

# Die Kristallarten $\text{RuSi}_{1,5}$ , $\text{RuGe}_{1,5}$ und $\text{MnSi}_{\sim 1,7}$ (Vorläufige Mitteilung)

Von

**O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann**

Aus den Instituten für Physikalische Chemie der Universität und der  
Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 20. Mai 1963)

Von den Disiliciden der meisten Übergangsmetalle ist die Strukturchemie gut bekannt. Während in Verbindungen mit Metallen der 3a—6a-Gruppe zusammenhängende Me—Si-Bauelemente oder räumliche Si-Netzwerke bestehen, kristallisieren die Disilicide von Kobalt und Nickel in einem einfachen Koordinationstyp (Flußspat-Struktur). In den Disiliciden der 7a- und 8a-Gruppe macht sich eine systematische Abweichung von der Idealzusammensetzung in Richtung auf einen Si-Defekt bemerkbar. Ähnliche Verhältnisse bestehen auch bei Germaniden.

In der Folge wird über Untersuchungen an  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ ,  $\text{Ru}_2\text{Ge}_3$  und  $\text{Mn}_{\sim 3}\text{Si}_{\sim 5}$  berichtet. Ursprünglich wurden die beiden Ru-haltigen Phasen als Disilicid bzw. Digermanid aufgefaßt<sup>1</sup>. Ähnlich formulierte *B. Borén*<sup>2</sup> das Si-reichste Mn-Silicid als  $\text{MnSi}_2$ , für welches er eine tetragonale Zelle mit  $a = 5,524$  und  $c = 17,457$  Å fand. *J. H. Buddery* und *A. J. E. Welch*<sup>3</sup> berichten über eine tetragonale Phase  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  mit  $a = 5,52$  und  $c = 4,46$  Å. Wie noch gezeigt wird, handelt es sich dabei offensichtlich um die gleiche Kristallart, die von *H. J. Wallbaum*<sup>1</sup> als Disilicid bezeichnet wurde. Die von *G. Weitz*, *L. Born* und *E. Hellner*<sup>4</sup> als  $\text{RuSi}_2$  und  $\text{RuGe}_2$  angeführten Phasen sind isotyp, was mit der Beobachtung von *H. J. Wallbaum* übereinstimmt. Das in Frage stehende Ru-Silicid wird von *L. N. Finnie*<sup>5</sup> als  $\text{RuSi}_{1,8 \pm 0,3}$  formuliert, doch konnte diese Autorin

<sup>1</sup> *H. J. Wallbaum*, Naturwissensch. **32**, 76 (1944).

<sup>2</sup> *B. Borén*, Arkiv kemi, mineralog., geol. **11 A**, Nr. 10 (1933).

<sup>3</sup> *J. H. Buddery* und *A. J. E. Welch*, Nature [London] **167**, 32 (1951).

<sup>4</sup> *G. Weitz*, *L. Born* und *E. Hellner*, Z. Metallkde. **51**, 238 (1960).

<sup>5</sup> *L. N. Finnie*, J. Less-common Metals **4**, 24 (1962).

das Röntgenogramm mit den von *J. H. Buddery* und *A. J. E. Welch* angegebenen Parametern nicht vollständig indizieren. Schließlich wurde kürzlich das System Ru—Ge von *E. Raub* und *W. Fritzsche*<sup>6</sup> ausführlich untersucht und festgestellt, daß die Ge-reiche Phase die Zusammensetzung  $\text{Ru}_2\text{Ge}_3$  besitzt. Abermals wurde die Isotypie von  $\text{Ru}_2\text{Ge}_3$  mit  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  bestätigt und übereinstimmend mit *Buddery* und *Welch* eine tetragonale Zelle angegeben. Im Hinblick auf das Si-reiche Mangansilicid sei bemerkt, daß im *Metals Reference Book*<sup>7</sup> die Formulierung als  $\text{Mn}_2\text{Si}_3$  zur Diskussion gestellt wird. Ohne nähere Details erwähnen *G. Weitz* und *E. Hellner*<sup>8</sup> die Verwandtschaft zwischen den isotypen Verbindungen  $\text{RuSi}_2$ ,  $\text{RuGe}_2$  und  $\text{OsSi}_2$  einerseits mit  $\text{MnSi}_2$  andererseits. Bezüglich der Zusammensetzung des Mangandsilicides stellen allerdings *W. A. Korschunow* und *P. W. Geld*<sup>9</sup> fest, daß hier ein Si-Defekt gemäß  $\text{MnSi}_{1,67-1,73}$  vorliegt. Außerdem wird die tetragonale Zelle nach *B. Borén* für nicht zutreffend gefunden<sup>10</sup>.

#### Eigene Untersuchungen

*Die Phase  $\text{RuSi}_{1,5}$* : Die beiden Komponenten (Ruthenium-Metall der Fa. Degussa und Silicium der Fa. Péchiney) wurden in Quarzriegeln im Hochfrequenzofen unter Argonatmosphäre zusammengeschmolzen. Wir erhielten metallisch glänzende Reguli von kugelförmiger Gestalt (ca. 0,5 g). Der Angriff auf den Quarzriegel infolge  $\text{SiO}$ -Bildung war gering. Ein Teil der Proben wurde 40 Stdn. bei  $1000^\circ\text{C}$  homogenisiert. Aus einer metallographischen Untersuchung der Ansätze mit 56,5, 60,0, 61,5 und 66,6 At% Si ergibt sich erstens eine Zusammensetzung der Si-reichsten Phase nahe  $\text{RuSi}_{1,5}$  und zweitens beobachtet man das Bestehen zweier Eutektika, nämlich  $\text{RuSi}_{1,5} + \text{Si}$  und  $\text{RuSi} + \text{RuSi}_{1,5}$ . Danach liegt bei  $\text{RuSi}_{1,5}$  (Disilicid mit Si-Defekt) eine kongruent schmelzende Phase vor, deren homogener Bereich sehr klein ist, da keine Änderung in den Gitterparametern beobachtet wird. Aus einem Ansatz, der überschüssiges Silicium enthielt, gelang es, Einkristalle (ca. 0,1 mm) zu isolieren. Damit konnten *DK*- und Weissenberg-Aufnahmen hergestellt werden. Die Indizierung sämtlicher Diagramme von  $\text{RuSi}_{1,5}$  führt auf eine tetragonale Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 11,07_5$  und  $c = 8,95_4 \text{ \AA}$  (Tab. 1). Man erkennt sofort, daß die

<sup>6</sup> *E. Raub* und *W. Fritzsche*, Z. Metallkde. **53**, 779 (1962).

<sup>7</sup> *C. J. Smithells*, *Metals Reference Book*, 3. Aufl., Bd. I, S. 416, Butterworths, London 1962.

<sup>8</sup> *G. Weitz* und *E. Hellner*, Fortschr. Mineralog. **38**, 41 (1960).

<sup>9</sup> *W. A. Korschunow* und *P. W. Geld*, Phys. Metallow i Metallowed. **11**, 945 (1961).

<sup>10</sup> *W. A. Korschunow*, *F. A. Ssidorenko*, *P. W. Geld* und *K. N. Dawidow*, Phys. Metallow i Metallowed. **12**, 277 (1961).

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{RuSi}_{1,5}$ ;  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

$(hkl)$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	Intensität geschätzt
(202)	49,0	49,1	sst
(212)	53,9	54,5	ss
(321)	70,3	70,7	s <sup>-</sup>
(400)	77,5	77,8	st <sup>-</sup>
(322)	92,5	94,4	s
(421)	104,2	104,9	m
(223)	105,4		
(500)	121,0	121,5	s
(430)			
(422)	126,4	126,7	sst
(214)	142,7	142,8	ss
(413)	148,9	148,9	s
(440)	155,1	155,2	st
(224)	157,2	157,7	st
(433)	187,6	188,1	m <sup>-</sup>
(503)			
(105)			
(602)	204,1	204,7	st <sup>-</sup>
(613)	245,9	247,0	ss
(642)	281,6	282,8	m <sup>+</sup>
(206)	285,7	285,5	m
(800)	310,1	312,7	st <sup>-</sup>
(624)	312,4		
(634)	336,4	337,2	ss
(742)	344,6	345,5	s
(812)			
(822)	358,9	358,8	m <sup>+</sup>
(426)	363,1	363,9	m <sup>+</sup>
(840)	387,6	388,3	m <sup>+</sup>
(921)	419,2	420,1	s
(761)			
(833)			
(606)	440,8	440,8	m <sup>-</sup>
(664)	467,2	466,9	m
(745)	500,0	501,7	s
(815)			
(862)	513,8	514,0	m
(10,02)			
(646)	518,3	517,4	m

Elementarzelle gegenüber der von *Buddery* und *Welch* vorgeschlagenen sowohl bezüglich der *a*- als auch der *c*-Achse verdoppelt ist. Demnach stellt die von obigen Autoren angegebene Zelle nur eine Unterzelle dar. Dies erklärt auch, warum *Finnie* nicht alle Reflexe indizieren konnte. Noch viel deutlicher tritt dieser Sachverhalt bei dem unten zu bespre-

chenden Germanid hervor. Die starken Reflexe können mit den Positionen des Rutheniums allein weitgehend wiedergegeben werden. Die pyknometrisch ermittelte Dichte (6,83 g/ccm) stimmt mit der röntgenographisch errechneten von 6,93 g/ccm für  $Z = 16$  bemerkenswert gut überein, eine weitere Stütze für die Auffassung, daß die Phase kein Disilicid ist, sondern die Zusammensetzung  $\text{RuSi}_{1,5}$  hat.

*Die Phase  $\text{RuGe}_{1,5}$ :* Das verwendete Germanium stammt von der Soc. Générale Métallurgique du Hoboken. Ein Ansatz mit 61,5 At% Ge ergab nach dem Zusammenschmelzen einen homogenen Regulus der Zusammensetzung  $\text{RuGe}_{\sim 1,5}$ . Dieser Befund stimmt mit dem Ergebnis von *E. Raub* und *W. Fritzsche*<sup>6</sup> überein. Das Röntgenogramm bestätigt die Isotypie mit der Ru-Silicidphase, doch zeigt auch hier die Indizierung, daß eine Verdoppelung der  $a$ - und  $c$ -Achse erforderlich ist (Tab. 2).

Tabelle 2. Gitterparameter der Silicidphasen (Å)

	Literatur	Diese Arbeit
$\text{RuSi}_{1,5}$	$a$ 5,52 <sup>3</sup> ; 5,531 <sup>6</sup>	11,07 <sub>5</sub>
	$c$ 4,46 ; 4,469	8,95 <sub>4</sub>
	$c/a$ 0,81 ; 0,811	0,80 <sub>8</sub>
$\text{RuGe}_{1,5}$	$a$ 5,709 <sup>6</sup>	11,40 <sub>5</sub>
	$c$ 4,650	9,27 <sub>0</sub>
	$c/a$ 0,815	0,81 <sub>3</sub>
$\text{MnSi}_{\sim 1,7}$	$a$ 5,524 <sup>2</sup>	5,51 <sub>8</sub>
	$c$ 17,457	48,13 <sub>6</sub>
	$c/a$ 3,160	8,72 <sub>3</sub>

*Die Phase  $\text{MnSi}_{\sim 1,7}$ :* Zur Herstellung des Mangansilicides benützten wir sehr reines Elektrolytmangan. Nach Variation der Schmelz- und Erstarrungsbedingungen gelang die Isolierung eines  $\text{MnSi}_{\sim 1,7}$ -Einkristalles aus einem Ansatz mit etwas überschüssigem Silicium. Aus  $DK$ -Aufnahmen ( $\text{CrK}\alpha$ - und  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) konnte nunmehr die Elementarzelle bestimmt werden; diese ist, wie bereits *Borén* festgestellt hat, tetragonal. Hinsichtlich der  $a$ -Achse besteht Übereinstimmung, dagegen findet man bei genauer Überprüfung eine extrem große  $c$ -Achse (Tab. 2).

Von besonderem Interesse ist die Gegenüberstellung der  $DK$ -Diagramme von  $\text{RuSi}_{1,5}$  und  $\text{MnSi}_{\sim 1,7}$ , jeweils um die  $[001]$ -Achse gedreht. Dabei entsprechen die starken Reflexe einander wie folgt: Äquator,  $(hk2)$  und  $(hk4)$  bei  $\text{RuSi}_{1,5}$  einerseits und Äquator,  $(hk, 11)$  und  $(hk, 22)$  bei  $\text{MnSi}_{\sim 1,7}$  andererseits. Wegen des Dominierens der Reflexe der Unterzelle des  $\text{MnSi}_{\sim 1,7}$  hat *Borén* offensichtlich die auf der  $DK$ -Aufnahme ( $\text{CrK}$ -Strahlung) abgebildeten Schichtlinien  $l = 3, 8$  und  $11$  als 1., 3.

und 4. Schichtlinie aufgefaßt. Dadurch erklärt sich zwanglos der  $c$ -Parameter von 17,42 Å als das Vierfache des Parameters  $c \sim 4,4$  Å, welcher der Unterzelle zukommt, während die tatsächliche  $c$ -Achse aber den elffachen Wert davon aufweist.

Zur gleichen Familie gehören ferner  $\text{Cr}_{\sim 2}\text{Ge}_{\sim 3}$  und  $\text{Mo}_2\text{Ge}_3$ . Der Aufbau der genannten Phasen ist durch die Ähnlichkeit mit dem  $\text{TiSi}_2$ -Typ charakterisiert, in dem die Metallpositionen ebenfalls einer diamantartigen Anordnung entsprechen und eine Unterzelle bilden.

Über die Struktur der Phasen  $\text{RuSi}_{1,5}$ ,  $\text{RuGe}_{1,5}$  und  $\text{MnSi}_{\sim 1,7}$  wird später ausführlich berichtet werden.

Der Fa. Degussa, Hanau/Main, danken wir für die Bereitstellung des Rutheniums.