

media in which the dissolution of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  breaks all the Sb—O—Sb bridges to give 'free'  $\text{Sb}^{3+}$  ions surrounded by  $\text{SO}_4^{2-}$  ions; on cooling, the crystallization involves the inclusion of  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions between the polymeric layers.

#### References

- BOVIN, J. O. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1771–1777.  
 BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.  
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53** (5), 1891–1898.  
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.  
 DONNAY, G. & ALLMAN, R. (1970). *Am. Mineral.* **55**, 1003–1015.  
 DOUGLADE, J. & MERCIER, R. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2919–2925.  
 DOUGLADE, J. & MERCIER, R. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 720–723.  
 DOUGLADE, J., MERCIER, R. & VIVIER, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3163–3168.  
 GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ASTROM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.  
 GUSTAFSSON, T., LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2373–2376.  
 LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1976). *The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiments*, edited by P. SCHUSTER, G. ZUNDEL & C. SANDORFY, pp. 471–526. Amsterdam: North-Holland.  
 MERCIER, R. & DOUGLADE, J. (1982a). *Acta Cryst.* **B38**, 896–898.  
 MERCIER, R. & DOUGLADE, J. (1982b). *Acta Cryst.* **B38**, 1731–1735.  
 MERCIER, R., DOUGLADE, J. & BERNARD, J.-L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2787–2791.  
 MERCIER, R., DOUGLADE, J. & THEOBALD, F. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2081–2085.  
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.  
 WATELET, H., PICARD, J.-P., BAUD, G., BESSE, J.-P. & CHEVALIER, R. (1981). *Mater. Res. Bull.* **16** (9), 1131–1137.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 148–151

## Eisen(II,III)germaniumoxid $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_{1,8}\text{O}_8$

VON KATSUO KATO, EIJI TAKAYAMA UND NOBORU KIMIZUKA

*Mukizaishitsu Kenkyusho*,\* 1–1 Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 305, Japan

(Eingegangen am 4. Juni 1982; angenommen am 21. Oktober 1982)

**Abstract.**  $M_r = 437.4$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 8.479$  (9),  $b = 8.333$  (3),  $c = 9.196$  (15) Å,  $\beta = 117.7$  (1)°,  $V = 575$  (1) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 5.04$  (5),  $D_x = 5.05$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda$  (Mo  $K\alpha$ ) = 0.71069 Å,  $\mu = 16.7$  mm<sup>-1</sup>. The structure was determined with 3191 X-ray diffraction intensities and refined to  $R = 0.046$ . The O atoms form an arrangement similar to the cubic closest packing of spheres; the Fe atoms occupy octahedral sites and the Ge atoms tetrahedral ones forming  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  groups. One of the tetrahedral sites is partly occupied by Fe atoms.

**Einleitung.** Nach Takayama, Kimizuka, Kato, Yamamura & Haneda (1981), Takayama & Kimizuka (1981) sowie Takayama, Kimizuka, Kato & Yamamoto (1982) existieren im Dreistoffsystem  $\text{GeO}_2$ – $\text{FeO}$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei 1273 K fünf ternäre Verbindungen. Eine von ihnen,  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), bildet eine kontinuierliche Mischkristallreihe mit Spinell- bzw. Magnetitstruktur. Eine andere,  $\text{Fe}_{1,07}\text{Ge}_{0,93}\text{O}_3$ , kristallisiert in einer orthorhombischen Struktur des Pyroxentyps.  $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$  kristallisiert triklin in einer Struktur, in der die O-Atome nach der Art der kubisch dichten Kugelpackung angeordnet sind (Kato, Takayama,

Kimizuka, Haneda & Yamamura, 1983). Für  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_{1,8}\text{O}_8$  liegt ein vorläufiger Strukturvorschlag vor (Kato, Takayama & Kimizuka, 1979), dem die seinerzeit angenommene Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{O}_8$  zugrunde gelegt wurde.  $\text{Fe}_{5,33}\text{Ge}_{2,67}\text{O}_{12}$  [in unserer früheren Arbeit (Takayama, Kimizuka, Kato, Yamamura & Haneda, 1981):  $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_8$ ] weist Satellitenreflexe auf, die sich nicht ganzzahlig indizieren lassen. Seine Struktur wird zur Zeit im hiesigen Institut untersucht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das Ergebnis einer Strukturverfeinerung von  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_{1,8}\text{O}_8$  mitgeteilt und erörtert

**Experimentelles.** Der vorliegenden Strukturverfeinerung wurden dieselben Kristalldaten und Intensitätsdaten zugrunde gelegt, die von Kato, Takayama & Kimizuka (1979) für die Strukturbestimmung von 'Fe<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>8</sub>' benutzt worden waren. Die von ihnen seinerzeit nicht mitgeteilten experimentellen Einzelheiten werden im folgenden kurz angegeben.

Kristallgestalt dreieckiges Plättchen mit abgestumpften Ecken, 0,10 × 0,08 × 0,03 mm, Gitterkonstanten aus 10 2θ-Werten gemessen auf einem Einkristalldiffraktometer (Fa. Rigaku), Intensitäten von 9779 Reflexe gemessen durch ω-Abtastung für 2θ <

\* Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung.

30° und  $\omega/2\theta$ -Abtastung für  $30 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , Abtastbreite und -geschwindigkeit  $1,2^\circ + 0,5^\circ \tan \theta$  bzw.  $2^\circ \text{min}^{-1}$  für  $\omega$ -Kreis, 5697 Reflexe mit  $I_o > \sigma_p$ , rechnerische Absorptionskorrektur mit  $\mu = 17,3 \text{ mm}^{-1}$  für 'Fe<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>8</sub>', 3191 Strukturamplituden ( $F_o$ ) symmetrisch unabhängiger Reflexe.

Die Zusammensetzung des untersuchten Kristalls wurde als Fe<sub>3,2</sub>Ge<sub>1,8</sub>O<sub>8</sub> betrachtet, da es uns nicht gelang, den Kristall oder andere Kristalle im gleichen Präparat mit Hilfe unserer Elektronenmikrosonde zu analysieren. Eine Analyse ist deshalb wünschenswert, weil die Zusammensetzung eventuell von der Herstellungstemperatur abhängt. Das Präparat, aus dem der Kristall stammt, wurde bei 1323 K getempert, während sich die angenommene Zusammensetzung aus den Experimenten bei 1273 K ergab.

Bei der Strukturverfeinerung, die nach der Methode der kleinsten Quadrate mit dem Gewicht  $w = 1/\sigma^2 [\sigma = \sigma_i F_o / (2I_o)]$  erfolgte, wurde vorausgesetzt, dass die Fe-Ionen sowohl in den oktaedrisch als auch in den tetraedrisch koordinierten Kationenlagen, die Ge-Ionen jedoch ausschliesslich in den letzteren liegen;  $F(000) = 819,2$ ; die Atomformfaktoren wurden aus der Arbeit von Cromer & Mann (1968) entnommen, die Dispersionskorrektur erfolgte nach Cromer & Liberman (1970); eine Extinktionskorrektur nach Zachariasen (1967, 1968) wurde unter Verwendung der folgenden vereinfachten Formel angebracht:  $F_c = sF [1 + (g/\sin 2\theta) (1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M) (1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M)^{-1} F^2]^{-1/4}$ , der Glanzwinkel des verwendeten Graphit-Monochromators war auf  $2\theta_M = 12,17^\circ$  eingestellt; für die freien Parameter ergaben sich die Werte  $g = 5,78 (7) \times 10^{-6}$  und  $s = 1,0246 (13)$ ; die Verfeinerung wurde beendet, als die Parameterwerte sich praktisch nicht mehr änderten.

Die verfeinerten Besetzungswahrscheinlichkeiten der Kationenlagen sowie die  $R$ -Werte u. ä. sind in Tabelle 1 in Spalte Nr. 1 aufgeführt. Dort und im weiteren beziehen sich die Symbole  $T$  und  $M$  auf die tetraedrisch bzw. die oktaedrisch koordinierten Kationenlagen.

Für alle Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet;\* eine zum Abschluss durchgeführte Differenz-Fouriersynthese ergab Werte, die zwischen  $-2,7$  und  $1,8 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  schwankten; die vorhandenen Maxima bzw. Minima liessen keine sinnvolle Interpretation zu.

In Tabelle 1 sind noch die Ergebnisse der Verfeinerungsversuche zusammengestellt, die unter verschiedenen Nebenbedingungen erfolgten. Die aus dem Verfeinerungsversuch Nr. 2 sich ergebende Zusammensetzung Fe<sub>3,39</sub>Ge<sub>1,61</sub>O<sub>8</sub> stimmt mit Fe<sub>3,2</sub>Ge<sub>1,8</sub>O<sub>8</sub> relativ gut überein und stützt somit die

\* Die Liste der Strukturfaktoren und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38199: 32 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Annahme, dass die Verschiebung der Zusammensetzung in der Richtung  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ge}^{4+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$  erfolgt. Der Ge-Gehalt 0,056 der  $M(3)$ -Lage, der sich aus dem Verfeinerungsversuch Nr. 3 ergab, würde auf die Grössenordnung der systematischen Fehler hinweisen, mit denen auch die unter Nr. 1 aufgeführten Werte aus nicht genau erfassten Gründen eventuell behaftet sein dürften. Die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Werte der Lageparameter stimmten innerhalb der  $\sigma/3$ -Grenze miteinander überein. Bei den Temperaturfaktorkoeffizienten der betreffenden Kationen betragen die Abweichungen manchmal mehr als  $2\sigma$ . Hierbei stellt  $\sigma$  die Standardabweichung der jeweiligen Parameterdifferenz dar.

Benutzte Rechenprogramme: *RSLC-3* des *UNICS-Systems* (Sakurai, 1967) zur Bestimmung der Gitterkonstanten, *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) für die Berechnung der Abstände und Winkel, eigene unveröffentlichte Programme.

**Diskussion.** Die verfeinerten Lageparameter der Atome sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Fig. 1 stellt die Projektion der Fe<sub>3,2</sub>Ge<sub>1,8</sub>O<sub>8</sub>-Struktur parallel [010] dar. Die Struktur ist wie bei  $\beta\text{-Mn}_2\text{GeO}_4$  (Morimoto, Tokonami, Koto & Nakajima, 1972) u. ä. ausser durch

Tabelle 1. Besetzungswahrscheinlichkeiten der Kationenlagen mit Standardabweichungen in Klammern (s. Text)

Verfeinerungsversuch	Nr. 1		Nr. 2		Nr. 3	
Kationenverteilung:	Fe	Ge	Fe	Ge	Fe	Ge
Lage						
$T(1)$	0,191	0,809 (6)	0,293	0,707 (10)	0,240	0,760 (8)
$T(2)$	0,009	0,991	0,101	0,899 (9)	0,047	0,953 (7)
$M(1)$	1	0	1	0	0,985 (7)	0,015
$M(2)$	1	0	1	0	0,984 (7)	0,016
$M(3)$	1	0	1	0	0,944	0,056
Zusammensetzung:						
Voraussetzung	Fe <sub>3,2</sub> Ge <sub>1,8</sub> O <sub>8</sub>		—		Fe <sub>3,2</sub> Ge <sub>1,8</sub> O <sub>8</sub>	
Ergebnis	—		Fe <sub>3,39</sub> Ge <sub>1,61</sub> O <sub>8</sub>		—	
$\sum w(F_o - F_c)^2$	$0,680 \times 10^4$		$0,648 \times 10^4$		$0,657 \times 10^4$	
$R$	0,046		0,046		0,045	
$R_w$	0,029		0,028		0,028	

Tabelle 2. Parameterwerte für Fe<sub>3,2</sub>Ge<sub>1,8</sub>O<sub>8</sub> mit Standardabweichungen in Klammern

$$B_{\text{äq}} = 4(|\beta_{ij}| \times |\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j|)^{1/3}$$

	x	y	z	$B_{\text{äq}}(\text{Å}^2)$
$T(1)$	0,21998 (6)	-0,02016 (6)	0,23251 (6)	0,422 (8)
$T(2)$	0,37150 (6)	0,25204 (6)	0,48827 (5)	0,369 (7)
$M(1)$	0,07053 (7)	0,35716 (7)	0,10726 (7)	0,372 (8)
$M(2)$	0,34276 (8)	0,61621 (8)	0,13649 (7)	0,495 (8)
$M(3)$	0,19492 (8)	0,61644 (7)	0,37333 (7)	0,373 (8)
O(1)	0,0489 (4)	0,1235 (4)	0,1333 (4)	0,54 (4)
O(2)	0,0882 (4)	0,5988 (4)	0,1276 (3)	0,48 (4)
O(3)	0,2967 (4)	0,3682 (4)	0,0981 (4)	0,55 (6)
O(4)	0,2953 (4)	0,8709 (4)	0,1141 (4)	0,67 (5)
O(5)	0,2027 (4)	0,3817 (4)	0,3595 (4)	0,51 (4)
O(6)	0,1729 (4)	0,8600 (4)	0,3698 (4)	0,57 (4)
O(7)	0,4094 (4)	0,1106 (4)	0,3617 (4)	0,55 (5)
O(8)	0,4325 (4)	0,6506 (4)	0,3812 (4)	0,56 (5)

die kubisch dichte Sauerstoffpackung auch durch die Existenz von  $T_2O_7$ -Gruppen (Fig. 2) gekennzeichnet. Stellt man die Zusammensetzungen beider Verbindungen, nämlich  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_{1,8}\text{O}_8$  ( $M_3T_2O_8$ ) und  $\text{Mn}_2\text{GeO}_4$  ( $M_4T_2O_8$ ) einander gegenüber, so fragt man sich, ob es in der  $M_3T_2O_8$ -Struktur verfügbare, jedoch unbesetzte Kationenlagen gibt. Unter einer verfügbaren Kationenlage versteht man hier den Mittelpunkt desjenigen Oktaeders, das mit den bereits besetzten Tetraedern keine Fläche gemeinsam hat, oder aber desjenigen Tetraeders, das weder mit bereits besetzten Oktaedern über gemeinsame Flächen noch mit bereits besetzten Tetraedern über gemeinsame Kanten verbunden sind. In der  $M_3T_2O_8$ -Struktur existieren von vornherein weniger verfügbare Kationenlagen, als in der  $M_4T_2O_8$ -Struktur ( $\beta$ -Struktur). Alle derartigen Kationenlagen sind voll besetzt, was die Antwort auf die Frage ist. Im folgenden wird erklärt, wovon der Unterschied herrührt.

In der kubisch dichten Kugelpackung existieren für jede Kugel zwei Tetraederlücken und eine Oktaederlücken. Legt man ein Kation in eine Tetraederlücke hinein, so entstehen um sie herum vier verbotene Oktaederlücken, die im obigen Sinne nicht mehr verfügbar sind. Wenn man also bei der  $M_4T_2O_8$ - bzw.  $M_3T_2O_8$ -Struktur die  $T$ -Kationen zuerst in die Sauerstoffpackung einführt und zwar sehr ungeschickt, so würden für  $M$ -Ionen im extremen Falle keine verfügbaren Oktaederlücken übrig bleiben. In der Spinellstruktur ( $M_4T_2O_8$ ) sind die  $T$ -Kationen derart angeordnet, dass sie für sich eine Diamantstruktur bilden. Da eine zwischen zwei benachbarten  $T$ -Lagen liegende verbotene Oktaederlücke nun für die beiden  $T$ -Lagen gemeinsam als solche gilt, wird die Anzahl der wegen einer  $T$ -Lage unverfügbar werdenden Oktaeder-

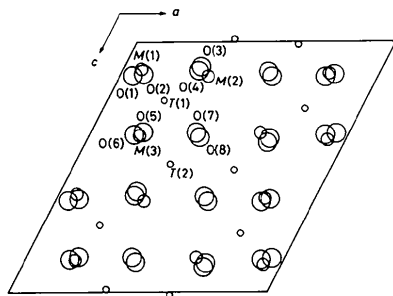


Fig. 1. Projektion der  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_{1,8}\text{O}_8$ -Struktur parallel [010].

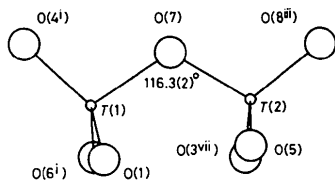


Fig. 2.  $T_2O_7$ -Gruppe in der  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_{1,8}\text{O}_8$ -Struktur.

Tabelle 3.  $T$ -O- und  $M$ -O-Abstände (Å) mit Standardabweichungen in Klammern

Symmetrieeoperationen: (i)  $x, -1+y, z$ ; (ii)  $-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iv)  $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; (v)  $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; (vi)  $-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; (vii)  $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ ; (viii)  $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ ; (ix)  $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ .

Kationenlage	Abstände zu den benachbarten O-Atomen			Mittelwert
	O(1)	O(2)	O(3)	
$T(1)$	O(1) 1,772 (3)	O(4) 1,750 (4)	O(7) 1,844 (4)	1,790
$T(2)$	O(6) 1,795 (4)	O(7) 1,744 (3)	O(5) 1,734 (4)	1,751
	O(3 <sup>vii</sup> ) 1,739 (3)	O(5) 1,788 (3)	O(8 <sup>vii</sup> ) 1,734 (4)	
$M(1)$	O(1) 1,981 (3)	O(2) 2,021 (3)	O(3) 1,960 (4)	2,029
	O(2 <sup>ii</sup> ) 1,977 (5)	O(3) 2,170 (4)	O(6 <sup>v</sup> ) 2,103 (3)	
	O(5) 2,064 (5)	O(6 <sup>v</sup> ) 2,200 (5)	O(8) 2,033 (5)	
$M(2)$	O(2) 2,126 (4)	O(3) 2,103 (3)	O(6 <sup>iv</sup> ) 2,200 (5)	2,118
	O(4) 2,152 (3)	O(6 <sup>iv</sup> ) 2,200 (5)	O(8) 2,033 (5)	
$M(3)$	O(7 <sup>v</sup> ) 2,095 (4)	O(8) 2,011 (5)	O(2) 2,011 (5)	2,004
	O(1 <sup>iv</sup> ) 2,041 (4)	O(2) 2,011 (5)	O(5) 1,963 (3)	
	O(4 <sup>viii</sup> ) 1,971 (5)	O(5) 1,963 (3)	O(8) 2,002 (4)	
	O(6) 2,037 (3)	O(8) 2,002 (4)		

lücken von vier auf zwei erniedrigt, so dass für die vier  $M$ -Ionen gerade noch vier Oktaederlücken verfügbar bleiben. In der  $\beta$ -Struktur sind die  $T$ -Kationen zwar anders als im Spinell, aber auch derart angeordnet, dass jede verbotene Oktaederlücke gleichzeitig zu zwei  $T$ -Lagen gehören. Die Struktur kann daher noch vier Kationen pro acht O-Atome in ihren Oktaederlücken unterbringen. Dagegen besitzt ein  $T$ -Kation in der  $M_3T_2O_8$ -Struktur eine verbotene Oktaederlücke für sich allein und weitere drei mit benachbarten  $T$ -Lagen, so dass durch zwei  $T$ -Kationen insgesamt fünf Oktaederlücken unverfügbar gemacht werden und pro acht O-Atome nur noch drei verfügbar sind.

Die interatomaren Abstände sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Aufgrund des längeren mittleren  $M(2)$ -O-Abstands liegt es nahe, dass in der  $M(2)$ -Lage überwiegend ein  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion liegt. Die  $T(1)$ -O-Abstände, die im Durchschnitt merklich länger sind als  $T(2)$ -O, stehen mit dem Befund in Einklang, dass die  $T(1)$ -Lage bis zu 19% von einem Fe-Ion besetzt ist. Die Paulingsche elektrostatische Valenzregel (Pauling, 1960) ist in dieser Struktur nicht streng erfüllt; sie wird jedoch dann am geringsten verletzt, wenn in die  $M(2)$ -Lage ein  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion gelegt wird. In dieser Lage wird auch nach dem Ergebnis einer elektrostatischen Potentialrechnung eine kleinere Ladung erwartet.

Wir danken Herrn Professor Dr N. Morimoto (Universität Kyoto) für wertvolle Diskussionen und Herrn Dr A. Yamamoto (Mukizaishitsu Kenkyusho) für die Berechnung des elektrostatischen Potentials.

#### Literatur

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.  
 KATO, K., TAKAYAMA, E. & KIMIZUKA, N. (1979). *Naturwissenschaften*, **66**, 616.  
 KATO, K., TAKAYAMA, E., KIMIZUKA, N., HANEDA, H. & YAMAMURA, H. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 151–154.  
 MORIMOTO, N., TOKONAMI, M., KOTO, K. & NAKAJIMA, S. (1972). *Am. Mineral.* **57**, 62–75.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, 3. Aufl., S. 547–559. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 SAKURAI, T. (1967). *Universal Crystallographic Computation Program System*. Tokyo: The Crystallographic Society of Japan.  
 TAKAYAMA, E. & KIMIZUKA, N. (1981). *J. Solid State Chem.* **39**, 262–264.  
 TAKAYAMA, E., KIMIZUKA, N., KATO, K. & YAMAMOTO, A. (1982). *J. Solid State Chem.* In Vorbereitung.  
 TAKAYAMA, E., KIMIZUKA, N., KATO, K., YAMAMURA, H. & HANEDA, H. (1981). *J. Solid State Chem.* **38**, 82–86.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 212–216.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 151–154

## Eisen(II,III)germaniumoxid $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$

VON KATSUO KATO, EIJI TAKAYAMA, NOBORU KIMIZUKA, HAJIME HANEDA UND HIROSHI YAMAMURA  
 Mukizaishitsu Kenkyusho,\* 1-1 Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 305, Japan

(Eingegangen am 4. Juni 1982; angenommen am 21. Oktober 1982)

**Abstract.**  $M_r = 1994.4$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.8084$  (6),  $b = 8.9880$  (4),  $c = 10.4769$  (5) Å,  $\alpha = 65.492$  (4),  $\beta = 81.552$  (5),  $\gamma = 79.446$  (5)°,  $V = 655.65$  (6) Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_m = 5.02$  (2),  $D_x = 5.05$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha_1) = 0.70926$  Å,  $\mu = 16.7$  mm<sup>-1</sup>. The structure was determined with 7493 X-ray diffraction intensities and refined to  $R = 0.051$ . The O atoms form an arrangement similar to the cubic closest packing of spheres; the Ge atoms occupy tetrahedral sites and the Fe atoms both tetrahedral and octahedral ones. The tetrahedra are connected to  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  and  $\text{FeGe}_2\text{O}_{10}$  groups.

**Einleitung.** In einer Untersuchung über die Phasenbeziehungen im System  $\text{GeO}_2$ -FeO- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fanden Takayama, Kimizuka, Kato, Yamamura & Haneda (1981) vier neue ternäre Verbindungen, deren Zusammensetzung sie damals mit  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_{1,8}\text{O}_8$ ,  $\text{Fe}_9\text{Ge}_5\text{O}_{22}$ ,  $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$  und  $\text{Fe}_{10}\text{Ge}_9\text{O}_{29}$  angaben. Eine spätere Untersuchung von Takayama & Kimizuka (1981) ergab, dass es sich bei der letztgenannten Verbindung um eine orthorhombische Phase  $\text{Fe}_{1,07}\text{Ge}_{0,93}\text{O}_3$  mit Pyroxenstruktur handelt. Von der erstgenannten Verbindung liegt eine vorläufige Strukturbestimmung (Kato, Takayama & Kimizuka, 1979) vor, der 'Fe<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>8</sub>' als Zusammensetzung des Kristalls zugrunde gelegt wurde; das Ergebnis einer Strukturverfeinerung wurde anderswo berichtet (Kato, Takayama & Kimizuka, 1983). Die Strukturbestimmung von 'Fe<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>9</sub>', besser  $\text{Fe}_{5,33}\text{Ge}_{2,67}\text{O}_{12}$  wird im hiesigen Institut zur Zeit vorgenommen.

Aus Röntgendaten und Dichtebestimmungen wurde die richtige Zusammensetzung von  $\text{Fe}_9\text{Ge}_5\text{O}_{22}$  als

$\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$  erkannt (Takayama, Kimizuka, Kato & Yamamoto, 1982). In der vorliegenden Arbeit wurde die Kristallstruktur von  $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$  röntgenographisch bestimmt.

**Experimentelles.** Kristallgestalt unregelmässiges Polyeder mit sechs Flächen,  $0,11 \times 0,10 \times 0,05$  mm, Gitterkonstanten aus 57  $2\theta$ -Werten ( $70 < 2\theta < 80^\circ$ ) gemessen auf einem Einkristalldiffraktometer (Fa. Rigaku), Intensitäten von 10809 Reflexen mit  $h \geq 0$  gemessen durch  $\omega$ -Abtastung für  $2\theta < 30^\circ$  und  $\omega/2\theta$ -Abtastung für  $30 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , Abtastbreite und -geschwindigkeit  $1,2^\circ + 0,5^\circ \tan\theta$  bzw.  $2^\circ \text{min}^{-1}$  für  $\omega$ -Kreis, 7495 Reflexe mit  $I_o > \sigma_p$ , rechnerische Absorptionskorrektur, 7493 Strukturamplituden ( $F_o$ ) symmetrisch unabhängiger Reflexe.

Die dreidimensionale Pattersonfunktion zeigte sofort, dass es sich um eine Struktur mit kubisch dichter Sauerstoffpackung handelt, in deren Oktaeder- und Tetraederlücken die Kationen sitzen. Die Elementarzelle enthält 36 O-Atome. Als Bauprinzip erschien dasjenige der spinell-ähnlichen Strukturen von z. B.  $\beta\text{-Mn}_2\text{GeO}_4$  (Morimoto, Tokonami, Koto & Nakajima, 1972) naheliegend. Genaue Betrachtung der Pattersonfunktion ergab, dass alle Maxima in einer Ebene parallel (163) liegen. Man braucht also nur den einzigen, in Fig. 1(a) wiedergegebenen Schnitt der Pattersonfunktion auszuwerten, was die Strukturbestimmung in erheblichem Masse erleichtert. Die Interpretation erfolgte unter Einbeziehung des obengenannten Bauprinzips in die Überlegung und ergab schliesslich einen Strukturvorschlag, der nach einigen Korrekturen an Hand von Differenz-Fouriersynthesen zu dem richtigen Modell (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) führte, das als Ansatz zur weiteren Verfeinerung diente. Der konventionelle  $R$ -Wert betrug in diesem Stadium 0,492.

\* Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung.