

Die Kristallstruktur von ThGa_2 und RuIn_3 *

Von

H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien und der Metallwerk Plansee A.G., Reutte/Tirol

(Eingegangen am 9. April 1964)

Im System: Th—Ga wird die Phase ThGa_2 mit $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Typ aufgefunden, im System: Ru—In werden die Phasen RuIn_3 mit CoGa_3 -Struktur sowie eine Ru-reiche Phase mit hexagonal dichter Packung nachgewiesen.

Im Rahmen strukturechemischer Untersuchungen an Kombinationen: Übergangsmetall—Metametal¹ wurden in den Systemen: Th—Ga einerseits und Ru—In andererseits neue Phasen beobachtet und hinsichtlich ihrer Kristallstruktur aufgeklärt.

Das System Th—Ga. Keinerlei Daten konnten in der Literatur gefunden werden. Die Herstellung der Th—Ga-Legierungen erfolgte durch Glühen von Mischungen aus Thoriumpulver, wie früher angegeben, und kleinteiligem Gallium mit mindestens 99,9% Ga (Fa. Fluka) in abgeschlossenen Quarzampullen bei 850°C (150 Stdn.). Die Legierungsansätze mit jeweils 20, 25, 33, 40, 50, 60, 66 und 75 At% Ga waren danach zu kompakten Proben gesintert, ohne daß ein Angriff auf das Quarzröhrchen zu erkennen war. Eine röntgenographische Untersuchung mittels Pulveraufnahmen ($\text{CrK}\alpha$ -Strahlung) ergab in den Proben bis 50 At% Ga den Nachweis von freiem Thorium und einer Phase der Zusammensetzung von etwa ThGa_2 neben geringen Anteilen an ThO_2 . Die Bildung von Oxid ist bei der Herstellung von Th-Legierungen im allgemeinen schwer zu vermeiden, insbesondere wenn von Th-Pulver ausgegangen wird. Bei Proben mit 60 und 66 At% Ga sieht man im Röntgenogramm neben geringen Mengen von ThO_2 ziemlich rein die Phase

* Herrn Professor Dr. *Erich Hayek* zum 60. Geburtstag.

¹ *H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **94**, 841 (1963).

ThGa₂. Die Probe mit 75 At% Ga enthielt schließlich außer ThGa₂ (und etwas ThO₂) eine weitere Ga-reiche Kristallart, die noch nicht näher charakterisiert ist.

Die Phase ThGa₂. Eine Auswertung der Pulveraufnahme der Probe mit 66 At% Ga (Tab. 1) führt auf eine tetragonale Zelle mit den Parametern: $a = 4,237$, $c = 14,67 \text{ \AA}$ und $c/a = 3,46_2$. Diese weisen ebenso

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von ThGa₂, CrK α -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$	Intensität beobachtet	Intensität berechnet	
	berechnet	gem.		$z = 0,410$	$z = 0,420$
(101)	79,1	80,7	ss	12,5	11,0
(004)	97,5	98,6	ss	8,3	12,5
(103)	128,0	129,6	m	36,5	29,2
(112)	170,0	172,0	st	72,2	81,0
(105)	225,5	227,7	m	36,8	32,6
(200)	292,0	295,0	m	25,4	25,4
(116)	366,0	368,9	sss	2,2	2,1
(211)	371,1	374,0	m	3,5	3,2
(107)	372,0			13,0	15,6
(204)	389,5	392,6	m ⁻	5,3	7,0
(008)	390,0			2,9	1,3
(213)	420,0	421,8	m	14,0	11,4
(215)	517,5	519,2	st ⁻	22,8	20,6
(109)	567,5	569,6	ss	2,6	5,4
(220)	584,5	585,1	st ⁻	10,9	10,9
(301)	662,6	662,8	st ⁻	1,1	1,1
(217)	663,0			16,5	20,0
(208)	681,0	682,4	m	8,3	3,5
(224)	681,4			3,5	5,0
(303)	710,7	711,3	s ⁺	4,9	5,1
(1110)	754,0	754,5	sst	19,5	12,7
(312)	754,4			28,5	31,2
(305)	808,0	807,8	m ⁺	12,1	10,9
(1011)	808,5			0,9	1,8
(219)	858,0	857,2	m ⁻	7,7	15,5
(0012)	876,2	876,2	m ⁻	8,4	8,2

wie die Intensitäten auf Isotypie mit α -ThSi₂ hin. Ein Vergleich der Intensitäten von ThGa₂ mit jenen des etwa gleich streuenden ThGe₂ bestätigt die Annahme. Bei den in Tab. 1 berechneten Intensitäten für $z = 0,410$ und $0,420$ ist die Absorption nicht berücksichtigt worden. Mit einem Parameter $z = 0,415$ ergeben sich als kürzeste Abstände: Ga—Ga mit 2,42 und 2,50 und Th—Ga mit 3,21 und 3,24 Å. Ein etwas größerer z -Wert würde eine Paarbildung Ga₂ ergeben, die hier offenbar mit der Dreierkoordination konkurriert. Der Intensitätsvergleich spricht aber eher für einen Parameter zwischen $z = 0,410$ und $0,415$.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von RuIn_3 ;
CrK α -Strahlung

(hkl)	$10^8 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^8 \cdot \sin^2 \theta$ gefunden	Intensität gefunden	Intensität ber. (für CoGa_3)
(101)	51,8	51,4	m	158
(110)	53,5	—	—	0
(111)	78,5	78,8	s ⁺	118
(002)	100,0	—	—	0
(200)	107,0	—	—	0
(210)	134,0	134,3	m	99
(112)	153,5	152,7	st ⁻	246
(211)	159,0	—	—	7
(202)	207,0	206,1	m	207
(220)	214,5	214,6	m ⁻	91
(212)	234,0	233,6	sst	1020
(221)	239,5	139,5	ss	80
(103)	252,3	—	—	32
(301)	266,0	266,8	st	{ 76 590
(310)	268,0			
(113)	278,0	277,7	ss	32
(311)	293,0	—	—	13
(222)	314,5	314,3	ss	50
(320)	348,0	—	—	1
(213)	358,5	—	—	2
(312)	368,0	—	—	24
(321)	373,0	—	—	1
(004)	399,5	399,5	st ⁻	132
(400)	428,0	428,7	ss	46
(223)	439,0	439,1	m, K	39
(322)	448,0	446,0	sss	13
(114)	453,0	—	—	9
(410)	455,0	—	—	0
(303)	465,6	464,5	sss	41
(411)	480,0	482,6	m	{ 25 72
(330)	482,0			
(313)	492,5	—	—	7
(204)	506,5	—	—	7
(331)	507,0	—	—	0
(402)	528,0	527,9	m	130
(214)	533,5	534,9	m	{ 53 141
(420)	536,0			
(412)	555,0	555,7	st ⁻	193
(421)	561,0	—	—	22
(323)	572,5	—	—	6
(332)	582,0	583,4	m ⁺	166
(224)	614,0	614,2	m ⁻	73
(422)	636,0	636,1	s	43
(105)	651,2	651,2	ss	15
(430)	670,0	—	—	0
(314)	667,5	667,7	sst	630

K = Koinzidenz

Das System Ru—In. Analog wie oben, wurden Proben mit Ansätzen 10, 25, 40, 50, 67, 75 und 90 At% In, Rest Ruthenium, durch Sintern (300 Stdn. bei 850°C) in abgeschlossenen Quarzröhrchen hergestellt.

Das verwendete Rutheniumpulver (Fa. Heraeus, Hanau) war reinst, Indiummetall (Fa. Fluka) mit mehr als 99,9% In ausgewiesen. Obwohl sich nicht alle Legierungen nach dieser Glühung im Gleichgewicht befanden, konnten neben den Ausgangskomponenten Ruthenium und Indium — unter den gewählten Herstellungsbedingungen ist die gegenseitige Löslichkeit sehr gering — einwandfrei zwei Ru—In-Kristallarten aufgefunden werden, eine Ru-reiche und eine In-reiche Phase.

Die Phase RuIn₃. Die Legierung mit 75 At% In erwies sich röntgenographisch homogen und zeigte nur das Muster der CoGa₃-Struktur². Damit kommt dieser Phase die Zusammensetzung RuIn₃ zu. Die Auswertung der Pulveraufnahme in Tab. 2 läßt die ausgezeichnete Übereinstimmung hinsichtlich Indizierung und Intensitäten erkennen. Auf eine gesonderte Berechnung der Intensitäten wurde verzichtet, weil das Streuverhältnis der jeweiligen Komponenten in RuIn₃ einerseits und CoGa₃ andererseits fast gleich ist. Als Gitterparameter errechnet man:

$$\begin{aligned} a &= 6,99_3, \\ c &= 7,24_0 \text{ \AA} \text{ mit } c/a = 1,03_5. \end{aligned}$$

Die Röntgendichte ergibt sich zu: $\rho_{\text{Rö}} = 8,32 \text{ g/cm}^3$.

Die hexagonal dicht gepackte, Ru-reiche Phase. In der Legierung mit 75 At% Ru lag neben geringen Mengen an Ru-Metall und RuIn₃ eine Phase vor, die strukturell einer hexagonal dichten Packung zugehört. Mit Ausnahme einer sehr schwachen Linie können, wie Tab. 3 zeigt, sämtliche Interferenzen einer Pulveraufnahme dieser Legierung damit indiziert werden. Als Gitterparameter für die hexagonale Zelle errechnet man:

$$\begin{aligned} a &= 2,97_1, \\ c &= 4,68_9 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 1,57_8. \end{aligned}$$

Die Zusammensetzung dieser Phase dürfte nahe „Ru₃In“ liegen, so daß es sich möglicherweise um eine geordnete Packung, gemäß DO₁₉-Typ, handelt. Wegen des geringen Unterschiedes im Streuvermögen ist jedoch röntgenographisch eine Ordnung von der statistischen Verteilung (wegen des Fehlens von Überstrukturlinien) nicht zu entscheiden. Bei Ordnung nach dem DO₁₉-Typ wäre dann die *a*-Achse zu verdoppeln, also: $a' = 2a = 5,94_2 \text{ \AA}$. Die Existenz eines DO₁₉-Typs ist durch das Bestehen von analogen Phasen wie Fe₃Sn und Ni₃In nahegelegt. Es sei noch auf-

² K. Schubert, Z. Metallkde. **50**, 534 (1959).

merksam gemacht, daß die Phase „Ru₃In“ nicht sehr stabil ist, weil sie nach langer Glühung in Ru + RuIn₃ zerfällt.

Tabelle 3. Auswertung der Probe Ru—In 75/25

Intensität beobachtet	10 ³ · sin ² θ beobachtet	Ru		Ru ₃ In		RuIn ₃	
		(hkl)	10 ³ · sin ² θ berechnet	(hkl)	10 ³ · sin ² θ berechnet	(hkl)	10 ³ · sin ² θ berechnet
sss	141,5		—		—		—
sss	153,9					(112)	153,5
s, d	200,5			(100)	198,0		
sss	208,9					(202)	207,0
sss, d	223,3		—		—		—
s	235,0					(212)	234,0
st	241,0	(100)	239,0	(002)	239,0		
st	259,1			(101)	257,6		
m	269,9					(310)	268,0
st	287,1	(002)	286,0				
sst	312,7	(101)	310,5				
s	399,5					(004)	399,5
m ⁻	435,6			(102)	437,0		
sss	482,6					(330)	482,0
st	527,9	(102)	525,5				
sss	536,6					(420)	536,0
s	557,5					(412)	555,0
sss	583,4					(332)	582,0
m	595,4			(110)	594,5		
m	667,7					(314)	667,5
st ⁺	716,0	(110)	716,0				
m ⁺	733,2			(103)	734,0		
ssss	763,5					(423)	761,5
ssss	776,7					(520)	778,0
sss	793,9					(512)	796,0
st ⁻	832,0			(112)	833,5		
st ⁻	851,1			(201)	851,6		
ssss	853,6					(414)	855,0
ssss	876,2					(522)	877,0
sst	883,0	(103)	882,5				
s	934,8					(531)	936,0
s ⁺	949,4						
m	954,6			(004)	954,6		
ss	963,6					(600)	965,0

d = diffus