

Die Kristallstruktur von Ru_2Si_3

Von

P. Israiloff und H. Völlenkle

Aus dem Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie
der Technischen Hochschule Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. August 1974)

The Crystal Structure of Ru_2Si_3

The crystal structure of Ru_2Si_3 has been refined by least-squares using three-dimensional X-ray data from a twinned crystal (1355 reflections, $R = 5.8\%$). Ru_2Si_3 is isostructural with Ru_2Ge_3 and like this compound a member of the $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ structure family. The lattice parameters of the orthorhombic unit cell (Pnca— D_{2h}^{14}) are: $a = 5.530$ (1), $b = 11.060$ (2) and $c = 8.952$ (2) Å.

Über die Existenz eines siliciumreichen Rutheniumsilicids berichtete erstmals *Wallbaum*¹ und schrieb der Verbindung die Zusammensetzung RuSi_2 zu. Später wurde von *Buddery* und *Welch*² die Zusammensetzung auf Ru_2Si_3 korrigiert und eine tetragonale Elementarzelle mit $a = 5,52$ und $c = 4,46$ Å angegeben. *Finnie*³ bestätigte in der Folge die neue Zusammensetzung, konnte jedoch das Pulverdiagramm mit der angegebenen Zelle nicht vollständig indizieren. Einkristalluntersuchungen von *Schwomma* et al.⁴ führten schließlich auf eine Verdoppelung beider Gitterparameter der tetragonalen Elementarzelle. In Anschluß an die Strukturaufklärung des isotypen Rutheniumgermanids, Ru_2Ge_3 ⁵, wird nun auch die Struktur von Ru_2Si_3 vollständig bestimmt.

Experimenteller Teil

Pulvermischungen der Elemente (Ru 99,95%, Si 99,9%) im atomaren Verhältnis Ru : Si = 2 : 3 wurden in Quarzröhrchen unter Argonatmosphäre induktiv mit Hilfe eines Hochfrequenzgenerators erschmolzen. Anschließend wurden die Schmelzproben 60 Stdn. bei 1000 °C in evakuierten Quarzampullen homogenisiert.

Die so behandelten Proben enthielten Einkristalle von Ru_2Si_3 bis

etwa 0,2 mm Größe. *Weissenberg*-Aufnahmen mit $\text{CuK}\alpha$ - und $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung führten wieder auf die bereits bekannte tetragonale Elementarzelle⁴ mit den für die vorliegende Zwillingsbildung charakteristischen Auslöschungsbedingungen⁵: (hkl) nur mit h oder $k = 2n$, ($hk0$) nur mit h oder $k = 4n$ und ($0kl$) nur mit $k + l = 2n$ vorhanden. Die tatsächlich vorliegende orthorhombische Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten Ru_2Si_3 und besitzt die folgenden, aus *Guinier*-Aufnahmen ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) berechneten, Gitterparameter:

$$a = 5,530(1), b = 11,060(2) \text{ und } c = 8,952(2) \text{ \AA.}$$

Die Intensitäten wurden mit einem Einkristalldiffraktometer (Picker FACS-I) an einem Kristall mit den Abmessungen $0,08 \times 0,10 \times 0,21$ mm gemessen. Nach einer Reihe von Probemessungen, bei denen sichergestellt wurde, daß die durch die Zwillingsymmetrie verursachte Äquivalenz $I(hkl) = I(khl)$ auch bei diesem Kristall innerhalb der Meßfehler zutrifft, wurde die Messung für die asymmetrische Einheit der tetragonalen Zelle durchgeführt (*Laue*-Symmetrie $4/mmm$). Insgesamt wurden 1865 unabhängige Reflexe mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Nb-Filter) bis $2\theta = 90^\circ$ erfaßt ($\theta/2\theta$ -Scan mit $1^\circ/\text{min}$). Die Meßwerte wurden mittels der in Abständen von 50 Reflexen gemessenen Standardreflexe nachskaliert sowie mit *Lorentz*-Polarisationsfaktoren und Absorptionsfaktoren für kugelförmige Kristalle ($\mu\text{R} = 0,87$) korrigiert.

Verfeinerung der Kristallstruktur

Zur Verfeinerung der Struktur mußte zuerst der gemessene tetragonale Datensatz in einen vollständigen Datensatz der orthorhombischen Zelle transformiert werden. Der tetragonale Reflexsatz wurde zunächst durch Spiegelung an der diagonalen Symmetrieebene auf die Größe einer rhombischen asymmetrischen Einheit gebracht. Dieser Datensatz enthält nun sowohl einfache Reflexe aus beiden Zwillingsbereichen als auch koinzidierende Reflexe mit Anteilen aus beiden Bereichen. Die einfachen Reflexe aus *einem* Zwillingsbereich führen bei der Transformation in die rhombische Zelle mit der Matrix ($1/200/010/001$) auf nicht-ganzzahlige Indices und können so leicht entfernt werden. Für die überlagerten Reflexe wird der Anteil des unerwünschten Zwillingsbereiches zunächst einfach durch Halbierung der Intensitäten eliminiert; die genaue Aufteilung erfolgt dann später im Verhältnis der berechneten F_e^2 -Werte. Diese Aufteilung wird dann innerhalb des einfachen Datensatzes des verbleibenden Zwillingsbereiches durchgeführt, der in der asymmetrischen Einheit zwangsläufig beide Reflexe enthalten muß.

Aus dieser Transformation resultierten für die Verfeinerung 1355 orthorhombisch indizierte Reflexe, von denen 753 nicht überlagern; der Rest ist paarweise überlagert (2×301). Bei der Transformation wurden dabei auch alle Reflexe eliminiert, die nach einer vorläufigen

Absolutierung nach *Wilson* die Bedingung $|F_0| \geq 20$ nicht erfüllten. Der relativ hohe untere Grenzwert von 20 wurde vor allem deshalb gewählt, um Fehlmessungen im Bremsstrahlungsbereich auch sehr starker Reflexe sicher auszuschließen.

Als Ausgangswerte für die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate dienten die Atomparameter von Ru₂Ge₃⁵ in der für diese Struktur gewählten Aufstellung der Raumgruppe Pnca—D_{2h}¹⁴ mit dem Symmetriezentrum in $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$. Der Ausgleichsrechnung wurden die Atomformfaktoren der „International Tables for X-ray Crystallo-

Tabelle 1. *Punktlagen, Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren für Ru₂Si₃; Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern*

Atom	Punktlage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> [Å ²]
Ru (1)	4 (c)	0,0	0,25	0,9253 (1)	0,38 (1)
Ru (2)	4 (c)	0,0	0,25	0,4583 (1)	0,38 (1)
Ru (3)	8 (d)	0,0127 (1)	0,9958 (1)	0,8124 (1)	0,40 (1)
Si (1)	8 (d)	0,1618 (5)	0,0699 (3)	0,5632 (3)	0,41 (3)
Si (2)	8 (d)	0,3041 (5)	0,1766 (3)	0,2915 (3)	0,39 (3)
Si (3)	8 (d)	0,3543 (6)	0,1193 (3)	0,8936 (3)	0,69 (3)

graphy⁶“ und das Gewichtsschema nach *Hughes*⁷ zugrunde gelegt ($F_{\text{lim}} = 100$). Nach jedem zweiten Verfeinerungszyklus wurde die Aufteilung der Intensitäten (bzw. F_0^2) für die 602 überlagerten Reflexe mittels der letzten F_c^2 -Werte für die nächste Verfeinerungsstufe neu berechnet. Dieses Verfahren konvergierte im vorliegenden Fall fast ebenso gut wie eine normale Verfeinerung bis zu einem *R*-Wert von 5,8% für alle 1355 Reflexe. Berechnet man den *R*-Wert für die beiden Gruppen der überlagerten und nicht überlagerten Reflexe getrennt, so zeigt sich kein auffallender Unterschied: 5,3% für die 602 überlagerten und 6,3% für die 753 nicht überlagerten Reflexe. In Tab. 1 sind die verfeinerten Atomparameter und isotropen Temperaturkoeffizienten wiedergegeben. Tab. 2 enthält die beobachteten und berechneten Strukturamplituden. Im ersten Teil der Tabelle sind die jeweils koinzidierenden Reflexe in je zwei Kolonnen nebeneinander angeführt. Die überlagerten Reflexe weisen alle nur gerade Indizes *k* auf und können durch die Matrix (0 $\frac{1}{2}$ 0/200/001) ineinander transformiert werden. Der zweite Teil der Tabelle enthält die nicht überlagerten Reflexe mit $k = 2n + 1$ sowie mit ausgelöschten Reflexen oder mit sich selbst überlagerte Reflexe.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für Ru₂Si₃

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	433	434	0	4	0	434	433	6	4	0	13	4	4	12	5	20	26
4	0	0	333	317	8	8	0	360	365	6	10	5	43	46	5	12	5	26	26
4	0	4	475	475	0	8	0	414	424	7	4	4	74	74	0	4	4	41	47
4	0	8	347	177	0	12	0	325	319	8	2	5	13	14	1	16	5	21	21
4	0	12	247	240	0	12	0	263	262	8	4	5	14	15	2	16	5	21	21
4	0	16	237	218	4	12	0	274	262	8	6	5	23	22	3	16	5	21	21
4	0	20	201	145	3	16	0	294	272	8	12	5	15	19	4	16	5	14	22
4	0	24	195	195	2	16	0	201	187	9	8	5	5	6	4	16	5	34	35
4	0	28	214	210	4	16	0	167	164	1	0	4	251	279	0	2	6	207	273
4	0	32	179	179	6	16	0	100	178	2	2	4	68	71	0	4	6	41	47
17	1	0	114	114	0	20	3	113	115	2	2	6	229	244	1	4	4	241	256
10	4	0	153	150	2	20	0	174	175	3	0	6	288	296	9	6	6	249	256
10	8	0	111	114	4	20	0	145	149	3	4	6	247	252	2	6	5	145	148
2	2	1	98	94	1	4	1	97	93	4	0	6	74	76	0	8	4	41	40
3	2	1	42	40	1	6	1	46	44	4	2	6	205	213	1	8	5	277	271
3	4	1	32	30	2	6	1	29	21	4	4	6	144	144	2	8	5	277	271
4	2	1	41	43	1	8	2	44	44	4	2	6	150	150	1	8	5	117	121
4	4	1	55	52	2	8	1	31	29	5	0	6	146	143	0	10	6	175	173
4	4	2	41	40	1	10	1	50	46	5	4	6	201	202	2	10	5	151	161
5	4	1	33	32	2	10	1	5	5	5	6	6	23	27	3	10	5	10	12
5	4	2	41	40	1	10	1	26	21	6	4	6	204	184	5	10	10	142	141
6	2	1	15	12	1	12	1	35	32	6	0	6	18	19	0	12	6	27	29
6	4	1	4	7	4	12	1	27	26	6	2	6	179	197	1	12	6	149	147
7	2	1	13	13	1	14	1	24	23	6	4	6	38	35	2	12	5	27	24
7	4	1	74	76	2	14	1	27	20	4	6	6	154	152	1	12	6	207	205
7	8	1	24	25	4	14	1	16	17	6	8	6	24	22	4	12	6	122	114
7	12	1	27	29	6	14	1	11	14	5	10	6	122	114	4	12	6	122	114
8	2	4	43	44	4	16	1	41	41	6	4	6	171	171	2	14	6	127	118
8	4	1	27	25	2	16	1	13	12	7	2	6	27	26	1	14	6	7	7
8	6	1	4	7	1	16	1	25	23	7	4	6	129	121	2	14	6	141	132
9	2	1	28	26	1	18	1	4	7	7	4	6	141	141	1	14	12	117	117
9	4	1	20	22	2	18	1	24	27	7	12	6	107	100	6	14	6	86	50
9	10	1	23	24	5	18	1	21	24	8	2	6	112	115	1	16	5	137	129
1	0	2	280	311	0	2	2	113	149	8	4	6	13	13	7	16	5	23	23
2	0	2	11	11	1	4	2	1	3	8	4	6	99	90	1	16	5	137	131
2	2	2	375	417	1	4	2	361	404	8	8	6	3	3	4	16	5	27	25
1	0	2	417	444	0	6	2	404	434	4	10	6	45	42	5	16	5	97	92
1	2	2	25	23	1	6	2	30	28	9	8	6	107	112	0	16	5	37	34
1	4	2	220	232	2	6	2	243	252	9	4	6	104	109	0	18	6	97	94
4	0	2	36	33	0	8	2	27	25	9	8	6	79	81	4	18	6	85	87
4	2	2	248	249	1	8	2	254	255	10	0	6	15	16	0	20	6	26	24
4	4	2	21	21	2	8	2	19	19	10	2	6	77	79	1	20	6	101	102
4	4	4	211	213	1	8	2	220	222	1	2	7	13	13	1	6	7	35	34
5	0	2	204	199	0	10	2	266	259	4	4	7	59	64	2	8	7	25	23
5	4	2	225	214	2	10	2	234	227	5	2	7	22	22	1	10	7	30	29
5	6	2	225	213	4	10	2	205	195	5	4	6	12	12	0	10	7	22	21
6	0	2	16	14	0	12	2	10	10	6	2	7	25	25	1	12	7	25	25
6	2	2	146	176	1	12	2	215	205	6	4	7	18	22	2	12	7	24	31
6	4	2	180	174	3	12	2	185	24	6	4	6	5	6	5	12	7	35	36
6	6	2	227	219	2	12	2	147	177	6	10	7	28	28	5	12	7	4	4
6	10	2	154	151	5	12	2	135	130	7	10	7	13	14	5	14	7	22	24
7	0	2	139	131	0	14	2	147	133	8	2	7	22	24	1	16	7	13	16
7	2	2	27	27	1	14	2	1	1	8	7	7	12	13	2	16	7	26	25
7	4	2	195	153	2	14	2	217	203	4	8	7	2	2	4	16	7	23	21
7	8	2	129	121	4	14	2	169	156	4	10	7	15	15	5	16	7	21	23
7	12	2	137	130	6	14	2	198	103	1	0	8	54	62	0	2	8	64	64
8	0	2	175	161	1	16	2	185	124	2	2	8	44	52	0	4	8	253	293
8	4	2	115	113	3	16	2	161	165	3	0	8	19	11	1	4	8	1	2
8	8	2	111	113	5	16	2	165	107	3	0	8	11	11	2	6	8	35	39
8	12	2	93	94	4	16	2	21	22	1	4	8	56	57	2	6	8	45	47
8	14	2	109	112	7	16	2	75	79	4	0	8	226	234	0	8	8	161	167
9	0	2	145	136	0	18	2	143	139	4	2	8	23	25	1	8	8	24	26
9	4	2	105	103	1	18	2	125	121	5	4	8	208	210	0	8	8	25	25
9	8	2	81	84	4	18	2	125	117	4	6	8	57	53	1	8	8	21	20
9	12	2	83	87	5	18	2	91	97	5	0	8	48	45	0	10	8	26	24
10	0	2	103	98	1	20	2	121	119	5	2	8	16	18	1	10	14	10	14
10	4	2	92	100	3	20	2	87	73	5	4	8	13	13	1	10	8	40	41
10	8	2	29	35	4	20	2	18	22	5	6	8	7	6	2	10	4	33	27
1	4	2	32	30	2	6	1	35	35	5	8	8	7	7	4	10	8	35	37
4	2	2	76	76	1	6	1	5	6	5	6	8	213	217	1	12	12	23	23
4	6	2	17	15	3	8	3	17	12	6	2	8	41	39	1	12	8	12	12
5	2	1	74	71	1	10	3	74	35	5	4	8	189	179	2	12	8	174	164
5	4	1	40	36	2	10	3	51	55	6	8	8	123	122	4	12	8	146	145
5	6	1	19	18	3	10	3	10	18	6	10	8	10	9	3	12	8	37	37
5	8	1	24	23	4	10	3	34	31	7	0	8	18	17	0	14	8	48	46
6	2	1	28	25	1	12	3	4	4	7	2	8	6	6	1	14	8	41	27
6	4	2	25	20	2	12	3	11	11	7	4	8	3	3	2	14	8	21	23
6	10	1	33	21	5	12	3	15	15	7	6	8	43	31	3	14	8	10	7
7	2	1	36	35	1	14	3	17	16	7	8	8	39	36	4	14	8	1	1
7	4	1	30	20	5	14	1	23	23	7	10	8	11	10	5	14	8	28	28
8	2	1	20	25	6	16	3	29	27	7	12	8	5	5	6	14	8	25	27
9	2	1	4	4	1	18	3	47	41	8	0	8	118	115	0	16	8	161	157
9	8	1	8	7	4	18	3	26	25	8	2	8	14	13	1	16	8	23	23
9	10	1	20	23	5	18	3	17	19	8	4	8	147	170	1	16	8	240	132
1	0	4	54	50	0	2	4	47	51	8	8	8	119	125	4	16	8	115	124
2	0	4	14	14	0	4	4	70	72	9	0	8	11	4	0	18	4	22	15
3	0	4	26	26	8	6	4	13	19	9	2	8	22	14	1	18	4	10	6
3	2	1	111	109	1	6	4	135	151	2	2	10	6	5	1	4	4	46	41
3	4	1	51	61	2	6	4	47	42	3									

Tabelle 2 (Fortsetzung)

H	K	L	FO	PC	H	K	L	FO	PC	H	K	L	FO	PC	H	K	L	FO	PC
7	10	10	27	24	5	14	10	12	15	7	2	13	5	5	1	4	13	36	71
8	0	10	6	4	9	16	16	26	26	6	4	11	14	15	7	10	13	23	24
1	16	10	33	36	1	16	10	71	72	1	16	10	11	10	1	12	13	11	21
3	6	10	63	63	7	16	10	67	69	1	0	14	69	71	0	2	14	74	79
3	6	10	56	66	7	16	10	91	92	2	0	14	85	82	0	4	14	85	94
0	7	17	23	26	1	17	10	27	28	2	2	14	69	69	0	4	14	85	93
1	2	11	14	19	1	6	11	34	41	1	0	14	99	99	0	6	14	63	63
5	2	11	0	0	1	10	11	56	55	1	2	14	55	58	1	6	14	55	59
5	6	11	33	24	1	10	11	5	6	3	4	14	72	74	2	6	14	75	75
1	7	12	24	25	0	2	12	24	31	4	0	14	44	47	0	1	14	57	57
2	7	12	1	1	1	4	12	82	93	4	2	14	65	70	1	0	14	75	82
1	0	12	61	69	3	6	12	15	16	4	4	14	62	66	2	4	14	37	34
1	7	12	110	128	1	6	12	137	136	4	6	14	51	51	3	8	14	64	64
3	6	12	60	67	2	6	12	82	80	2	0	14	51	52	1	10	14	67	68
4	2	12	14	13	1	8	12	51	46	5	2	14	47	48	1	10	14	64	60
4	2	12	11	13	2	8	12	23	27	5	4	14	64	64	2	10	14	56	56
4	2	12	5	5	1	8	12	96	101	5	6	14	35	36	3	10	14	38	41
5	0	12	72	71	0	10	12	5	6	5	4	14	61	66	4	10	14	63	65
5	2	12	131	135	1	10	12	123	117	6	0	14	19	19	0	12	14	21	19
5	4	12	94	94	2	10	12	11	11	6	2	14	67	68	1	12	14	67	66
5	4	12	110	115	1	10	12	132	126	6	4	14	36	38	0	14	14	57	57
5	4	12	49	46	4	10	12	3	9	6	4	14	47	50	1	12	14	61	66
6	0	12	19	20	0	12	12	21	22	1	0	16	5	7	0	2	16	99	108
6	2	12	14	15	1	12	12	73	74	2	0	16	68	70	0	4	16	71	71
6	10	12	6	6	5	12	12	65	44	2	0	16	69	78	2	6	16	7	7
7	0	12	39	42	0	14	12	25	27	1	0	16	5	6	0	6	16	61	63
7	2	12	102	103	1	14	12	117	113	3	4	16	11	11	2	6	16	88	94
7	4	12	51	51	0	14	12	5	6	3	4	16	53	58	0	8	16	57	62
7	6	12	11	10	3	14	12	72	72	4	2	16	69	73	1	0	16	14	15
7	8	12	22	1	4	14	12	11	9	4	4	16	51	52	2	0	16	65	67
8	7	12	1	1	1	16	12	34	43										
2	1	0	31	32	4	13	1	24	24	6	3	3	10	25	4	9	4	10	10
2	4	0	144	146	0	15	1	16	16	6	7	3	40	36	1	11	4	52	52
2	4	0	468	534	1	15	1	53	51	6	7	3	75	72	2	11	4	27	23
4	1	0	71	69	3	15	1	50	47	6	11	3	56	55	5	11	4	16	13
4	5	0	132	130	5	15	1	55	50	7	2	3	74	74	4	14	4	41	37
4	7	0	110	115	0	17	1	44	40	7	5	1	44	40	1	13	4	19	16
4	8	0	245	246	1	17	1	38	35	7	7	3	24	24	7	15	4	47	42
4	1	0	76	47	1	17	1	26	26	7	11	5	18	17	7	15	4	41	32
4	1	0	45	46	6	17	1	74	70	7	13	7	10	10	7	14	5	35	37
4	5	0	25	24	6	17	1	10	27	4	1	1	52	46	2	1	5	43	65
4	7	0	40	39	1	19	1	49	45	4	3	3	40	40	2	3	5	40	39
4	9	0	133	130	4	19	1	68	54	4	7	3	10	10	3	1	5	66	62
4	11	0	93	70	5	19	1	27	23	4	11	1	43	41	1	3	5	23	22
4	12	0	205	214	1	21	1	16	14	4	9	1	25	11	3	5	5	36	18
4	1	0	43	42	1	1	2	17	16	10	1	3	28	33	4	1	5	75	79
4	1	0	44	74	2	1	2	46	45	10	5	3	23	22	4	3	5	31	31
4	5	0	71	72	1	1	2	47	45	10	7	3	25	36	4	5	5	171	170
4	7	0	70	79	3	3	7	38	39	10	1	3	57	56	4	4	5	18	18
4	11	0	62	65	1	4	7	17	18	0	3	3	32	33	5	3	5	14	16
4	13	0	63	67	4	4	1	2	13	0	3	3	33	33	6	7	5	17	17
4	15	0	42	47	4	4	2	62	40	1	5	1	102	100	5	9	5	23	15
4	1	0	49	47	4	4	2	38	28	0	7	3	154	152	5	10	5	37	32
4	3	0	51	54	6	4	2	43	44	0	9	2	51	52	6	1	5	47	49
4	5	0	64	70	5	5	3	40	83	0	9	3	32	25	6	3	5	95	96
4	7	0	54	53	5	5	2	59	57	3	9	3	69	67	6	5	5	45	44
4	9	0	46	51	6	1	2	36	36	0	11	3	77	74	6	7	5	45	46
4	9	0	24	49	6	4	2	46	43	0	11	3	45	42	6	9	5	44	44
4	9	0	51	52	4	5	2	31	26	0	11	3	44	45	6	7	5	40	40
4	11	0	24	19	5	5	2	17	13	0	11	3	50	48	4	1	5	42	41
4	11	0	46	46	6	4	2	51	52	4	11	3	71	70	4	3	5	29	29
4	13	0	45	43	7	1	2	47	41	0	13	3	45	40	4	5	5	29	48
4	13	0	17	33	7	3	2	32	30	0	13	3	30	25	8	7	5	55	59
4	13	0	50	47	7	4	2	45	40	0	13	3	23	18	4	9	5	66	64
4	15	0	65	64	7	7	2	44	60	0	13	3	65	68	8	13	5	60	68
4	17	0	53	49	7	9	2	40	43	0	15	3	68	65	9	11	5	74	67
4	17	0	24	26	7	11	2	42	41	2	15	3	44	42	10	1	5	39	47
4	19	0	24	18	7	13	2	33	19	1	15	3	41	38	10	3	5	17	17
0	14	0	31	25	7	4	1	44	49	4	15	3	41	34	10	3	5	195	195
0	27	0	22	24	4	3	2	34	30	6	15	3	53	49	0	1	5	175	203
2	6	0	24	23	4	5	2	55	57	1	17	3	47	40	0	3	5	83	82
2	6	0	44	44	4	5	2	56	60	5	17	3	48	40	0	5	5	68	68
2	4	0	15	12	4	9	2	45	45	0	19	3	44	51	0	5	4	16	39
4	14	0	25	26	4	11	2	50	39	2	19	3	62	57	2	5	5	157	159
4	6	0	40	39	9	1	2	50	48	4	19	2	66	54	0	7	5	51	52
4	6	0	13	41	9	1	2	37	43	1	21	1	25	11	1	7	5	19	17
11	1	1	17	47	9	5	2	24	25	2	21	1	24	23	2	7	5	46	42
1	1	1	37	34	9	7	2	47	50	1	1	4	78	41	1	7	5	26	26
2	4	1	13	24	9	7	2	54	58	1	2	4	45	513	0	9	5	125	125
1	3	1	24	25	9	11	2	23	22	2	4	4	29	30	2	9	5	120	117
4	1	1	27	24	10	1	2	45	52	2	4	4	17	16	4	9	5	76	72
4	5	1	34	28	10	3	2	77	79	0	1	4	36	16	1	11	5	24	14
4	5	1	33	31	10	5	2	37	47	3	3	4	41	41	2	11	5	48	36
4	8	1	30	26	10	7	2	39	31	2	5	4	32	32	1	11	5	63	59
5	1	1	67	61	1	3	2	63	60	1	6	4	406	422	4	11	5	62	60
5	1	1	28	27	7	7	2	78	72	4	5	4	34	38	4	13	5	139	120
5	5	1	23	28	2	7	2	50	61	4	5	4	17	19	2	13	5	74	74
5	9	1	41	36	1	7	2	46	42	5	1	4	18	18	4	13	5	47	43
5	10	1	23	22	1	9	2	64	66	5	1	4	47	45	4	13	5	88	80
5	1	1	32	47	7	7	2	77	79	5	4	4	45						

Tabelle 2 (Fortsetzung)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	11	6	33	36	2	15	7	67	62	2	1	10	34	35	6	3	12	23	24
7	1	6	36	38	3	15	7	64	33	2	6	10	45	48	4	3	12	16	4
7	1	6	37	41	4	15	7	62	39	2	4	10	41	47	5	1	17	40	44
7	6	6	46	44	6	15	7	65	38	6	5	10	33	32	6	5	17	57	61
7	7	6	47	51	4	17	7	66	41	1	6	10	18	21	5	7	17	45	44
7	9	6	47	38	2	17	7	29	25	4	1	10	63	65	5	9	17	11	31
7	11	6	46	45	3	17	7	31	38	4	5	10	28	26	5	10	12	34	36
7	14	6	36	31	4	17	7	32	26	6	1	10	55	56	7	1	12	43	56
8	1	6	36	35	5	17	7	64	68	3	5	10	33	38	7	1	12	17	45
8	1	6	37	31	0	19	7	38	49	5	10	10	34	36	7	7	12	33	33
8	5	6	39	40	2	19	7	30	27	6	1	10	39	38	7	7	12	30	28
8	7	6	55	56	0	3	8	300	147	6	3	13	40	44	3	7	12	26	26
8	9	6	62	51	1	1	8	36	33	6	7	10	29	32	3	9	12	25	27
8	1	6	54	54	1	2	8	25	38	5	9	10	47	48	5	11	12	28	32
8	5	6	34	36	2	5	8	75	76	7	3	10	36	39	2	1	13	131	111
8	9	6	42	42	2	1	8	34	35	7	5	10	34	34	2	1	13	44	49
10	1	6	19	46	2	4	8	253	254	7	7	10	38	40	1	1	13	39	40
10	3	6	24	38	3	6	8	25	22	7	9	10	37	40	4	1	13	103	111
10	5	6	39	30	3	6	8	33	41	7	1	10	23	28	4	3	13	23	24
1	3	6	28	28	4	5	8	79	79	8	1	10	32	32	5	5	13	46	30
1	5	6	33	30	4	7	8	64	62	8	5	10	46	52	4	7	13	78	71
1	7	6	27	28	4	8	8	225	223	8	7	10	37	37	5	10	13	16	21
2	7	6	60	61	5	10	8	17	15	1	3	10	30	27	6	1	13	76	78
1	9	6	40	29	6	1	8	40	36	2	5	10	36	36	6	3	13	44	30
2	9	6	60	55	6	3	8	72	70	2	7	10	25	19	6	5	13	74	46
1	9	6	35	31	6	5	8	53	49	5	10	10	22	24	7	7	13	61	58
1	11	6	50	45	6	7	8	44	47	1	11	10	28	23	6	9	13	77	87
4	11	6	33	30	6	9	8	44	44	4	11	10	40	36	0	1	13	95	133
3	13	6	28	27	6	11	8	35	34	5	13	10	29	25	0	3	13	114	127
4	13	6	48	41	6	12	8	154	149	5	13	10	24	21	1	1	13	24	25
5	13	6	29	25	6	1	8	25	40	5	15	10	30	28	2	5	13	114	114
4	13	6	39	36	6	1	8	51	49	1	1	11	39	38	2	5	13	125	119
1	15	6	30	26	6	5	8	37	38	1	2	11	26	25	0	7	13	69	55
4	15	6	37	30	6	7	8	37	36	2	1	11	74	78	2	7	13	30	48
5	15	6	44	38	6	9	8	34	38	2	3	11	133	136	0	9	13	116	113
5	15	6	30	26	8	11	8	49	44	3	1	11	68	69	2	9	13	118	111
5	17	6	39	31	1	3	8	54	54	3	1	11	115	116	2	9	13	124	116
1	1	7	77	83	2	5	8	27	25	3	5	11	64	65	4	9	13	137	100
1	2	7	37	39	2	4	8	24	24	4	1	11	69	71	0	11	13	47	47
2	1	7	195	179	4	9	8	34	33	4	3	11	161	112	2	11	13	64	62
2	3	7	67	58	4	11	8	50	44	4	5	11	61	65	3	11	13	56	56
2	4	7	73	69	2	13	8	36	36	4	7	11	78	82	4	11	13	62	56
1	4	7	143	143	5	13	8	43	41	4	11	11	44	43	0	13	13	119	115
1	1	7	34	37	2	15	8	45	49	5	3	11	48	48	2	13	13	94	95
3	5	7	91	92	5	15	8	39	32	6	5	11	84	87	0	15	13	50	43
4	1	7	57	57	1	17	8	23	24	5	7	11	65	68	0	0	14	40	48
4	1	7	36	37	4	17	8	24	21	5	9	11	63	54	1	2	14	58	58
4	5	7	66	67	5	1	8	134	134	5	10	11	33	34	2	6	14	67	50
4	4	7	63	64	2	1	8	29	28	6	1	11	71	71	1	6	14	53	48
4	4	7	35	29	2	3	8	43	41	6	1	11	58	63	4	1	14	27	29
5	1	7	76	74	3	1	8	45	42	6	5	11	59	56	4	3	14	29	34
5	1	7	66	67	3	3	8	128	129	6	7	11	76	77	4	4	14	35	33
5	5	7	88	84	3	6	8	49	41	6	9	11	40	40	5	1	14	26	34
5	5	7	33	33	3	7	8	49	49	5	11	11	69	74	1	6	14	69	74
5	9	7	96	94	4	5	9	26	24	7	1	11	71	77	6	1	14	35	39
6	1	7	24	21	5	1	8	115	113	7	3	11	23	29	2	5	14	36	41
6	3	7	72	72	5	3	9	135	133	7	5	11	37	47	4	9	14	27	27
6	5	7	26	26	6	5	9	73	70	7	7	11	37	40	1	1	15	66	75
6	7	7	64	61	5	7	9	49	47	7	6	11	40	42	1	2	15	60	63
6	4	7	46	52	5	9	9	43	51	7	9	11	41	52	2	1	15	73	81
7	1	7	51	50	6	1	9	30	27	8	3	11	51	57	2	3	15	56	59
7	1	7	77	77	6	3	9	24	25	8	5	11	40	46	2	4	15	18	23
7	5	7	75	73	6	5	9	32	32	0	1	11	195	117	3	1	15	47	51
7	7	7	26	22	6	12	9	16	18	0	3	11	79	83	3	3	15	48	53
7	9	7	59	63	7	1	9	67	67	1	3	11	40	42	3	5	15	80	85
7	11	7	43	40	7	1	9	29	40	0	5	11	76	79	4	1	15	63	68
7	13	7	67	73	7	5	9	75	80	1	5	11	90	91	4	3	15	46	44
8	1	7	60	55	7	7	9	41	30	2	5	11	75	75	4	5	15	54	58
8	3	7	31	36	7	9	9	64	62	0	7	11	111	117	4	7	15	64	69
8	5	7	25	22	7	11	9	81	85	1	7	11	79	81	5	1	15	64	66
8	7	7	24	20	8	1	9	27	26	2	17	11	106	105	5	3	15	49	58
8	11	7	36	44	7	1	9	61	60	3	7	11	26	31	5	5	15	51	53
8	1	7	51	55	9	3	9	47	71	0	9	11	45	50	0	1	15	41	36
8	3	7	28	33	3	5	9	42	47	1	9	11	26	25	0	3	15	36	37
8	5	7	47	46	0	1	9	35	37	2	9	11	68	68	1	3	15	60	58
8	7	7	30	38	0	3	9	58	59	3	9	11	69	68	0	4	15	59	52
9	9	7	42	51	1	3	9	127	135	4	9	11	95	98	1	5	15	65	65
0	3	7	110	113	0	5	9	55	55	0	11	11	114	100	2	5	15	58	56
1	3	7	121	123	1	5	9	101	106	1	11	11	53	47	0	7	15	75	72
0	5	7	55	50	0	7	9	57	50	2	11	11	99	32	1	7	15	50	46
1	5	7	131	131	1	7	9	149	121	1	11	11	43	45	2	3	15	62	59
2	5	7	45	46	3	7	9	154	150	4	11	11	33	48	3	7	15	49	48
0	7	7	126	119	0	9	9	32	31	0	15	11	47	42	0	9	15	69	64
1	7	7	58	46	1	9	9	20	44	0	13	11	44	37	1	9	15	77	75
2	7	7	35	46	3	9	9	60	61	1	13	11	44	51	2	9	15	41	41
3	7	7	76	77	4	9	9	27	27	2	13	11	40	35	3	9	15	65	65
3	4	7	84	89	3	11	9	143	136	3	13	11	38	34	0	11	15	48	54
1	9	7	111	111	3	11	9	99	93	4	13	11	35	19	1	11	15	33	29
3	9	7	174	173	5	11	9	194	166	5	13	11	37	37	2	11	15	64	68

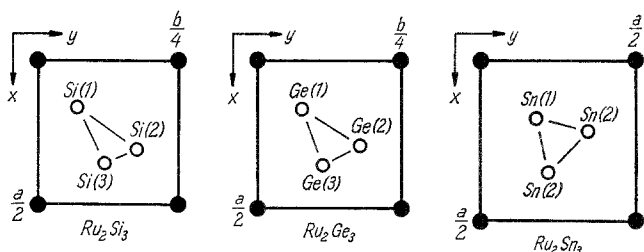


Abb. 1. Projektion der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle von Ru₂Si₃ und Ru₂Ge₃ auf (001) im Vergleich mit Ru₂Sn₃

Tabelle 3. Interatomare Abstände für Ru₂Si₃ (< 3,2 Å)

Ru (1) — Ru (1)	3,071	2 ×	Ru (2) — Ru (2)	2,864	2 ×
Ru (1) — Ru (3)	2,989	2 ×	Ru (2) — Ru (3)	3,017	2 ×
Ru (1) — Si (2)	2,366	2 ×	Ru (2) — Si (1)	2,377	2 ×
Ru (1) — Si (3)	2,451	2 ×	Ru (2) — Si (1)	2,739	2 ×
Ru (1) — Si (3)	2,317	2 ×	Ru (2) — Si (2)	2,391	2 ×
Ru (3) — Ru (1)	2,989		Ru (2) — Si (2)	2,617	2 ×
Ru (3) — Ru (2)	3,017		Si (1) — Ru (2)	2,377	
Ru (3) — Ru (3)	2,984	2 ×	Si (1) — Ru (2)	2,739	
Ru (3) — Si (1)	2,352		Si (1) — Ru (3)	2,352	
Ru (3) — Si (1)	2,500		Si (1) — Ru (3)	2,500	
Ru (3) — Si (1)	2,516		Si (1) — Ru (3)	2,516	
Ru (3) — Si (2)	2,489		Si (1) — Si (1)	2,988	2 ×
Ru (3) — Si (2)	2,503		Si (1) — Si (2)	2,645	
Ru (3) — Si (3)	2,406		Si (1) — Si (2)	2,816	
Ru (3) — Si (3)	2,442		Si (2) — Si (2)	3,097	
Ru (3) — Si (3)	3,092		Si (2) — Si (3)	2,724	
Si (2) — Ru (1)	2,366		Si (2) — Si (3)	2,796	
Si (2) — Ru (2)	2,391		Si (2) — Si (3)	3,191	
Si (2) — Ru (2)	2,617		Si (3) — Ru (1)	2,317	
Si (2) — Ru (3)	2,489		Si (3) — Ru (1)	2,451	
Si (2) — Ru (3)	2,503		Si (3) — Ru (3)	2,406	
Si (2) — Si (1)	2,645		Si (3) — Ru (3)	2,442	
Si (2) — Si (1)	2,816		Si (3) — Ru (3)	3,092	
Si (2) — Si (1)	3,097		Si (3) — Si (1)	2,724	
Si (2) — Si (2)	2,708		Si (3) — Si (1)	2,796	
Si (2) — Si (3)	2,934		Si (3) — Si (1)	3,191	
Si (2) — Si (3)	3,055		Si (3) — Si (2)	2,934	
			Si (3) — Si (2)	3,055	

Standardabweichungen (in Å) der Abstände:

Ru — Ru ... ± 0,001

Ru — Si ... ± 0,003

Si — Si ... ± 0,004

Diskussion

Die Kristallstruktur von Ru_2Si_3 gehört wie die des isotypen Germanids, Ru_2Ge_3 , einer Gruppe von Verbindungen der allgemeinen Formel TB_{2-x}^* an, die sich vom TiSi_2 -Typ ableiten läßt^{8, 9}. Große Ähnlichkeit besteht insbesondere zu dem tetragonalen Stannid Ru_2Sn_3 ¹⁰ dieser Gruppe. In Abb. 1 sind einander entsprechende Ausschnitte der Strukturen von Ru_2Si_3 , Ru_2Ge_3 und Ru_2Sn_3 gegenübergestellt, die eine sukzessive Änderung der freien Parameter in Abhängigkeit vom *B*-Gruppen-Element erkennen lassen. Bezüglich der Koordinationszahlen stimmen Ru_2Si_3 und Ru_2Ge_3 weitgehend überein (Tab. 3). Allen drei Strukturen gemeinsam ist eine deutliche Verkürzung des mittleren Abstandes Ru—*B*-Metall gegenüber der Summe der Metallradien; so betragen die Mittelwerte dieser Abstände für Ru_2Si_3 , Ru_2Ge_3 und Ru_2Sn_3 : 2,46, 2,54 bzw. 2,69 Å gegenüber den aus den Radien für *K. Z.* [8] berechneten¹¹: 2,61, 2,67 bzw. 2,85 Å mit einer Verkürzung von 0,15, 0,13 bzw. 0,16 Å. Die Abstände zwischen den Ru-Atomen liegen hingegen klar über der Radiensumme, und auch die Mittelwerte der Abstände zwischen den *B*-Metallen liegen mit Differenzen von 0,16, 0,20 bzw. 0,18 Å noch eindeutig über den Summen der Metallradien für *K. Z.* [8].

Herrn Prof. Dr. A. Wittmann† sind wir für die Anregung und Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. W. Petter vom Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH Zürich danken wir für die Unterstützung bei den Messungen mit dem Einkristalldiffraktometer.

Für die finanzielle Unterstützung bei der Anschaffung von Geräten danken wir der Oesterreichischen Nationalbank.

Die Rechenarbeiten wurden an den Rechenzentren der ETH Zürich und der Technischen Hochschule Wien durchgeführt.

Literatur

- ¹ H. J. Wallbaum, Naturwissensch. **32**, 76 (1944).
- ² J. H. Buddery und A. J. E. Welch, Nature [London] **167**, 362 (1951).
- ³ L. N. Finnie, J. Less-common Metals **4**, 24 (1962).
- ⁴ O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **94**, 681 (1963).
- ⁵ H. Völlenkke, Mh. Chem. **105**, 1217 (1974).
- ⁶ International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 3. Birmingham: The Kynoch Press. 1962.
- ⁷ E. W. Hughes, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1737 (1941).

* *T* = Übergangsmetall, *B* = Al, Ga, Si, Ge, Sn, As.

- ⁸ *H. Völlenkle, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. 97, 506 (1966).*
- ⁹ *H. Völlenkle, A. Preisinger, H. Nowotny und A. Wittmann, Z. Kristallogr. 124, 9 (1967).*
- ¹⁰ *O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. 95, 1538 (1964).*
- ¹¹ *L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung. Weinheim: Verlag Chemie. 1968.*

*Dr. H. Völlenkle
Institut für Mineralogie,
Kristallographie und Strukturchemie
Technische Hochschule Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich*