

Die Verbindungen RuAl_2 und $\text{OsSi}_{1,5}$

(Kurze Mitteilung)

Von

O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann

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

(Eingegangen am 29. Juli 1963)

Bei der Untersuchung von Systemen, die aus Übergangsmetallen einerseits und 3 b- und 4 b-Elementen andererseits aufgebaut sind, wurden die Kristallarten RuAl_2 und $\text{OsSi}_{1,5}$ isoliert. Das System Ruthenium—Aluminium ist kürzlich von *W. Obrowski*¹ ausführlich studiert worden. Aus thermoanalytischen Messungen, mikrographischen Beobachtungen und röntgenographischen Daten wird ein vollständiges Zustandsdiagramm ermittelt. Dabei wurde für die stabilste Phase RuAl der CsCl-Typ² bestätigt. Ferner wurden die Phasen Ru_2Al_3 mit Ni_2Al_3 -Typ, RuAl_2 mit MoSi₂-Typ³, RuAl_3 mit TiNi_3 -Typ sowie zwei Al-reiche Verbindungen unbekannter Struktur ermittelt.

Mit Rücksicht auf die kristallchemischen Verhältnisse im Bereiche von 33,3 At% Übergangsmetall ist die Frage des strukturellen Aufbaues von Phasen mit 3 b- und 4 b-Elementen von besonderem Interesse⁴, weil der MoSi₂-, TaSi₂- und TiSi₂-Typ alternativ auftreten können. So wurde vor kurzem RuGa_2 mit TiSi₂-Typ beobachtet⁵. In gelegentlichem

¹ *W. Obrowski*, Metall **17**, 108 (1963).

² *W. Obrowski*, Naturwissensch. **47**, 14 (1960).

³ Bei *W. Obrowski* wird nicht der MoSi₂-Typ, sondern der CaC₂-Typ angegeben; diese unterscheiden sich jedoch nur hinsichtlich des Parameters der C- bzw. Si-Atome. Im ersten Falle besteht typische Paarbildung, während beim MoSi₂-Typ ein pseudohexagonales ebenes Bauelement vorherrscht.

⁴ Vgl. *H. Nowotny*, in *P. A. Beck*, Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements, J. Wiley & Sons, New York, London, 1963.

⁵ *W. Jeitschko, H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **94**, 838 (1963).

Zusammenhang mit den Disilicid-Typen stehen auch jene Kristallarten, welche bei 40 At% Übergangsmetall auftreten⁶.

Eigene Untersuchungen

In Vorversuchen ließ sich die Existenz von RuAl mit CsCl-Typ wieder bestätigen. Die Kristallart Ru₂Al₃ konnte jedoch in Ru—Al-Proben, die durch Schmelzen der Komponenten im Korundtiegel (Hochfrequenzofen) und Abschrecken hergestellt wurden, bei Ansätzen von 50 mg nicht gefaßt werden. Die Schmelzdauer betrug lediglich Sekunden. Es trat vielmehr ein Gemenge von RuAl und RuAl₂ auf. Dies steht mit den Beobachtungen von *Obrowski* im Einklang. Die Instabilität ist möglicherweise durch Anwesenheit von Kristallkeimen der Nachbarphase RuAl oder auch durch Gegenwart von geringen Mengen an Sauerstoff oder Silizium bedingt. Die Phase RuAl₂ ließ sich in homogener Form erschmelzen; auch war es möglich, durch langsames Abkühlen einer Schmelze (Ansatz 33,3 At% Ru und W-Rohr-Kurzschlußofen) von 1750° C auf 1350° C während 3 Std., Einkristalle von RuAl und RuAl₂, nebeneinander zu erhalten.

Die Phase RuAl₂

Obwohl nicht mit einer merklichen Aufnahme von Fremdkomponenten gerechnet werden kann, ergab eine röntgenographische Untersuchung dieser Proben keinen CaC₂-(MoSi₂)-Typ¹. Wie die nachstehenden Daten erkennen lassen, findet man für diese Phase vielmehr den TiSi₂-Typ. Die Auswertung einer Drehkristallaufnahme um die [010]-Achse führt auf eine orthorhombische Zelle mit $a = 8,0_2$, $b = 4,7_4$ und $c = 8,7_9$ Å. Die Indizierung dieser Aufnahme ergibt als Auslöschungsgesetz: (hkl) nur ungemischte Reflexe, womit Isotypie mit TiSi₂ offenbar wird. Die beobachteten Intensitäten einer ausgewerteten Pulveraufnahme, Tab. 1, stehen mit den für Nb(Al, Si)₂ (TiSi₂-Typ) berechneten in vollkommener Übereinstimmung. Das Streuverhältnis von RuAl₂ und dieser Phase ist praktisch gleich groß. Die genauen Gitterparameter sind: $a = 8,015$; $b = 4,715$ und $c = 8,780$ Å. Als Röntgendichte findet man: $d = 6,18$ g/ccm. Obige Kristallart entspricht somit auch der Phase RuGa₂ und es gelten hinsichtlich der *VEK* dieselben Überlegungen. Der enge genetische Zusammenhang zwischen dem MoSi₂-Typ und dem TiSi₂-Typ ist bekannt und eingehend untersucht worden⁴. Ob sich die beiden homöotypen Kristallarten RuAl₂ nach *Obrowski* und RuAl₂ mit TiSi₂-Typ durch den Gehalt sehr geringer Mengen an Silicium oder Sauerstoff unterscheiden, wurde nicht geprüft. Im übrigen sei bemerkt, daß die Röntgendichte für den CaC₂-Typ (MoSi₂-Typ) nach den Angaben von *Obrowski* auffallend hoch ist.

⁶ O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **94**, 681 (1963).

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von RuAl₂ mit CrK α -Strahlung

(<i>hkl</i>)	10 ³ · sin ² ϕ beobachtet	10 ³ · sin ² ϕ berechnet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet (Nb[Si,Al] ₂)
(111)	97,6	96,3	st	76,5
(202)	151,4	143,7	m	38,7
(113)	233,6	232,4	s	22,1
(311)	262,2	259,6	sst	100,0
(004)	274,6	272,0	m	37,0
(022)	307,0	303,8	st	63,6
(220)	319,2	317,5	s ⁻	13,7
(400)	327,4	326,5	ss	6,7
(313)	398,7	395,0	st ⁻	50,8
(115)	507,0	504,4	ss	7,1
(131)	573,0	567,9	ss	6,9
(511)	592,0	586,0	st	6,9
(224)		589,5		11,6
(404)	600,5	598,5	s ⁻	5,8
(422)	632,8	630,3	s ⁺	11,7
(315)	669,4	667,6	m ⁻	30,1
(206)	695,4	694,0	ss	6,3
(133)	705,0	704,0	ss	6,1
(513)	723,9	722,0	ss	6,2
(331)	731,6	731,1	m ⁻	31,0
(602)	803,7	802,6	m ⁻	29,7
(026)	848,6	847,8	m ⁻	38,5
(333)	868,0	967,1	m	36,1
(117)	912,6	912,4	s	11,1
(040)	943,1	943,1	m ⁻	23,1
(620)	970,4	970,4	st	49,4

Die Phase OsSi_{1,5}

Im Anschluß an die Untersuchung der Phasen RuSi_{1,5} und RuGe_{1,5} wurde auch die isotype Kristallart OsSi_{1,5} durch Vereinigung der Komponenten erschmolzen. Eine Pulveraufnahme einer homogenen Probe von OsSi_{1,5} ergab Isotypie mit RuSi_{1,5}, was die Angabe von *G. Weitz* und *E. Hellner*⁷ bestätigt, obzwar diese Autoren obige Phasen als Disilicide angesprochen haben. Mit der Ermittlung der wahren Zelle von RuSi_{1,5} kann nunmehr auch jene von OsSi_{1,5} festgelegt werden; es sind: $a = 11,158$; $c = 8,962$ Å und $c/a = 0,8032$. Die Auslöschungsgesetze auf Grund von *DK*- und *Weißenberg*-Aufnahmen an RuSi_{1,5} sowie an Pulveraufnahmen der isotypen Phasen RuGe_{1,5} und OsSi_{1,5} führen zum charakteristischen Raumsystem D_{2d}^8 . Die pseudohexagonale Symmetrie in $\{110\}$ ist bei OsSi_{1,5} etwas weniger gut ausgeprägt als bei RuSi_{1,5}. Diese Ebene entspricht beim Disilicid-Supertyp dem hexagonalen oder pseudohexagonalen Bauelement.

⁷ *G. Weitz* und *E. Hellner*, Fortschr. Mineralog. **38**, 41 (1960).