen Weg, um Zustandsschaubilder der SE-Mn-Systeme aufzuklären.

Außer den bereits bekannten Legierungen  $\text{DyMn}_2$ ,  $\text{HoMn}_2$ ,  $\text{ErMn}_2$ ,  $\text{DyMn}_5$  und  $\text{HoMn}_5$ , konnten die bis jetzt unbekanntesten Verbindungen  $\text{ErMn}_5$ ,  $\text{DyMn}_{12}$ ,  $\text{GdMn}_{12}$  hergestellt und röntgenographisch eindeutig bestimmt, sowie in den Systemen Ho-Mn und Er-Mn je eine neue hexagonale Phase aufgefunden werden, deren genaue stöchiometrische Zusammensetzung jedoch noch nicht geklärt ist. Bei  $\text{ErMn}_2$  wurde ein von der Literatur stark abweichender Gitterwert gemessen.

Die Zusammensetzung und Phasenreinheit wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse sowie durch magnetische Messungen ermittelt.

4. Literaturverzeichnis

- (1) D. M a c h  
Dissertation, ausgef. am Inst. f. Angew. Physik, T.H. Wien (1964)
- (2) E. S c h r e i b e r  
Diplomarbeit, ausgef. am Inst. f. Angew. Physik, T.H. Wien (1964)
- (3) F. L i h l  
Amalgame als Hilfsmittel in der metallkundlichen Forschung  
Z. Metallkunde 46 (1955) 434
- (4) F. L i h l  
Über den Aufbau des Systems Hg-Mn  
Mh. Chemie 86 (1955) 186
- (5) F. L i h l und H. K i r n b a u e r  
Über den Bildungsmechanismus quecksilberfreier Legierungen  
bei Amalgamreaktionen  
Z. Metallkunde 48 (1957) 9, 61
- (6) W. L u g s c h e i d e r  
Dissertation, ausgef. am Inst. f. Angew. Physik, T.H. Wien (1964)
- (7) H. R. K i r c h m a y r  
Feinreinigung von Edelgasen  
Öst. Chem. Zeitg. 65 (1964) 72
- (8) K. A. G s c h n e i d e r  
Rare Earth Alloys  
D. van Nostrand Comp., Princeton, N.J. (1961)
- (9) K. A. G s c h n e i d e r (8):  
W. E. W a l l a c e, private communication,  
Information on the crystal structure and magnetic pro-  
perties of  $R\text{Mn}_2$  and  $R\text{Mn}_5$  compounds  
University of Pittsburgh, Pennsylvania (April 1960)
- (10) N. O. B a e n z i n g e r und J. L. M o r i a r t y  
Gd and Dy intermetallic phases  
Acta Cryst. 14 (1961) 948

- (11) J.H.W e r n i c k und S.E.H a s k o  
Manganese Rare Earth Compounds with the  $MgZn_2$ -Structure  
J.Phys.Chem.Solids, Pergamon Press 1961, Vol.18, Nos.2/3,  
pp.207-209
- (12) J.H.W e r n i c k, S.E.H a s k o und D.D o r s i  
Pseudo-Binary Systems Involving Rare Earth Laves Phases  
J.Phys.Chem.Solids, Pergamon Press 1962, Vol.23, pp567-572
- (13) C.E.L u n d i n  
"Rare Earth Metal Phase Diagrams" paper given at the  
R.E.Symposium  
Annual Meeting Am.Soc.Metals, Chicago (Nov.1959)
- (14) Metals Handbook  
published by American Society for Metals
- (15) H.R.K i r c h m a y r und D.M a c h  
Die Röntgenfluoreszenzanalyse Seltener Erdmetall-  
-Mangan Legierungen  
Z.Metallkunde 55 (1964) 247
- (16) K.H.S c h i n d l  
Dissertation, ausgef.am Inst.f.Angew.Physik, T.H.Wien(1964)