

## Die Kristallstruktur von $\text{ThGa}_2$ und $\text{RuIn}_3$ \*

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  $\text{ThGa}_2$  mit  $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Typ aufgefunden, im System: Ru—In werden die Phasen  $\text{RuIn}_3$  mit  $\text{CoGa}_3$ -Struktur sowie eine Ru-reiche Phase mit hexagonal dichter Packung nachgewiesen.

Im Rahmen strukturechemischer Untersuchungen an Kombinationen: Übergangsmetall—Metametal<sup>1</sup> 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  $\text{ThGa}_2$  neben geringen Anteilen an  $\text{ThO}_2$ . 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  $\text{ThO}_2$  ziemlich rein die Phase

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

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

ThGa<sub>2</sub>. Die Probe mit 75 At% Ga enthielt schließlich außer ThGa<sub>2</sub> (und etwas ThO<sub>2</sub>) eine weitere Ga-reiche Kristallart, die noch nicht näher charakterisiert ist.

*Die Phase ThGa<sub>2</sub>.* 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 ThGa<sub>2</sub>, CrK $\alpha$ -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 <sup>-</sup>	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 <sup>-</sup>	22,8	20,6
(109)	567,5	569,6	ss	2,6	5,4
(220)	584,5	585,1	st <sup>-</sup>	10,9	10,9
(301)	662,6	662,8	st <sup>-</sup>	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 <sup>+</sup>	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 <sup>+</sup>	12,1	10,9
(1011)	808,5			0,9	1,8
(219)	858,0	857,2	m <sup>-</sup>	7,7	15,5
(0012)	876,2	876,2	m <sup>-</sup>	8,4	8,2

wie die Intensitäten auf Isotypie mit  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub> hin. Ein Vergleich der Intensitäten von ThGa<sub>2</sub> mit jenen des etwa gleich streuenden ThGe<sub>2</sub> 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 Ga<sub>2</sub> 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  $\text{RuIn}_3$ ;  
CrK $\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gefunden	Intensität gefunden	Intensität ber. (für $\text{CoGa}_3$ )
(101)	51,8	51,4	m	158
(110)	53,5	—	—	0
(111)	78,5	78,8	s <sup>+</sup>	118
(002)	100,0	—	—	0
(200)	107,0	—	—	0
(210)	134,0	134,3	m	99
(112)	153,5	152,7	st <sup>-</sup>	246
(211)	159,0	—	—	7
(202)	207,0	206,1	m	207
(220)	214,5	214,6	m <sup>-</sup>	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 <sup>-</sup>	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 <sup>-</sup>	193
(421)	561,0	—	—	22
(323)	572,5	—	—	6
(332)	582,0	583,4	m <sup>+</sup>	166
(224)	614,0	614,2	m <sup>-</sup>	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 RuIn<sub>3</sub>.* Die Legierung mit 75 At% In erwies sich röntgenographisch homogen und zeigte nur das Muster der CoGa<sub>3</sub>-Struktur<sup>2</sup>. Damit kommt dieser Phase die Zusammensetzung RuIn<sub>3</sub> 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 RuIn<sub>3</sub> einerseits und CoGa<sub>3</sub> andererseits fast gleich ist. Als Gitterparameter errechnet man:

$$a = 6,99_3,$$

$$c = 7,24_0 \text{ \AA} \text{ mit } c/a = 1,03_5.$$

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 RuIn<sub>3</sub> 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:

$$a = 2,97_1,$$

$$c = 4,68_9 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 1,57_8.$$

Die Zusammensetzung dieser Phase dürfte nahe „Ru<sub>3</sub>In“ liegen, so daß es sich möglicherweise um eine geordnete Packung, gemäß DO<sub>19</sub>-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 DO<sub>19</sub>-Typ wäre dann die *a*-Achse zu verdoppeln, also:  $a' = 2a = 5,94_2 \text{ \AA}$ . Die Existenz eines DO<sub>19</sub>-Typs ist durch das Bestehen von analogen Phasen wie Fe<sub>3</sub>Sn und Ni<sub>3</sub>In nahegelegt. Es sei noch auf-

<sup>2</sup> K. Schubert, Z. Metallkde. **50**, 534 (1959).

merksam gemacht, daß die Phase „Ru<sub>3</sub>In“ nicht sehr stabil ist, weil sie nach langer Glühung in Ru + RuIn<sub>3</sub> zerfällt.

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

Intensität beobachtet	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> θ beobachtet	Ru		Ru <sub>3</sub> In		RuIn <sub>3</sub>	
		(hkl)	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> θ berechnet	(hkl)	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> θ berechnet	(hkl)	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> 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 <sup>-</sup>	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 <sup>+</sup>	716,0	(110)	716,0				
m <sup>+</sup>	733,2			(103)	734,0		
ssss	763,5					(423)	761,5
ssss	776,7					(520)	778,0
sss	793,9					(512)	796,0
st <sup>-</sup>	832,0			(112)	833,5		
st <sup>-</sup>	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 <sup>+</sup>	949,4						
m	954,6			(004)	954,6		
ss	963,6					(600)	965,0

d = diffus