

Abkömmlinge der TiSi_2 -Struktur — ein neues Bauprinzip

Von

H. Völlenkle, A. Wittmann und H. Nowotny

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Februar 1966)

Weitere Beispiele für das Auftreten des neuartigen Bauprinzips der Defektdisilicide werden in den pseudohomogenen Bereichen $\text{Rh}(\text{Ga},\text{Ge})_{2-x}$ und $\text{Ir}(\text{Ga},\text{Ge})_{2-x}$ aufgefunden. Eine vollständige Bestimmung der Struktur und damit der Vervielfachung (n) mit Hilfe von Einkristallen wird für $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$, Ir_3Ga_5 und $\text{Rh}_{39}(\text{Ga}_{0,5}\text{Ge}_{0,5})_{58}$ gegeben. Ein beschränkter pseudohomogener Bereich wird bei $\text{Ru}(\text{Ga},\text{Ge})_{2-x}$ beobachtet, während im System Mo—Ga—Ge die Verbindungen $\text{Mo}(\text{Ga}_{0,3}\text{Ge}_{0,7})_2$ und $\text{Mo}(\text{Ga}_{0,7}\text{Ge}_{0,3})_2$ mit TaSi_2 - bzw. TiSi_2 -Typ auftreten. Die Abhängigkeit zwischen V , E , K . und Ga- bzw. Ge-Defekt wird diskutiert.

Novel examples for the existence of a particular structural pattern shown for defect disilicides have been observed within the pseudo-homogeneous regions of $\text{Rh}(\text{Ga},\text{Ge})_{2-x}$ and $\text{Ir}(\text{Ga},\text{Ge})_{2-x}$. Structural data, especially the mode of multiplicity (n) of the subcell, have been determined from single crystals for $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$, Ir_3Ga_5 and $\text{Rh}_{39}(\text{Ga}_{0,5}\text{Ge}_{0,5})_{58}$. A limited domain of pseudo-homogeneity also occurs for $\text{Ru}(\text{Ga},\text{Ge})_{2-x}$, while in the system Mo—Ga—Ge two ternary phases do exist, namely $\text{Mo}(\text{Ga}_{0,3}\text{Ge}_{0,7})_2$ having TaSi_2 -type and $\text{Mo}(\text{Ga}_{0,7}\text{Ge}_{0,3})_2$ crystallizing with TiSi_2 -type. Relations between the V , E , C . and the amount of the respective Ga- and Ge-defect of the various phases can be established.

Untersuchungen an Siliciden und Germaniden von Übergangselementen haben zur Aufdeckung einer Anzahl von Phasen $T\text{Si}_{2-x}$ * und $T\text{Ge}_{2-x}$ (sogenannte Defektdisilicide bzw. -digermanide) geführt, deren Strukturen

* T = Übergangsmetall.

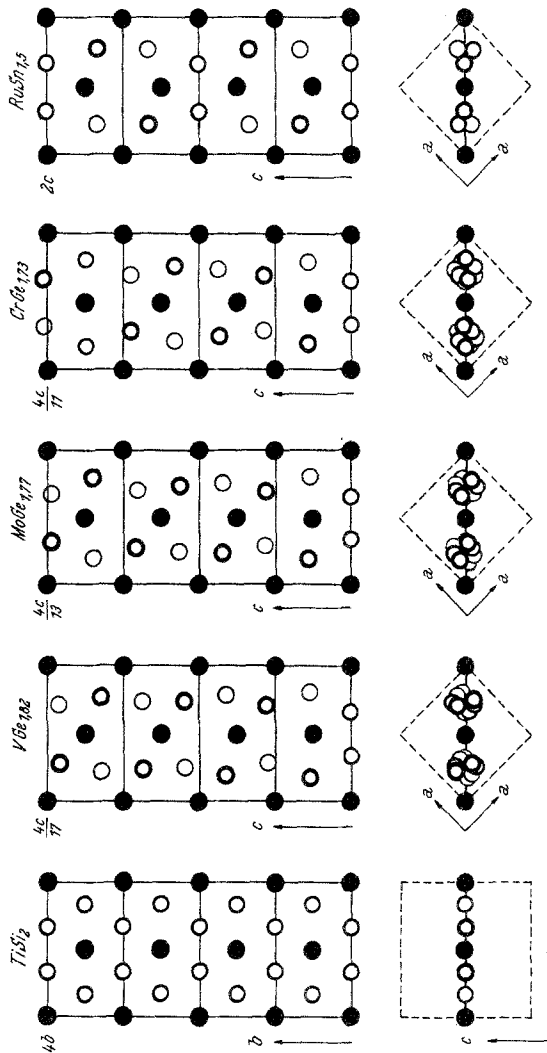


Abb. 1. Teile der pseudohexagonalen Schichten, entstanden aus der erzeugenden Ebene des TiSi_2 -Typs, in den Strukturen der Verbindungen V_1Ge_3 , Mo_1Ge_3 , Cr_1Ge_3 , Mn_1Si_3 und Ru_2Si_3 .

in enger Beziehung zum TiSi_2 -Typ stehen¹⁻⁵. Die genaue Analyse der Struktur und Zusammensetzung hat bemerkenswerte Gesichtspunkte ergeben, indem erstens ein neuartiges Bauprinzip auftritt und zweitens

¹ O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **94**, 681 und 924 (1963).

² O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **95**, 1527 (1964).

³ H. Völlenklee, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1544 (1964).

⁴ A. Wittmann und H. Nowotny, J. Less Common Metals **9**, 303 (1965).

⁵ H. Nowotny, Berg- u. Hüttenmänn. Mh. **110**, 171 (1965).

ein Zusammenhang zwischen der Größe des Si- bzw. Ge-Defektes und der Elektronenkonzentration beobachtet wird. Schließlich stellt sich heraus, daß es pseudohomogene Gebiete gibt, in welchen sich die auftretenden Phasen bezüglich des Si- oder Ge-Gehaltes zwar nur geringfügig unterscheiden, was aber trotzdem zur Ausbildung von verschiedenen Vielfachen einer Unterzelle in einer Achsenrichtung führt. Dieses eigentümliche Bauprinzip geht unmittelbar aus Abb. 1 hervor, welche einerseits die erzeugende Ebene im TiSi_2 -Typ — auf 2 Ti-Atome entfallen 4 Si-Atome — und andererseits die entsprechenden Schichtelemente einiger schon früher beschriebener Defektdigermanide bzw. -distannide⁶ aufzeigt. Für diese ist charakteristisch, daß sich bei gleicher Anordnung der Metallatome das Teilgitter der Ge- bzw. Sn-Atome systematisch in der *c*-Richtung streckt; dabei tritt eine Wellung der erzeugenden Schicht auf, weil andernfalls ein Teil der Ge- bzw. Sn-Atome dem Metallgitter zu nahe kommen würde. Die zutage tretende Unterzelle enthält demnach, bezogen auf zwei Metallatome, weniger als 4 Ge- bzw. Sn-Atome. Allerdings bleibt eine angenähert hexagonale Anordnung (Aufriß der erzeugenden Ebene) teilweise erhalten. Dieses Bauprinzip unterscheidet sich eindeutig von jenem der Polytypie, da sich nämlich mit der Vervielfachung der Unterzelle auch die Zusammensetzung ändert.

Aus dem Defekt geht auch bei den schon früher beschriebenen Vertretern ein Zusammenhang mit der Valenzelektronenkonzentration (*V.E.K.*) hervor, etwa in den Reihen $\text{TiGe}_2 \rightarrow \text{VGe}_{1,82} \rightarrow \text{CrGe}_{1,73}$ und $\text{MoGe}_{1,77} \rightarrow \text{RuGe}_{1,5} \rightarrow \text{RhGe}_{1,3}$.

Ein ähnliches Verhalten findet man auch bei teilweiser Substitution von Mn durch Cr oder Fe in $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, wobei Erhöhung der *V.E.K.* durch Fe den Si-Gehalt gemäß $(\text{Mn, Fe})\text{Si}_{1,68}$ absenkt und Erniedrigung der *V.E.K.* durch Cr den Si-Gehalt gemäß $(\text{Mn, Cr})\text{Si}_{1,76}$ erhöht⁷. Analog kann eine Verminderung der *V.E.K.* durch Ge/Ga-Austausch zu einer Aufhebung des Defektes führen: $\text{RuGe}_{1,5} \rightarrow \text{RuGa}_2$ (TiSi_2 -Typ)⁸.

Es wurde daher untersucht, ob diese Regelmäßigkeiten auch bei anderen Systemen vom Typ *T*—Ga—Ge in Erscheinung treten, wobei insbesondere die Frage geprüft werden sollte, wieweit solche quasi-kontinuierlichen Folgen von Phasen existieren, die sich lediglich im Vielfachen *n* und dem dazugehörigen Defekt unterscheiden.

⁶ O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **95**, 1538 (1964).

⁷ H. Völlenkke, Dissertation, Universität Wien, 1964.

⁸ W. Jeitschko, H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 838 (1963).

Die Phasen Rh(Ga, Ge)_{2-x} und Ir(Ga, Ge)_{2-x}

Nach Parthé⁹ gehört RhGe_{1,3} (RhGe_{2-x}) ebenfalls in die Klasse der Defektdigermanide. Auch sprechen die Gitterparameter von Ir₄Ge₅

Tabelle 1. Auswertung von Pulveraufnahmen der Gallide Rh₁₀Ga₁₇ und Ir₃Ga₅ (CrK α -Strahlung); d = diffus

Unter- zelle (hkl')	(hkl)	Rh ₁₀ Ga ₁₇			Ir ₃ Ga ₅			
		10 ³ · sin ² θ ber.	10 ³ · sin ² θ beob.	Int. beob.	(hkl)	10 ³ · sin ² θ ber.	10 ³ · sin ² θ beob.	Int. beob.
(101)	(1 0 10)	97,0	97,6	ms	(1 0 3)	97,3	98,1	mst
(200)	(2 0 0)	155,2	155,2	ss	(2 0 0)	154,8	155,2	ms
	(2 1 7)	222,6	223,3	mst	(2 1 2)	219,5	220,4	ms
	(1 1 17)	245,2	246,2	mst	(1 1 5)	240,2	241,0	ms
(211)	(2 1 10)	252,3	253,0	st ⁻	(2 1 3)	252,1	253,0	st
(220)	(2 2 0)	310,5	311,1	st	(2 2 0)	309,7	311,1	st
(112)	(1 1 20)	310,4			(1 1 6)	311,9		
	(1 0 24)	374,1	374,0	ss				
	(3 1 3)	393,3	392,6	ss				
(301)	(3 0 10)	407,5	408,0	mst	(3 0 3)	407,0	mst	mst
	(3 1 14)	502,2	501,7	ss				
(321)	(3 2 10)	562,5	562,7	m	(3 2 3)	561,8	564,4	mst d
(103)	(1 0 30)	562,7			(1 0 9)	566,2		
	(2 1 27)	618,5	619,3	mst	(2 1 8)	610,3	609,1	ms
(400)	(4 0 0)	620,9			(4 0 0)	619,4	621,0	mst
(312)	(3 1 20)	621,0	(3 1 6)	621,5				
	(0 0 34)	672,9	672,6	s				
	(3 0 24)	684,6	685,7	ms	(3 0 7)	667,5	667,7	ss
	(4 1 7)	688,3			(4 1 2)	684,1	684,1	ss
(411)	(4 1 10)	718,0	717,6	mst	(4 1 3)	716,7	719,2	st d
(213)	(2 1 30)	718,0			(2 1 9)	721,0		
(420)	(4 2 0)	776,2	778,1	mst	(4 2 0)	774,2	773,8	mst
	(4 2 3)	781,4						
	(3 3 14)	812,7	813,3	s				
	(2 0 34)	828,1	828,0	ms	(2 0 10)	806,0	805,1	ms
	(3 2 24)	839,6	839,7	ms	(3 2 7)	822,3	822,7	ms
(402)	(4 0 20)	853,8	853,6	ss				
(303)	(3 0 30)	873,2	872,7	m	(3 0 9)	875,9	875,1	mst
(332)	(3 3 20)	931,4	931,3	st ⁺	(3 3 6)	931,2	931,3	sst
(004)	(0 0 40)	931,4						

(IrGe_{1,25}) [$a = 5,64$ und $c = 4 \times 4,56$ Å] nach Bhan und Schubert¹⁰ dafür, daß diese Phase ein analoges Defektdigermanid ist.

Die Proben wurden durch Glühen entsprechender Pulvermischungen (ca. 0,05 g) in evakuierten Quarzampullen hergestellt. Nach 6stdg. Behandlung bei 1000° C wurden die Legierungen 50 Stdn. bei 800° C (ternäre

⁹ E. Parthé, Persönl. Mitteilung.

¹⁰ S. Bhan und K. Schubert, Z. Metallkde. **51**, 327 (1960).

Ir-Verbindungen; Ir_4Ge_5 bei 1100°C) bzw. 50 Stdn. bei 700°C (Rh-Verbindungen und Ir-Gallid) getempert.

Die hier zu erwartenden Gallide von Rh und Ir wurden bei einer Zusammensetzung $\text{RhGa}_{1,7}$ und $\text{IrGa}_{1,7}$ homogen erhalten. Pulver- bzw. *DK*- und *Weissenberg*-Aufnahmen um [100] bestätigen wieder das oben dargestellte Bauprinzip, wobei für das Rhodiumgallid eine 10fache, für das Iridiumgallid dagegen eine 3fache Unterzelle gefunden wurde. Die

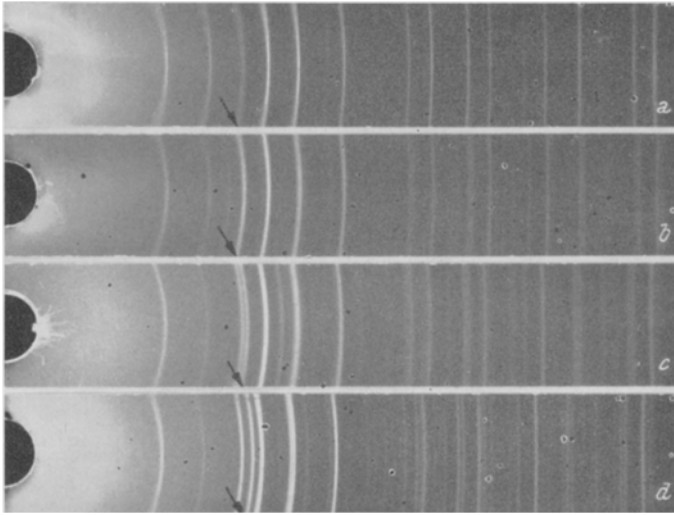


Abb. 2. Ausschnitte (vergr.) aus Pulveraufnahmen (CuK_α -Strahlung) der beiden isotypen Phasen $\text{Ir}(\text{Ga}_{0,8}\text{Ge}_{0,4})_{1,5}$ (a) und $\text{RuGe}_{1,5}$ (b); Verschiebung des stärksten Überstrukturreflexes (111) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei $\text{Ru}(\text{Ga}_{0,15}\text{Ge}_{0,85})_{1,5}$ (c) und $\text{Ru}(\text{Ga}_{0,25}\text{Ge}_{0,6})_{1,5}$ (d)

Auswertung von Pulveraufnahmen geht aus Tab. 1 hervor; die Gitterparameter [\AA] sind:

$$\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17} (\overline{\text{P4c2}}): a = 5,813, c = 47,46, c/10 a = 0,816;$$

$$\text{Ir}_3\text{Ga}_5 (\overline{\text{P4n2}}): a = 5,823, c = 14,20, c/3 a = 0,813.$$

Es wurden nunmehr Proben in den Reihen $\text{Rh}(\text{Ga}, \text{Ge})_{2-x}$ bzw. $\text{Ir}(\text{Ga}, \text{Ge})_{2-x}$ angesetzt, derart daß bei eingestelltem Verhältnis Ga/Ge die Defektkonzentration von (Ga, Ge) zwischen Gallid und Germanid variiert. Tatsächlich zeigt sich, daß in allen der so hergestellten Legierungen homogene Phasen vorliegen, die bezüglich des Metallteilgitters, *nicht aber hinsichtlich des Vielfachen n*, gleich sind. Das heißt, daß zwischen $\text{Rh}_{17}\text{Ge}_{22}$ und $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$ bzw. Ir_4Ge_5 und Ir_3Ga_5 ein Pseudokontinuum von Zwischenphasen besteht. Es ist daher anzunehmen, daß andere Legierungen auf dieser Reihe ebenfalls zu solchen homogenen Phasen mit verschiedenem n führen.

Diese aus Pulveraufnahmen abgeleiteten Überlegungen sind durch die Auswertung der Einkristallaufnahmen von $Rh_{39}(Ga_{0,5}Ge_{0,5})_{58}$ gesichert, die nach Indizierung innerhalb der Meßgenauigkeit eine c -Achse

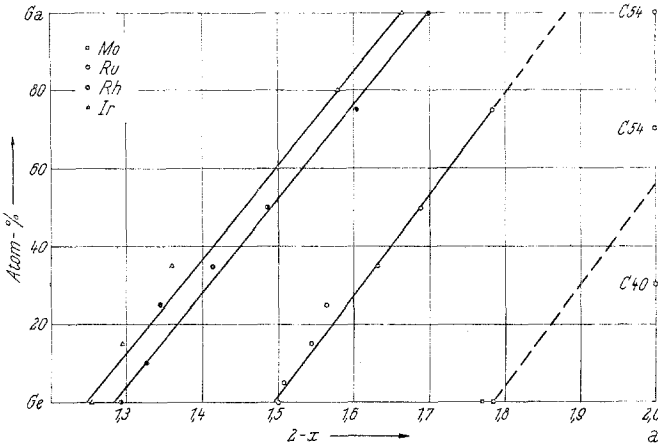


Abb. 3a. Zusammensetzung der Phasen $Ru(Ga, Ge)_{2-x}$, $Rh(Ga, Ge)_{2-x}$, $Ir(Ga, Ge)_{2-x}$ und $Mo(Ga, Ge)_{2-x}$ in Abhängigkeit vom Ga/Ge-Verhältnis (V.E.K.)

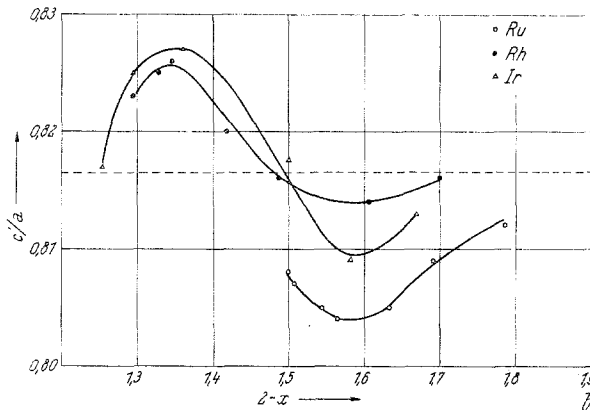


Abb. 3b. Verlauf von c/a der Unterzelle für die Phasen $Ru(Ga, Ge)_{2-x}$, $Rh(Ga, Ge)_{2-x}$ und $Ir(Ga, Ge)_{2-x}$

von $39 \times 4,66_5$, also $181,9 \text{ \AA}$ ergibt. Ebenso könnte innerhalb der Meßfehler eine Zuordnung nach höherem n , z. B. von $Rh_{41}(Ga_{0,5}Ge_{0,5})_{61}$ mit einer c -Achse $41 \times 4,66_5 = 191,4 \text{ \AA}$ erfolgen. Eine weitere Stütze erfährt dieses Ergebnis z. B. dadurch, daß die Phase $Ir_{17}(Ga_{0,15}Ge_{0,85})_{22}$ mit $Rh_{17}Ge_{22}$, $Ir_2(Ga_{0,6}Ge_{0,4})_3$ mit Ru_2Ge_3 isotyp ist (Abb. 2).

Die Phasen $\text{Ru}(\text{Ga}, \text{Ge})_{2-x}$

Ein Ru-Germanid $\text{RuGe}_{1,5}$, das sich in obige Klasse einreicht, ist bereits beschrieben worden^{1, 11}, dagegen kristallisiert das Ru-Gallid RuGa_2 bereits im TiSi_2 -Typ, also defektfrei⁸. Deshalb wurde eine analoge Reihe $\text{Ru}(\text{Ga}, \text{Ge})_{2-x}$ angesetzt. Die Ru-Legierungen wurden 50 Stdn. bei 800°C gegliht. Im Bereich mit atomarem Ga/Ge-Verhältnis 5/95 bis 75/25 beobachtet man dieselbe Erscheinung wie bei $\text{Rh}(\text{Ga}, \text{Ge})_{2-x}$ und $\text{Ir}(\text{Ga}, \text{Ge})_{2-x}$. Der Grund für das beschränkte Gebiet der Pseudohomogenität ist darin zu suchen, daß einerseits bei $\text{RuGe}_{1,5}$ zusätzlich eine Vervielfachung in Richtung der a -Achse besteht und andererseits RuGa_2 bereits im TiSi_2 -Typ auftritt.

Wie ebenfalls in Abb. 2 als Beweis gezeigt wird, sieht man den Wechsel in der Vervielfachung deutlich an der Wanderung der charakteristischen Überstrukturreflexe. Ein überzeugendes Beispiel liefert wieder die Isotypie von $\text{Ru}_{23}(\text{Ga}, \text{Ge})_{41}$ mit $\text{Mo}_{23}\text{Ge}_{41}$ (gleiches Vielfaches n).

Aus Abb. 3a geht die in sich geschlossene Darstellung der Bereiche hervor; sie läßt eindeutig die Relation zwischen Defekt und $V.E.K.$ erkennen. Außerdem ergibt sich ein bemerkenswerter Gang im Achsenverhältnis c'/a , das, vom Idealwert 0,816 ausgehend, zunächst ein Maximum bei relativ großem Defekt durchschreitet, bei ca. $T\text{Ge}_{1,5}$ wieder dem Idealwert zustrebt und schließlich bei noch geringerem Defekt ein Minimum erreicht (Abb. 3b). Aus Gründen der besseren Vergleichsmöglichkeit wurden in Tab. 2 die Parameter der Unterzelle gewählt. Für jene Phasen, die in den Bereichen zwischen den durch Einkristallaufnahmen gesicherten Verbindungen liegen, wurde der Wert für n aus Pulveraufnahmen ermittelt*.

Eine weitere Stütze für den dargelegten Aufbau liefert schließlich die lineare Zunahme im Volumen als Funktion der Zusammensetzung bei $\text{Ru}(\text{Ga}, \text{Ge})_{2-x}$, $\text{Rh}(\text{Ga}, \text{Ge})_{2-x}$ und $\text{Ir}(\text{Ga}, \text{Ge})_{2-x}$ (Tab. 2).

Die Frage, warum sich bei mehr oder weniger beliebigem Ga/Ge-Verhältnis stets homogene Phasen einstellen, kann wie folgt beantwortet werden: zwischen den in der Zusammensetzung eng aufeinanderfolgenden Phasen (verschiedenes n) bestehen zweifellos nur außerordentlich kleine energetische Unterschiede, so daß allein durch geringe Gitterspannungen jeweils eine Form der nächst benachbarten ihre Gestalt aufzuprägen vermag. Ein Hinweis für diese Interpretation ist das gelegentliche Auftreten fehlgeordneter Strukturen.

* Zur Berechnung von Zusammensetzung sowie Vervielfachung der Unterzelle aus den Pulveraufnahmen vgl. Völlenkne⁷.

¹¹ O. Schwomma, Dissertation, Universität Wien, 1964.

Die Phasen Mo(Ga_{0,3}Ge_{0,7})₂ und Mo(Ga_{0,7}Ge_{0,3})₂

Das zur selben Klasse gehörige Mo-Germanid wurde bereits ausführlich behandelt^{3, 7} und als jenes Beispiel beschrieben, bei dem innerhalb eines engen Bereiches die Phasen Mo₁₃Ge₂₃(MoGe_{1,789}), Mo₉Ge₁₆

Tabelle 2. Gitterparameter [Å], Zusammensetzung und Volumen der Unterzelle für die Verbindungen Ru(Ga,Ge)_{2-x}, Rh(Ga,Ge)_{2-x} und Ir(Ga,Ge)_{2-x}

Formel $T_n(\text{Ga, Ge})_m$	Ver- hält- nis Ga:Ge	(Ga + Ge)	(Ga + Ge)	<i>a</i>	<i>c</i> *	<i>c/a</i> *	<i>V</i> *	<i>n</i>
		$\frac{T}{\text{beob.}}$	$\frac{T}{\text{ber.}}$					
		± 0,004		± 0,004	± 0,004			
Ru ₂ Ge ₃	0:1	1,499	1,500	5,718*	4,620	0,808	151,0	2
Ru ₆₉ (Ga,Ge) ₁₀₄	5:95	1,507	1,507	5,727	4,623	0,807	151,6	69
Ru ₁₁ (Ga,Ge) ₁₇	15:85	1,544	1,544	5,750	4,630	0,805	153,1	11
Ru ₂₃ (Ga,Ge) ₃₆	25:75	1,565	1,565	5,762	4,630	0,804	153,7	23
Ru ₁₉ (Ga,Ge) ₃₁	35:65	1,633	1,632	5,795	4,666	0,805	156,7	19
Ru ₁₃ (Ga,Ge) ₂₂	50:50	1,690	1,692	5,820	4,707	0,809	159,4	13
Ru ₂₃ (Ga,Ge) ₄₁	75:25	1,784	1,783	5,865	4,760	0,812	163,7	23
Rh ₁₇ Ge ₂₂	0:1	1,291	1,294	5,603	4,613	0,823	144,8	17
Rh ₄₃ (Ga,Ge) ₅₇	10:90	1,327	1,326	5,623	4,640	0,825	146,7	43
Rh ₂₃ (Ga,Ge) ₃₁	25:75	1,346	1,348	5,620	4,642	0,826	146,7	23
Rh ₁₂ (Ga,Ge) ₁₇	35:65	1,415	1,417	5,680	4,655	0,820	150,3	12
Rh ₃₉ (Ga,Ge) ₅₈	50:50	1,487	1,487	5,714	4,665	0,816	152,3	39
Rh ₄₃ (Ga,Ge) ₆₉	75:25	1,605	1,605	5,770	4,695	0,814	156,3	43
Rh ₁₀ Ga ₁₇	1:0	1,699	1,700	5,813	4,746	0,816	160,4	10
Ir ₄ Ge ₅	0:1	1,253	1,250	5,616	4,587	0,817	144,7	4
Ir ₁₇ (Ga,Ge) ₂₂	15:85	1,296	1,294	5,625	4,640	0,825	146,8	17
Ir ₁₁ (Ga,Ge) ₁₅	35:65	1,361	1,364	5,657	4,680	0,827	149,8	11
Ir ₂ (Ga,Ge) ₃	60:40	1,502	1,500	5,722**	4,680	0,818	153,2	2
Ir ₁₉ (Ga,Ge) ₃₀	80:20	1,580	1,579	5,790	4,686	0,809	157,1	19
Ir ₃ Ga ₅	1:0	1,665	1,667	5,823	4,732	0,813	160,4	3

* bezogen auf die Unterzelle

** Vervielfachung der Unterzelle wie bei Ru₂Ge₃

(MoGe_{1,778}) und Mo₂₃Ge₄₁(MoGe_{1,783}) nachgewiesen werden konnten. Während Zelle und Zusammensetzung von Mo₁₃Ge₂₃ durch Einkristallaufnahmen gesichert sind, lagen für Mo₉Ge₁₆ und Mo₂₃Ge₄₁ nur Pulveraufnahmen vor. Inzwischen konnten Elementarzelle und Zusammensetzung für ein Mo-Germanid MoGe_{1,7} von Brown¹² auch aus Einkristallaufnahmen bestätigt werden. Die Gitterparameter stimmen mit jenen

¹² A. Brown, Nature [London] **206**, 502 (1965).

für $\text{Mo}_9\text{Ge}_{16}$ überein ($a = 5,994$, $c = 4,888 \text{ \AA}$ gegenüber $a = 5,991$ und $c = 4,891 \text{ \AA}$ — jeweils für die Unterzelle).

Über ein Mo-Gallid ähnlicher Zusammensetzung mit analogem Aufbau ist nichts bekannt. Nach dem Schema in Abb. 3a könnte die Existenz

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{Mo}(\text{Ga}_{0,3}\text{Ge}_{0,7})_2\text{-TaSi}_2$ -Typ (CrK α -Strahlung)

(<i>hkl</i>)	$10^3 \cdot \sin^2 \Phi$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Phi$ beob.	Intensität ber. für $\text{MnAl}_{0,75}\text{Si}_{1,25}^{13}$	Intensität beob.
(0001)	29,3	—	0	—
(10 $\bar{1}$ 0)	74,8	—	1,5	—
(10 $\bar{1}$ 1)	104,1	106,0	22,3	ss
(0002)	117,3	—	0	—
(10 $\bar{1}$ 2)	192,1	—	3,2	—
(11 $\bar{2}$ 0)	224,4	226,2	4,4	ms
(11 $\bar{2}$ 1)	253,7	254,5	29,6	st ⁺
(0003)	263,9	265,3	11,4	m
(20 $\bar{2}$ 0)	299,2	300,6	1,8	ss
(20 $\bar{2}$ 1)	328,5	—	0	—
(10 $\bar{1}$ 3)	338,7	—	0,3	—
(11 $\bar{2}$ 2)	341,7	342,2	13,9	st
(20 $\bar{2}$ 2)	416,5	—	0	—
(0004)	469,1	—	0	—
(11 $\bar{2}$ 3)	488,3	489,5	3,1	ms
(21 $\bar{3}$ 0)	523,7	—	0,2	—
(10 $\bar{1}$ 4)	543,9	—	0,5	—
(21 $\bar{3}$ 1)	553,0	—	1,4	—
(20 $\bar{2}$ 3)	565,1	—	1,5	—
(21 $\bar{3}$ 2)	641,0	—	1,4	—
(30 $\bar{3}$ 0)	673,3	673,5	1,7	s
(11 $\bar{2}$ 4)	693,5	693,8	13,2	st
(30 $\bar{3}$ 1)	702,6	703,4	14,2	st
(0005)	733,0	—	0	—
(20 $\bar{2}$ 4)	768,3	—	0	—
(21 $\bar{3}$ 3)	787,6	—	0,0	—
(30 $\bar{3}$ 2)	790,6	790,4	20,2	st ⁺
(10 $\bar{1}$ 5)	807,8	—	0,7	—
(2240)	897,7	897,7	nicht berechnet	sst
(2241)	927,0	—	nicht berechnet	—
(30 $\bar{3}$ 3)	937,2	937,3	nicht berechnet	mst
(11 $\bar{2}$ 5)	957,4	957,4	nicht berechnet	sst

eines entsprechenden Gallides ausgeschlossen werden. Ebenso ist ein Ga/Ge-Austausch im Mo-Germanid nur in beschränktem Maße zu erwarten. Außerdem kann sich, ähnlich wie bei Ru—Ga—Ge, bereits die Tendenz zur Ausbildung einer der Strukturen vom Super-Typ bemerkbar machen.

Die Herstellung von Mo—Ga—Ge-Legierungen erfolgte wie im Falle der Ru—Ga—Ge-Proben. Es wurden zwei singuläre Kristallarten aufgefunden, und zwar $\text{Mo}(\text{Ga}_{0,3}\text{Ge}_{0,7})_2$ mit TaSi_2 -Typ und $\text{Mo}(\text{Ga}_{0,7}\text{Ge}_{0,3})_2$

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{Mo}(\text{Ga}_{0,7}\text{Ge}_{0,3})_2$ - TiSi_2 -Typ (CrK α -Strahlung)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ beob.	Intensität berechnet für $\text{MnAl}_{1,3}\text{Si}_{0,7}$	Intensität beob.
(111)	89,7	—	51,8	—
(202)	141,6	—	29,1	—
(113)	224,9	—	14,1	—
(311)	237,7	238,7	166	sst
(004)	270,4	271,5	74,0	st ⁻
(022)	284,6	285,5	125	st ⁺
(220)	291,0	—	8,3	—
(400)	296,0	—	4,2	—
(313)	372,9	374,0	85,0	st
(115)	495,3	—	4,3	—
(131)	523,7	—	4,3	—
(511)	533,7	—	4,0	—
(224)	561,4	561,9	8,1	ss
(404)	566,4	—	4,0	—
(422)	580,6	581,7	7,8	ss
(315)	643,3	644,5	62,5	st
(133)	658,9	—	4,0	—
(513)	668,9	—	4,1	—
(331)	671,7	672,6	66,7	st
(206)	682,4	—	4,0	—
(602)	733,6	734,7	77,6	st
(333)	806,9	807,2	110	st ⁺
(026)	825,4	825,4	102	st ⁺
(040)	868,0	868,0	nicht berechnet	m
(620)	883,0	883,0	nicht berechnet	st ⁺

mit TiSi_2 -Typ; das heißt, die letztgenannte ternäre Phase entspricht tatsächlich dem RuGa_2 . Die Auswertung von Pulveraufnahmen der beiden ternären Phasen geht aus den Tab. 3 und 4 hervor. Die Gitterparameter [\AA] sind:

$$\begin{aligned} \text{Mo}(\text{Ga}_{0,3}\text{Ge}_{0,7})_2 \text{ (C 40): } & a = 4,835, \\ & c = 6,69 \text{ \AA}, \\ & c/a = 1,384. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mo}(\text{Ga}_{0,7}\text{Ge}_{0,3})_2 \text{ (C 54): } & a = 8,42, \\ & b = 4,92 \text{ und} \\ & c = 8,81 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Überraschend ist die Feststellung, daß im Mo-Germanid praktisch keine Substitution des Ge durch Ga erfolgt. Dies hängt vermutlich mit

der hohen Stabilität des C 40-Typs zusammen. Dagegen läßt sich bei $\text{V}_{17}\text{Ge}_{31}$ durch Ga/Ge-Substitution der Defekt noch ein wenig verringern ($\text{VGe}_{1,823}$ bis $\text{VGe}_{1,830}$).

Die Verhältnisse bei Mo—Ga—Ge bilden ein vollkommenes Gegenstück zu Mn—Al—Si, indem $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ zum charakteristischen Defekt-Typ gehört, $\text{Mn}(\text{Al}_{0,37}\text{Si}_{0,63})_2$ im TaSi_2 -Typ und $\text{Mn}(\text{Al}_{0,65}\text{Si}_{0,35})_2$ im TiSi_2 -Typ kristallisiert¹³. Wieder bedeutet eine Erniedrigung der *V.E.K.* einen Übergang von der TaSi_2 - zur TiSi_2 -Struktur^{5, 14}.

¹³ J. B. Kusma und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **95**, 1266 (1964).

¹⁴ H. Nowotny, in: P. A. Beck: *Electronic Structure and Alloy Chemistry of Transition Elements*. New York, London, 1963.