

Die Kristallstruktur der Verbindungen $V_{11}Ge_8$, $Cr_{11}Ge_8$ und $Mn_{11}Ge_8$

Von

P. Israiloff, H. Völlenkke und A. Wittmann†

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Juli 1974)

*The Crystal Structure of the Compounds $V_{11}Ge_8$, $Cr_{11}Ge_8$, and
 $Mn_{11}Ge_8$*

The crystal structure of the isotypic compounds $T_{11}Ge_8$ ($T = V, Cr, Mn$) has been determined by means of direct methods from *Weissenberg* data of a $Cr_{11}Ge_8$ single crystal. A final R -value of 7.7% was obtained by least squares refinement based on 684 observed reflexions. The orthorhombic unit cell (Pnam- D_{2h}^{16}) with the dimensions $a = 13.171$, $b = 15.775$ and $c = 4.939$ Å contains 4 formula units $Cr_{11}Ge_8$. Atoms are arranged mainly in primary layers at $z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ with nets comprising squares, pentagons and hexagons which are all centered by atoms of secondary layers at $z \approx 0, \frac{1}{2}$. Secondary layer atoms form T — T -chains as well as Ge—Ge-chains in z -direction with short bond lengths (2.47 Å). The structural relationship between $Cr_{11}Ge_8$, Cr_5Ge_3 (W_5Si_3 -type) and V_6Si_5 is discussed.

Einleitung

Isotype Verbindungen der Zusammensetzung $T_{11}Ge_8$ mit $T = V, Cr, Mn$ sind erstmals von *Völlenkke et al.*¹ angegeben worden. In älteren Arbeiten wurden diese Phasen als „ $\approx V_3Ge_2$ “², „ Cr_4Ge_3 “³ bzw. „ Cr_3Ge_2 “⁴ und „ Mn_3Ge_2 “⁵ beschrieben. Für die Formel $T_{11}Ge_8$ sprach die gute Übereinstimmung der pyknometrisch und röntgenographisch bestimmten Dichten für vier Formeleinheiten in den aus Einkristallaufnahmen ermittelten orthorhombischen Elementarzellen. Die gefundenen kurzen c -Parameter (≈ 5 Å) und die intensitätsmäßige Übereinstimmung der $(hk0)$ - und $(hk4)$ -Reflexe einerseits sowie der $(hk1)$ - und $(hk3)$ -Reflexe andererseits deuten auf eine schichtweise Anordnung der Atome in $z = 0$

und $\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ hin und sprechen für eine Strukturverwandtschaft mit dem Mn_5Si_3 -Typ (D8_8) bzw. dem W_5Si_3 -Typ (D8_m).

Bei magnetothermischen Untersuchungen des Zweistoffsystems Mn—Ge schlossen *Wachtel* und *Henig*⁶ aus dem Suszeptibilität—Umwandlung-Diagramm ebenfalls auf eine strukturelle Verwandtschaft der beiden Verbindungen Mn_5Ge_3 (D8_8 -Typ) und „ Mn_3Ge_2 “ ($\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$). In weiteren Arbeiten über die Systeme Mangan—Germanium und Chrom—Germanium wird einerseits die Existenz einer Phase „ Mn_3Ge_2 “ bestätigt⁷ und andererseits die Auswertung eines Pulverdiagramms von „ Cr_4Ge_3 “⁸ mitgeteilt. Die physikalischen Eigenschaften des Chrom-^{9–14} und des Mangangermanides^{15–20} sind weitgehend bekannt; vom Vanadiumgermanid liegen ebenfalls Messungen von elektrischen und magnetischen Eigenschaften vor^{12, 21}.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsstoffe dienten reinste Metallpulver von V, Cr und Mn (99,99%) und reines, pulverförmiges Germanium (99,9%). Homogenisierte Pulvermischungen (jeweils etwa 0,5 g) der Zusammensetzung $T_{11}\text{Ge}_8$ wurden unter Vak. in Quarzröhrchen eingeschmolzen. Bei den $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ - und V_{11}Ge_8 -Proben erfolgte die Umsetzung durch 60stdg. Sintern bei 1000 °C. Die $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ -Proben wurden zunächst bei 1000 °C geschmolzen und sodann 43 Stdn. bei 700 °C getempert.

Pulverdiagramme ($\text{CrK}\alpha$ -Strahlung) der so erhaltenen Proben zeigten die Linienmuster der gewünschten Verbindungen $T_{11}\text{Ge}_8$. An Hand von *Guinier*-Aufnahmen ($\text{CuK}\alpha_1$) konnten die Werte der von *Völlenkle* et al.¹ angegebenen Gitterparameter verbessert werden (Tab. 1). Von jeder Verbindung wurden Einkristalle isoliert und Drehkristall- sowie *Weissenberg*-Aufnahmen um [001] mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung angefertigt, welche die Isotypie bestätigten.

Tabelle 1. *Gitterparameter (in Å) der Germanide $T_{11}\text{Ge}_8$; in Klammern: Fehler der letzten Stellen*

	a	b	c
V_{11}Ge_8	13,398 (3)	16,135 (4)	5,017 (1)
$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$	13,171 (3)	15,775 (4)	4,939 (1)
$\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$	13,201 (3)	15,878 (4)	5,087 (1)

Zur Strukturanalyse diente ein nadelförmiger $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ -Einkristall von 0,02 mm Durchmesser und 0,64 mm Länge, der um die Nadelachse (*c*-Achse) justiert wurde. Integrierte, nach dem Äqui-Inklinations-Verfahren hergestellte *Weissenberg*-Aufnahmen ($\text{CuK}\alpha$) der 0. bis 4. Schichtlinie sind photometrisch ausgewertet worden (Mikrodensitometer der Fa. Enraf-Nonius, Delft). Die Ermittlung der Schwärzungskurve des verwendeten Röntgenfilmes (Agfa, Osray-T 4) erfolgte nach einer von *Bayer*²²

angegebenen Methode. Insgesamt wurden 684 kristallographisch unabhängige Reflexe erfaßt. Parallelmessungen in benachbarten Oktanten ergaben keine nennenswerten Intensitätsunterschiede.

Strukturbestimmung

Aus den Einkristallaufnahmen konnten das Auslöschungsgesetz ($0kl$) nur mit $k + l = 2n$, ($h0l$) nur mit $h = 2n$ sowie die in Frage kommenden Raumgruppen $Pna2_1-C_{2v}^9$ und $Pnam-D_{2h}^{16}$ bestätigt werden¹.

Nach Durchführung einer Datenreduktion unter Berücksichtigung einer Absorptionskorrektur für zylindrische Kristalle sowie der Lorentz-Polarisationsfaktoren²³ wurden die so erhaltenen Strukturamplituden mit dem aus einer Wilson-Statistik gewonnenen Skalenfaktor auf eine absolute Basis gebracht und in normalisierte Strukturamplituden ($|E|$ -Werte) umgerechnet. Da ein mit den normalisierten Strukturamplituden durchgeführter, statistischer Zentrumstest keine signifikante Aussage lieferte, wurde der weiteren Rechnung die wahrscheinlichere zentrische Raumgruppe $Pnam$ zugrunde gelegt. Für die 100 größten $|E|$ -Werte wurden mittels des Rechenprogramms MULTAN²⁴ nach direkten Methoden Vorzeichen bestimmt. An Hand von 600 Σ_2 -Beziehungen, drei den Ursprung fixierenden Reflexen sowie weiteren drei mit den Phasen 0 und π durchvariierten Reflexen lieferte das Programm 8 verschiedene Phasensätze.

Eine mit dem Phasensatz, welcher mit Abstand die beste innere Konsistenz aufwies, durchgeführte Fourier-Synthese (E -Synthese) ergab in der asymmetrischen Einheit 19 etwa gleich hohe Peaks, nämlich 6 mit $z = 0$ und 13 mit $z = \frac{1}{4}$. Dies entspricht 3 unabhängigen 8 (d)-Lagen ($z = 0$) und 13 4 (c)-Lagen ($z = \frac{1}{4}$). Da zunächst keine sichere Unterscheidung der Cr- und Ge-Peaks möglich war, wurden die ersten Strukturfaktoren mit einem mittleren Atomformfaktor berechnet und lieferten für den gesamten Datensatz einen R -Wert von ca. 30%. Aus einer Fourier-Synthese (F -Synthese) mit allen Reflexen konnte nunmehr auf Grund der Peakhöhen eindeutig zwischen Cr- und Ge-Atomen unterschieden und damit die Formel $Cr_{11}Ge_8$ ($Z = 4$) verifiziert werden. Der R -Wert sank daraufhin auf 21,6%.

Strukturverfeinerung

Die Verfeinerung der Atomparameter und isotroper Temperaturfaktoren erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate und führte zunächst auf $R = 13\%$. Eine Nachskalierung der Schichtlinien ergab eine weitere Verbesserung auf $R = 12,2\%$.

Es zeigte sich, daß bei den starken Reflexen die beobachteten Strukturamplituden ($|F_0|$ -Werte) stets beträchtlich kleiner als die

berechneten ($|F_c|$ -Werte) waren. Diese Erscheinung ist vermutlich weitgehend auf Extinktion zurückzuführen, welche bei Schwermetall- und intermetallischen Verbindungen einen starken Einfluß auf die Intensitäten nimmt²⁵. Eine Extinktionskorrektur schien daher angebracht.

Ohne großen experimentellen und rechnerischen Aufwand läßt sich meist nur die sekundäre Extinktion erfassen. Nach *Zachariasen*²⁶ gilt für einen korrigierten $|F_0|$ -Wert in erster Näherung

$$|F_0|_{\text{corr}} = |F_0| (1 + C |F_0|^2),$$

wobei C eine zu adaptierende Konstante ist. Zur Ermittlung von C wurde zunächst

$$|F_0|_{\text{corr}} \equiv |F_c|$$

gesetzt. Teilt man nun den gesamten $|F_c|$ -Bereich in eine Anzahl M von Intervallen (z. B. vier) mit nicht zu geringer Reflexanzahl und summiert pro Intervall über alle n_m Reflexe, so wird mit einer durch

$$\sum_{m=1}^M n_m = N$$

gegebenen, gesamten Reflexanzahl die Beziehung

$$\sum_{i=1}^{n_m} |F_c|_i = \sum_{i=1}^{n_m} |F_0|_i (1 + C |F_0|_i^2)$$

erhalten. Diese Gleichung läßt sich durch Einführen einer mittleren Intensität I_m pro Intervall und Berücksichtigen des für sämtliche Reflexe gültigen Skalenfaktors k des Ausgangsdatensatzes in erster Näherung zu

$$\sum_{i=1}^{n_m} |F_c|_i = k (1 + CI_m) \sum_{i=1}^{n_m} |F_0|_i$$

vereinfachen. Bei einem ausskalierten Ausgangsdatensatz beträgt $k \approx 1$ und kann daher vernachlässigt werden. Man erhält schließlich pro Intervall einen Skalenfaktor S_m :

$$S_m = \left(\sum_{i=1}^{n_m} |F_c|_i \right) / \left(\sum_{i=1}^{n_m} |F_0|_i \right) = 1 + CI_m.$$

Mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung für die Gerade $S = 1 + CI$ kann sodann C bestimmt werden.

Nach Durchführung der Extinktionskorrektur mit der ermittelten Konstanten $C = 6 \cdot 10^{-7}$ sank der R -Wert auf 9%. Eine weitere Least-Squares-Verfeinerung unter Berücksichtigung des Gewichtsschemas

nach *Hughes*²³ mit $|F_{lim}| = 120$ führte schließlich auf einen R -Wert von 7,7%. Die so erhaltenen Atomparameter und isotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 2, die beobachteten und berechneten Strukturamplituden in Tab. 3 angeführt. Tab. 4 gibt die Koordinationszahlen und mittleren interatomaren Abstände wieder, wobei zur Bestimmung der Koordinationen ein interatomarer Abstand von 3,35 Å als obere Grenze angenommen wurde.

Tabelle 2. *Punktlagen, Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren für $Cr_{11}Ge_8$; Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern*

Atom	Punktlage	x	y	z	B_{iso} [Å ²]
Cr (1)	8 (d)	0,3628 (3)	0,3258 (2)	— 0,0063 (11)	0,69 (7)
Cr (2)	8 (d)	0,0600 (3)	0,3774 (3)	0,0071 (11)	0,76 (7)
Cr (3)	4 (c)	0,0655 (5)	0,1902 (4)	0,25	1,10 (12)
Cr (4)	4 (c)	0,3682 (5)	0,0417 (4)	0,25	0,94 (11)
Cr (5)	4 (c)	0,1357 (5)	0,6568 (4)	0,25	0,77 (10)
Cr (6)	4 (c)	0,2491 (5)	0,4692 (4)	0,25	0,87 (11)
Cr (7)	4 (c)	0,4592 (4)	0,5934 (4)	0,25	0,67 (10)
Cr (8)	4 (c)	0,1200 (5)	0,9920 (4)	0,25	0,89 (10)
Cr (9)	4 (c)	0,3089 (5)	0,7492 (5)	0,25	1,09 (10)
Ge (1)	8 (d)	0,2118 (2)	0,1117 (2)	0,0005 (9)	1,20 (6)
Ge (2)	4 (c)	0,2035 (3)	0,3006 (3)	0,25	1,18 (8)
Ge (3)	4 (c)	0,4121 (3)	0,1966 (3)	0,25	1,22 (8)
Ge (4)	4 (c)	0,0561 (3)	0,5171 (3)	0,25	1,10 (8)
Ge (5)	4 (c)	0,4496 (3)	0,4396 (3)	0,25	1,08 (8)
Ge (6)	4 (c)	0,2753 (3)	0,9047 (3)	0,25	0,87 (7)
Ge (7)	4 (c)	0,4913 (3)	0,7446 (3)	0,25	1,06 (7)

Diskussion

Die Verbindung $Cr_{11}Ge_8$ kristallisiert in der Raumgruppe $Pn\bar{m}$ — D_{2h}^{16} (Nr. 62)²³ und weist 76 Atome pro Elementarzelle auf; es kommt ihr daher die *Pearson*-Notation²⁷ (oP 76) zu. Die Atome sind vorwiegend in den Spiegelebenen mit $z = 1/4, 3/4$ und zu einem geringeren Teil in Ebenen mit $z \approx 0, \approx 1/2$ angeordnet (Tab. 2).

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, bestehen die in $z = 1/4$ und $3/4$ liegenden Primärnetze aus verzerrten Sechs-, Fünf-, Vier- und Dreiecken. Die Sechs-, Fünf- und Vierecke sind durch die in $z \approx 0, \approx 1/2$ befindlichen Atome zentriert. Bedingt durch die Raumgruppensymmetrie liegen, außer den vom Cr (2)-Atom zentrierten Sechsecken, Vier- und Fünfecke bzw. Fünf- und Sechsecke mehr oder weniger antisymmetrisch übereinander.

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für Cr₁₁Ges

H	K	L	F ₀	FC	H	K	L	F ₀	FC	H	K	L	F ₀	FC
0	2	0	83	86	1	4	0	110	130	1	10	0	128	139
3	5	0	41	32	1	5	0	55	44	3	10	0	52	61
4	0	0	88	89	2	4	0	50	35	4	10	0	67	73
6	0	0	299	244	4	5	0	237	259	5	10	0	101	98
8	0	0	148	119	5	0	0	208	242	7	10	0	282	237
12	0	0	161	103	7	5	0	162	176	8	10	0	179	173
14	0	0	244	227	7	5	0	242	269	8	10	0	198	173
16	0	0	119	123	8	5	0	122	118	10	10	0	98	91
3	1	0	35	36	10	5	0	81	79	11	10	0	122	124
4	1	0	142	144	11	5	0	60	55	11	10	0	95	97
5	1	0	108	108	12	5	0	125	119	12	10	0	109	116
6	1	0	496	625	14	5	0	100	97	14	10	0	53	57
7	1	0	67	52	14	5	0	106	107	14	10	0	126	125
8	1	0	174	173	16	5	0	83	103	2	11	0	150	145
9	1	0	76	71	1	6	0	165	177	11	0	0	83	83
13	1	0	98	108	2	6	0	38	32	4	11	0	116	121
14	2	0	97	97	3	6	0	376	427	5	11	0	150	144
15	2	0	23	25	5	6	0	398	471	7	11	0	167	168
3	2	0	33	25	6	6	0	60	86	7	11	0	170	166
4	2	0	64	61	6	6	0	60	86	8	11	0	170	166
5	2	0	57	58	8	6	0	135	124	9	11	0	60	65
6	2	0	211	226	10	6	0	148	151	10	11	0	117	107
9	2	0	107	99	11	6	0	199	198	11	11	0	117	112
10	2	0	247	267	16	6	0	80	89	12	11	0	168	171
11	2	0	134	134	1	7	0	150	177	13	11	0	50	56
12	2	0	130	125	2	7	0	430	589	14	11	0	102	106
14	2	0	125	114	3	7	0	283	297	2	12	0	72	58
15	2	0	73	90	6	7	0	53	48	3	12	0	198	198
5	3	0	76	75	6	7	0	167	187	4	12	0	62	51
7	3	0	144	153	10	7	0	274	212	5	12	0	206	237
7	3	0	81	90	10	7	0	116	103	7	12	0	137	140
8	3	0	202	223	11	7	0	140	148	8	12	0	166	174
10	3	0	79	77	14	7	0	88	85	9	12	0	135	137
11	3	0	129	116	0	8	0	88	100	13	12	0	45	55
12	3	0	133	129	1	8	0	40	39	13	12	0	132	122
14	3	0	106	95	4	8	0	224	234	2	13	0	45	47
15	3	0	61	52	5	8	0	63	54	3	13	0	62	70
0	4	0	122	93	6	8	0	55	52	5	13	0	114	99
1	4	0	186	186	10	8	0	107	77	6	13	0	190	186
2	4	0	118	113	13	9	0	93	118	8	13	0	50	57
3	4	0	59	45	2	9	0	123	118	12	13	0	60	70
4	4	0	58	45	3	9	0	146	142	12	13	0	35	35
5	4	0	253	283	3	9	0	71	54	14	0	0	320	315
6	4	0	122	112	4	9	0	123	122	2	14	0	51	49
7	4	0	134	127	5	9	0	76	74	2	14	0	129	121
8	4	0	68	58	6	9	0	83	87	3	14	0	121	129
9	4	0	91	78	6	9	0	228	237	3	14	0	100	96
10	4	0	173	163	9	9	0	105	105	5	14	0	125	119
11	4	0	146	162	11	9	0	68	68	5	14	0	212	223
12	4	0	114	113	12	9	0	112	74	8	14	0	62	54
13	4	0	116	113	12	9	0	112	74	8	14	0	67	73
14	4	0	116	113	13	9	0	209	226	8	14	0	96	96
15	4	0	148	28	10	10	0	119	119	5	15	0	96	96
					1	10	0	119	119	6	15	0	173	167

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
8	4	1	76	65	1	11	1	109	100	5	1	2	157	155	12	5	2	72	92
12	4	1	102	98	2	11	1	117	108	6	1	2	32	32	14	5	2	26	65
16	4	1	103	110	5	11	1	90	84	8	1	2	62	68	0	5	2	56	65
1	5	1	112	105	6	11	1	85	63	0	1	2	105	48	0	5	2	97	97
3	5	1	103	101	7	11	1	185	74	10	1	2	273	276	4	6	2	46	62
4	5	1	130	143	8	11	1	73	79	11	1	2	63	79	4	6	2	108	115
5	5	1	130	143	10	11	1	154	147	11	1	2	73	79	4	6	2	81	92
6	5	1	146	48	12	11	1	83	84	12	1	2	71	96	4	6	2	188	185
5	5	1	77	89	12	11	1	77	60	13	1	2	89	96	4	6	2	106	99
8	5	1	98	96	4	12	1	93	100	15	1	2	56	54	4	6	2	80	81
10	5	1	187	180	5	12	1	59	58	16	1	2	48	46	9	6	2	64	63
12	5	1	83	70	6	12	1	236	228	0	2	2	69	69	11	6	2	85	80
3	6	1	307	336	13	12	1	73	85	3	2	2	93	92	15	6	2	140	152
4	6	1	232	260	0	13	1	373	385	3	2	2	523	593	1	7	2	73	63
6	6	1	211	227	3	13	1	99	94	4	2	2	120	121	3	7	2	126	122
6	6	1	76	53	4	13	1	73	90	5	2	2	127	121	4	7	2	146	142
8	6	1	76	53	6	13	1	73	90	6	2	2	158	154	4	7	2	97	94
9	6	1	240	234	12	13	1	113	103	5	2	2	141	147	6	7	2	96	94
10	6	1	142	135	2	14	1	188	188	10	2	2	317	323	11	7	2	127	128
11	6	1	80	73	3	14	1	149	147	11	2	2	184	190	9	7	2	105	92
12	6	1	73	70	4	14	1	73	86	12	2	2	134	128	14	7	2	96	96
14	6	1	110	105	7	14	1	84	81	12	2	2	63	72	14	7	2	64	57
0	7	1	394	490	9	14	1	73	70	15	2	2	69	73	1	8	2	196	194
2	7	1	55	46	10	14	1	81	86	1	3	2	290	290	0	8	2	82	83
3	7	1	42	42	0	15	1	162	157	1	3	2	292	290	1	8	2	230	239
4	7	1	192	208	2	15	1	78	63	3	3	2	400	363	3	8	2	82	83
6	7	1	146	144	3	15	1	122	108	3	3	2	21	40	5	8	2	109	112
6	7	1	105	109	4	15	1	166	184	5	3	2	51	40	6	8	2	257	285
10	7	1	125	167	7	15	1	123	110	6	3	2	273	268	0	8	2	237	283
11	7	1	125	167	7	15	1	123	110	7	3	2	273	268	0	8	2	237	283
15	7	1	143	156	8	15	1	47	46	0	3	2	252	242	12	8	2	55	69
1	8	1	146	150	10	15	1	123	120	14	3	2	252	242	14	8	2	192	215
2	8	1	107	103	11	15	1	44	42	0	4	2	496	481	1	9	2	42	67
3	8	1	104	101	3	16	1	76	70	0	4	2	257	250	1	9	2	87	93
4	8	1	212	234	1	16	1	58	56	1	4	2	121	119	2	9	2	193	193
6	8	1	119	111	9	16	1	49	52	3	4	2	85	82	2	9	2	225	234
9	8	1	121	118	10	16	1	47	51	5	4	2	71	69	6	9	2	80	89
12	8	1	82	74	6	17	1	69	78	6	4	2	43	43	3	9	2	334	331
0	9	1	257	269	8	17	1	40	45	1	4	2	133	130	10	9	2	100	92
0	9	1	173	172	1	18	1	49	56	7	4	2	111	101	12	9	2	118	109
2	9	1	169	147	1	18	1	47	47	0	4	2	171	161	14	9	2	146	141
4	9	1	147	140	6	18	1	50	61	10	4	2	64	64	3	10	2	148	140
6	9	1	60	60	7	18	1	59	65	11	4	2	81	97	4	10	2	52	52
7	9	1	77	75	3	19	1	45	49	12	4	2	68	72	5	10	2	165	163
8	9	1	166	164	4	19	1	110	109	14	4	2	103	109	5	10	2	174	167
10	9	1	146	144	1	20	1	80	95	15	4	2	35	52	6	10	2	152	137
14	9	1	170	83	2	0	2	179	181	1	5	2	254	252	8	10	2	73	76
1	10	1	66	52	4	0	2	105	105	4	5	2	46	42	9	10	2	73	73
2	10	1	118	99	6	0	2	110	96	3	5	2	113	114	11	10	2	82	82
6	10	1	86	91	14	0	2	81	93	4	5	2	119	114	1	11	2	95	88
9	10	1	59	65	16	0	2	71	84	5	5	2	186	194	1	11	2	14	194
9	10	1	143	126	3	1	2	124	88	6	5	2	188	193	5	11	2	18	194
14	10	1	143	126	3	1	2	124	88	6	5	2	188	193	5	11	2	18	194
0	11	1	191	185	4	1	2	199	180	0	5	2	242	242	7	11	2	112	100

Tabelle 3 (Fortsetzung)

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
8	11	2	76	69	7	1	3	163	165	13	9	3	42	46	5	3	4	67	42	1	11	4	77	77
13	11	2	142	81	6	1	3	120	116	0	0	3	223	217	6	3	4	98	88	2	11	4	115	92
1	12	2	122	123	1	1	3	75	77	0	9	3	170	167	7	3	4	61	54	3	11	4	51	51
2	12	2	175	173	1	2	3	56	64	7	9	3	146	147	8	3	4	149	137	4	11	4	69	75
3	12	2	366	350	4	2	3	445	48	8	9	3	144	132	10	3	4	25	49	5	11	4	101	93
4	12	2	150	153	11	2	3	108	113	10	9	3	118	109	12	3	4	107	87	6	11	4	119	112
5	12	2	96	85	12	2	3	100	93	2	10	3	84	72	0	4	4	52	45	7	11	4	94	91
7	12	2	117	103	13	2	3	48	62	6	10	3	82	67	0	4	4	98	66	8	11	4	40	47
8	12	2	82	86	14	2	3	39	47	6	10	3	78	59	2	4	4	66	63	9	12	4	104	101
11	12	2	136	152	0	3	3	31	28	8	10	3	63	52	3	4	4	173	157	5	12	4	137	142
12	12	2	34	35	23	3	3	35	23	9	10	3	70	59	6	4	4	67	65	6	12	4	124	123
1	13	2	66	50	1	3	3	55	68	12	10	3	42	41	7	4	4	75	61	7	12	4	119	96
2	13	2	34	30	3	3	3	329	295	0	11	3	134	122	8	4	4	80	51	8	12	4	118	119
3	13	2	177	129	2	3	3	189	180	1	11	3	76	67	10	4	4	60	53	9	13	4	42	46
5	13	2	158	141	8	3	3	189	170	5	11	3	68	59	11	4	4	126	105	5	13	4	67	64
7	13	2	61	42	8	3	3	89	74	7	11	3	68	59	12	4	4	138	108	6	13	4	435	128
8	13	2	71	72	11	3	3	173	174	8	11	3	76	69	8	4	4	138	117	7	13	4	277	268
9	13	2	187	185	12	3	3	58	54	10	11	3	118	125	8	5	4	138	117	8	14	4	107	89
10	13	2	56	52	13	3	3	48	53	2	12	3	49	50	5	5	4	132	125	9	14	4	58	62
0	14	2	68	61	1	4	3	66	51	4	12	3	103	92	6	5	4	166	150	10	14	4	70	82
2	14	2	56	49	2	4	3	44	38	6	12	3	174	167	10	5	4	73	77	11	14	4	58	62
4	14	2	100	102	4	4	3	89	87	0	13	3	317	290	12	5	4	98	99	12	14	4	70	82
7	14	2	134	142	5	4	3	105	96	2	13	3	187	172	1	6	4	232	234	13	14	4	58	62
9	14	2	76	56	4	4	3	97	101	3	13	3	194	165	3	6	4	286	270	14	14	4	70	82
11	14	2	78	88	12	4	3	200	207	4	13	3	74	74	4	6	4	64	49	15	14	4	58	62
1	15	2	78	88	12	4	3	91	92	2	14	3	90	51	6	6	4	83	78	16	14	4	70	82
3	15	2	111	93	1	5	3	91	92	4	14	3	125	127	10	6	4	139	126	17	14	4	58	62
6	15	2	122	133	2	5	3	75	63	3	14	3	165	170	11	6	4	199	178	18	14	4	70	82
8	15	2	92	93	3	5	3	276	264	4	14	3	65	70	11	6	4	103	100	19	14	4	58	62
0	16	2	65	53	4	5	3	91	94	7	14	3	58	54	11	7	4	103	100	20	14	4	70	82
2	16	2	98	90	6	5	3	68	74	9	14	3	64	67	2	7	4	308	313	21	14	4	58	62
5	16	2	150	156	8	5	3	62	56	0	15	3	133	125	6	7	4	180	172	22	14	4	70	82
6	16	2	64	61	10	5	3	139	143	2	15	3	45	45	6	7	4	117	113	23	14	4	58	62
8	16	2	29	47	12	5	3	49	54	3	15	3	108	95	9	7	4	186	187	24	14	4	70	82
1	17	2	95	100	13	5	3	52	54	4	15	3	72	76	10	7	4	129	141	25	14	4	58	62
3	17	2	149	149	2	6	3	238	228	4	15	3	85	82	11	7	4	67	68	26	14	4	70	82
4	17	2	146	146	2	6	3	162	149	5	15	3	37	46	0	8	4	159	140	27	14	4	58	62
7	17	2	272	255	9	6	3	174	175	3	16	3	93	82	4	8	4	72	66	28	14	4	70	82
0	18	2	51	61	10	6	3	111	102	6	16	3	131	120	10	8	4	86	80	29	14	4	58	62
2	18	2	68	75	12	6	3	117	102	8	16	3	111	102	10	8	4	86	80	30	14	4	70	82
4	18	2	73	80	14	6	3	117	102	10	16	3	111	102	10	8	4	86	80	31	14	4	58	62
4	18	2	86	94	14	6	3	413	387	12	16	3	184	202	7	9	4	140	154	32	14	4	70	82
5	18	2	58	71	17	7	3	141	147	12	16	3	84	87	9	9	4	174	172	33	14	4	58	62
2	19	2	46	48	17	7	3	104	89	5	1	4	333	348	10	9	4	152	138	34	14	4	70	82
4	19	2	33	33	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	35	14	4	58	62
4	19	2	101	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	36	14	4	70	82
15	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	37	14	4	58	62
16	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	38	14	4	70	82
17	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	39	14	4	58	62
18	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	40	14	4	70	82
19	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	41	14	4	58	62
20	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	42	14	4	70	82
21	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	43	14	4	58	62
22	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	44	14	4	70	82
23	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	45	14	4	58	62
24	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	46	14	4	70	82
25	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	47	14	4	58	62
26	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	48	14	4	70	82
27	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	49	14	4	58	62
28	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	50	14	4	70	82
29	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	51	14	4	58	62
30	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	52	14	4	70	82
31	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	53	14	4	58	62
32	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	54	14	4	70	82
33	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	55	14	4	58	62
34	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	56	14	4	70	82
35	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	57	14	4	58	62
36	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	58	14	4	70	82
37	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10	4	94	74	59	14	4	58	62
38	19	2	99	104	11	7	3	132	125	6	1	4	118	104	0	10								

Das in Abb. 2 wiedergegebene, in $z \approx 0$ bzw. $\approx \frac{1}{2}$ gelegene Sekundärnetz kann durch die *Schläfli*-Symbole²⁷ $3^6 + 3^{54} + 3^{44}$ beschrieben werden. Ein derartiges Netz kann man sich aus einem 3^6 -Netz durch lokale Aufweitungen entstanden denken, wobei die Vierecke jeweils aus zwei aneinandergrenzenden Dreiecken hervorgehen.

Tabelle 4. *Koordinationen und mittlere interatomare Abstände für $Cr_{11}Ge_8$*

Atom	Koordinationszahl	Anzahl der koordinierten Cr-Atome	Mittlerer Abstand zu den Cr-Atomen [Å]	Anzahl der koordinierten Ge-Atome	Mittlerer Abstand zu den Ge-Atomen [Å]
Cr (1)	13	8 $\left\{ \begin{array}{l} 6 \\ 2^* \end{array} \right.$	2,923 2,470	5	2,496
Cr (2)	14	8 $\left\{ \begin{array}{l} 6 \\ 2^* \end{array} \right.$	3,049 2,470	6	2,551
Cr (3)	16	9	3,065	7	2,630
Cr (4)	16	9	3,108	7	2,615
Cr (5)	14	8	2,982	6	2,512
Cr (6)	16	9	3,096	7	2,668
Cr (7)	14	8	2,951	6	2,603
Cr (8)	14	8	2,977	6	2,599
Cr (9)	14	8	2,957	6	2,521
Ge (1)	11	7	2,568	4 $\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 2^* \end{array} \right.$	3,216 2,470
Ge (2)	13	8	2,564	5	3,122
Ge (3)	13	8	2,571	5	3,093
Ge (4)	11	9	2,591	2	2,929
Ge (5)	10	10	2,622	—	—
Ge (6)	11	9	2,549	2	2,979
Ge (7)	11	9	2,539	2	2,928

* Ketten-Atome.

Wie aus Abb. 2 erkennbar, bilden die Ge-Atome des Sekundärnetzes allein ein nahezu ideales 3^6 -Netz, die Cr-Atome ein leicht verzerrtes 6^3 -Netz. Innerhalb des Sekundärnetzes sind somit jedem Ge-Atom 6 Cr-Atome zugeordnet.

Aus den in Tab. 4 angegebenen Koordinationszahlen ersieht man, daß bei den Cr-Atomen — mit einer einzigen Ausnahme — die auch für *Frank—Kasper*-Strukturen²⁸ typischen Koordinationszahlen 14 und 16 auftreten. Die Gestalt der Polyeder weicht jedoch von der Idealform ab. Bei den Ge-Atomen liegt einmal die *K. Z.* 10, viermal die *K. Z.* 11 und zweimal die *K. Z.* 13 vor. Auf Grund der angeführten Koordinationen

treten, wie aus Abb. 1 entnommen werden kann, außer Tetraederlücken auch Oktaederlücken auf. Die Oktaederlücken liegen dabei stets in unmittelbarer Nachbarschaft der Aufweitungen des 3^6 -Sekundärnetzes, welche den Übergang zum $3^6 + 3^{54} + 3^{44}$ -Netz bewirken (Abb. 1 und 2).

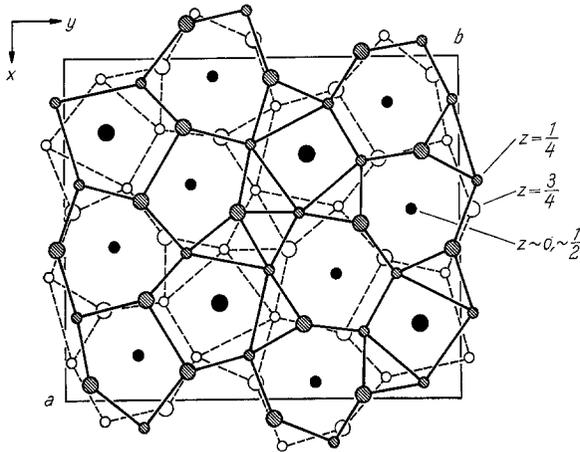


Abb. 1. Projektion der $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ -Struktur (oP 76) auf die (001)-Ebene; kleine Kreise: Cr-Atome, große Kreise: Ge-Atome

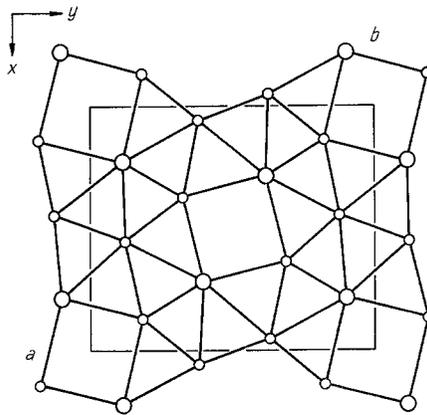


Abb. 2. Sekundärnetz von $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ in Ebenen mit $z \approx 0, \frac{1}{2}$ (Schläfli-Symbole $3^6 + 3^{54} + 3^{44}$); kleine Kreise: Cr-Atome, große Kreise: Ge-Atome

Durch Aneinanderreihen der in Abb. 3 dargestellten Koordinationspolyeder der drei unabhängigen Atomlagen des Sekundärnetzes läßt sich die gesamte Struktur aufbauen. Das Polyeder der *K. Z.* 13 des Cr (1)-Atoms stellt ein erweitertes Ikosaeder dar: eines der beiden anti-symmetrisch übereinander liegenden Fünfecke ist zu einem Sechseck

aufgeweitet. Vier Atome des Polyeders liegen dabei ungefähr in einer der Begrenzungsflächen, die übrigen Atome bilden Dreiecksflächen. Das Cr (2)-Atom ist von einem verzerrten *Frank—Kasper*-Polyeder mit *K. Z.* 14 umgeben, bei welchem wieder eine der Begrenzungsflächen annähernd von vier Atomen besetzt ist. Das Polyeder der *K. Z.* 11 des Ge (1)-Atoms entspricht schließlich einem reduzierten Ikosaeder, bei welchem eines der beiden Fünfecke zu einem Viereck entartet ist. Wiederum tritt eine viereckige Begrenzungsfläche auf.

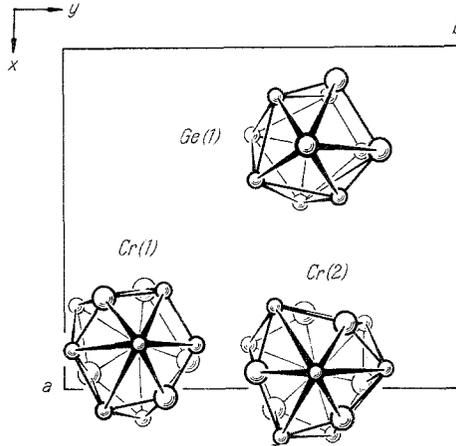


Abb. 3. Koordinationspolyeder der drei unabhängigen Atome des Sekundärnetzes; kleine Kreise: Cr-Atome, große Kreise: Ge-Atome

Die normal auf die *c*-Achse stehenden Symmetrieebenen bedingen, daß die drei auf 8 (d)-Punktlagen befindlichen Atome in *z*-Richtung verlaufende, lineare Ketten ausbilden. Wie aus Tab. 2 zu entnehmen, liegen die Ge-Atome innerhalb der Standardabweichung in $z = 0$ und weisen daher in der Kette gleiche Abstände auf (2,47 Å), wogegen bei den beiden Cr-Atomen in den Ketten etwas kürzere und etwas längere Abstände auftreten (2,41 und 2,53 bzw. 2,40 und 2,54 Å).

Als Referenzwerte für eine Diskussion der Bindungslängen werden die von *Pearson*²⁷ für intermetallische Verbindungen bevorzugten Atomradien nach *Teatum* et al.²⁹ herangezogen. Die Umrechnung von der *K. Z.* 12 auf die jeweilige Koordinationszahl erfolgte mittels der *Paulingschen* Beziehung³⁰ $r_{(n)} = r_{(1)} - 0,3 \lg(n)$.

Der Abstand von 2,470 Å innerhalb der Ge (1)-Ketten entspricht einem Atomradius von 1,235 Å, der bereits sehr nahe dem Kovalenzradius von 1,223 Å liegt. Es ist daher anzunehmen, daß innerhalb der Ge (1)-Ketten im wesentlichen kovalente Einfachbindungen vorliegen.

Auch in der Struktur von Cr_5Ge_3 (W_5Si_3 -Typ) treten vergleichbare Ketten mit einem Ge—Ge-Abstand von 2,390 Å auf²¹.

Bei den Cr (1)- und Cr (2)-Ketten liegen ähnliche Verhältnisse vor. Der ermittelte Atomradius von 1,235 Å ist kleiner als der zu erwartende *K. Z. 13-* bzw. *K. Z. 14-*Radius. Dieser beträgt für 3wertiges Chrom 1,371 bzw. 1,380 Å, für 6wertiges 1,293 bzw. 1,302 Å. Der gefundene Wert liegt näher dem metallischen Einfachbindungsradius (Cr^{III} : 1,180 Å, Cr^{IV} : 1,192 Å), so daß auf einen der Metallbindung überlagerten, kovalenten Bindungsanteil geschlossen werden kann.

Bei weiterer Betrachtung der in Tab. 4 angeführten Werte fallen die verhältnismäßig kurzen Cr—Ge-Abstände auf, denen relativ große Cr—Cr- und Ge—Ge-Abstände gegenüberstehen. Der mittlere Cr—Ge-Abstand (2,575 Å) liegt unterhalb des mit den entsprechenden mittleren Koordinationszahlen für Cr (14,6) und Ge (11,4) berechneten Wertes von 2,748 (für Cr^{III}) bzw. 2,670 Å (für Cr^{VI}). Die Cr—Ge-Bindungen dürften daher einen kovalenten Bindungsanteil aufweisen. Die mittleren Cr—Cr- und Ge—Ge-Abstände betragen ohne Berücksichtigung der Abstände innerhalb der Ketten 3,012 Å bzw. 3,045 Å. Diese Werte liegen über den mit den mittleren Koordinationszahlen berechneten Werten von 2,770 ($\text{Cr}^{\text{III}}\text{—Cr}^{\text{III}}$) bzw. 2,614 Å ($\text{Cr}^{\text{VI}}\text{—Cr}^{\text{VI}}$) und 2,725 Å (Ge—Ge), was für einen rein metallischen Bindungscharakter mit deutlich geringerem Bindungsgrad als bei den Cr—Ge-Bindungen spricht.

Die sich aus den Werten der Tab. 4 ergebende Koordinationszahl 13,3 pro Atom der Verbindung entspricht zahlenmäßig jener bei den *Laves*-Phasen und liegt damit nur knapp unter dem für *Frank—Kasper*-Strukturen²⁸ geltenden Maximalwert von 13,5. Legt man jedoch ein Hartkugelmodell mit den aus den mittleren Koordinationszahlen gewonnenen Atomradien für Cr und Ge zugrunde, so erhält man eine Packungsdichte von $\approx 0,78$, die nur etwas größer als jene der kubisch dichtesten Packung ($\approx 0,74$) ist und den Wert der *Laves*-Phasen ($\approx 0,87$) nicht erreicht. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da die $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ -Struktur keinen *Frank—Kasper*-Typ darstellt, sondern in jene Gruppe von Strukturen einzustufen ist, die neben Fünf- und Sechsecken auch Vierecke und andere Polygone in den gestapelten Netzen enthalten können²⁷.

Um einen Vergleich der $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ -Struktur mit Verbindungen der oben genannten Gruppe anstellen zu können, wurde — in Anlehnung an *Frank* und *Kasper*²⁸ — das Primärnetz in Streifen zerlegt (Abb. 4a). Man erkennt, daß zwischen den Doppelstreifen I_a , I_b bzw. II_a , II_b ähnlich wie bei den *Frank—Kasper*-Strukturen noch zusätzlich Doppeldreiecke auftreten. Die Streifen I_a und I_b sind symmetriebedingt äquivalent und weisen eine Polygonsequenz von Fünfeck—Sechseck—Fünfeck usw. auf. Die ebenfalls äquivalenten Streifen II_a und II_b enthalten

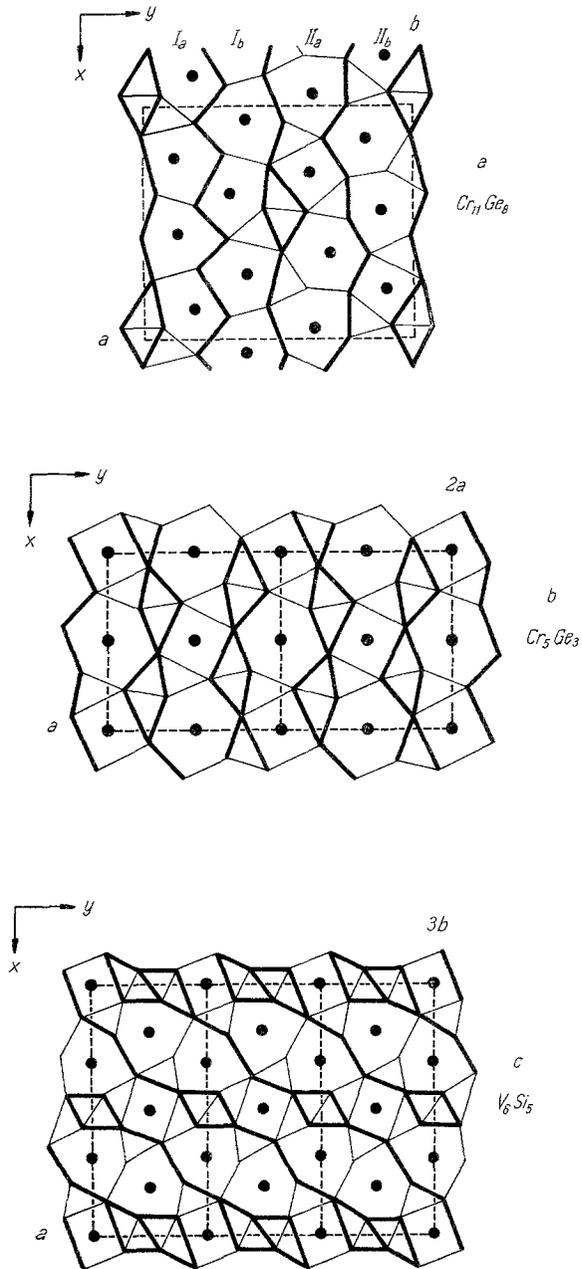


Abb. 4. Primärnetze von $Cr_{11}Ge_8$ (a), Cr_5Ge_3 (W_5Si_3 -Typ; $D8_m$) (b) und V_6Si_5 (c) mit eingezeichneter Zerlegung in charakteristische Polygonstreifen

Tabelle 5. *Auswertung einer Guinier-Aufnahme (CuK α_1 -Strahlung) von V₁₁Ge₈*

$h k l$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	$\sin^2 \theta_{\text{beob.}} \cdot 10^3$	Int.ber.	Int.beob.
2 4 0	49,7	50,1	14	s
4 1 0	55,2	55,1	10	s
2 3 1	57,3	57,7	7	ss
3 3 1	73,8	73,7	6	ss
4 1 1	78,7	78,7	8	ss
1 5 1	83,9	83,9	6	ss
4 2 1	85,6	85,3	12	s
1 6 0	85,4			
0 0 2	94,3	94,3	40	m
1 2 2	106,8	106,2	4	ss
2 0 2	107,5	107,3	7	ss
5 1 1	108,5	108,5	29	ms
4 5 0	109,9	110,2	67	mst
3 5 1	110,3			
3 6 0	111,8	111,9	32	ms
1 7 0	115,0	115,0	5	ss
5 4 0	119,1	118,9	50	m
2 6 1	118,8			
6 1 0	121,3	121,3	62	mst
2 7 0	125,9	125,9	47	m
3 1 2	126,3	126,5	77	st
5 3 1	126,7			
6 2 0	128,2	128,1	33	ms
2 3 2	128,0			
0 4 2	130,7	130,8	56	mst
3 2 2	133,2	133,0	100	sst
1 4 2	134,1	134,1	17	s
4 6 0	134,9	135,2	84	sst
3 6 1	135,4			
0 7 1	136,2	139,5	6	ss
5 5 0	139,6			
3 7 0	141,4	141,1	12	s
3 3 2	144,5	144,6	54	mst
6 1 1	144,8			
4 1 2	149,4	149,4	8	ss
1 5 2	154,6	154,7	15	s
6 3 1	163,1	162,9	8	ss
5 1 2	179,2	179,1	8	ss
6 4 1	179,0			
7 1 1	187,8	187,9	10	ss
4 7 1*	188,1	—	8	—
4 8 0	198,7	199,2	6	ss
6 5 1	199,5			

* Koinzidenz mit Eichsubstanz (Si).

Intensitätsskala: Siehe Fußnote Tab. 6.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

h	k	l	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	$\sin^2 \theta_{\text{beob.}} \cdot 10^3$	Int.ber.	Int.beob.
0	9	1	208,2	208,4	6	ss
7	4	1	222,0	222,1	12	s
6	2	2	222,4			
4	8	1	223,3	223,3	9	ss
6	6	1	224,6	224,6	8	ss
6	3	2	233,8	234,0	13	s
5	5	2	233,9			
1	8	2	243,4	243,7	8	ss
3	5	3	298,9	299,4	8	ss
2	6	3	307,4	307,9	7	ss
8	1	2	308,1			
5	3	3	315,3	315,3	9	ss
3	6	3	323,9	324,1	11	s
0	7	3	323,8			
6	8	2	359,1	359,2	8	ss
3	12	0	357,9			
5	11	0	358,4	377,0	20	ms
0	0	4	377,1			
9	3	2*	382,5	—	6	—
2	9	3	410,0	410,8	11	ss
10	5	1	411,1			
0	13	1	408,7	418,9	5	ss
9	5	2	419,0			
10	2	2	434,0	433,5	8	ss
7	9	2	440,8	441,0	8	ss
8	8	2	451,7	452,3	6	ss
3	12	2	452,2	454,3	9	ss

* Koinzidenz mit Eichsubstanz (Si).
 Intensitätsskala: Siehe Fußnote Tab. 6.

die Polygonfolge Sechseck—Viereck—Sechseck usw. Eine ähnliche Abfolge der Polygone (Sechseck—Viereck) zeigen die Primärnetzstreifen von Cr_5Ge_3 (Abb. 4b). Bei der Verbindung V_6Si_5 (oI 44)³² besteht das Primärnetz ausschließlich aus Streifen, welche die gleiche Polygonfolge wie die II_a - bzw. II_b -Streifen von $Cr_{11}Ge_8$ aufweisen (Abb. 4c). Das Sekundärnetz stellt wieder ein 3^6 -Netz dar, das analog zu $Cr_{11}Ge_8$ an den Positionen der Oktaeder-Lücken der Primärnetze aufgeweitet ist. In dieser Struktur treten wie bei Cr_5Ge_3 und $Cr_{11}Ge_8$ neben den T - T -Ketten auch X - X -Ketten mit kurzen Bindungsabständen auf.

Die isotypen Verbindungen $V_{11}Ge_8$ und $Mn_{11}Ge_8$

Für die beiden mit $Cr_{11}Ge_8$ isotypen Verbindungen $V_{11}Ge_8$ und $Mn_{11}Ge_8$ sind in Tab. 5 und Tab. 6 Auswertungen von *Guinier*-Auf-

Tabelle 6. *Auswertung einer Guinier-Aufnahme (CuK α_1 -Strahlung) von Mn₁₁Ge₈*

h	k	l	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	$\sin^2 \theta_{\text{beob.}} \cdot 10^3$	Int.-ber.	Int.-beob.
2	4	0	51,3	51,2	9	ss
0	0	2	91,7	91,7	39	ms
5	1	1	110,4	110,3	28	ms
3	5	1	112,4	112,3	52	m
4	5	0	113,3	113,2	12	ss
3	6	0	115,4	115,3	30	ms
2	6	1	121,3	121,3	36	ms
6	0	0	122,6	122,7	15	s
5	4	0	122,8			
3	1	2	124,7	124,7	93	st
6	1	0	124,9			
2	3	2	126,5	126,6	26	s
5	3	1	129,2	129,1	142	sst
0	4	2	129,4			
2	7	0	128,9	131,7	100	st
3	2	2	131,8			
1	4	2	132,8	132,8	18	s
3	6	1	138,3	138,3	49	m
0	7	1	138,2			
4	6	0	139,2	139,1	29	ms
3	3	2	143,5	143,6	41	ms
6	3	0	143,7			
3	7	0	146,0	145,7	11	ss
6	1	1	147,8	148,2	15	s
1	5	2	153,9	153,8	15	ss
7	1	1	192,1	192,0	9	ss
7	4	1	227,4	227,5	9	ss
4	8	1	228,0	228,1	7	ss
6	3	2	235,5	235,3	7	ss
7	4	2	296,2	296,0	10	ss
3	5	3	295,8			
0	0	4	366,8	366,7	21	s
5	9	2	367,4	369,2	9	ss
8	8	0	368,5			
9	1	2	369,8	460,8	9	ss
3	12	2	461,2			
6	12	0	461,4			

Intensitätsskala: ss = sehr schwach, s = schwach, ms = mittelschwach, m = mittel, mst = mittelstark, st = stark, sst = sehr stark.

nahmen angeführt. Die Intensitäten wurden mit den für Cr₁₁Ge₈ ermittelten Atomparametern berechnet, die Gitterparameter sind in Tab. 1 enthalten.

Die Rechenarbeiten wurden an der Rechenanlage IBM 7040 des Rechenzentrums der Technischen Hochschule Wien durchgeführt.

Für die finanzielle Unterstützung bei der Anschaffung wissenschaftlicher Geräte danken wir der Oesterreichischen Nationalbank und der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien.

Literatur

- ¹ H. Völlenkle, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1544 (1964).
- ² H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 497 (1963).
- ³ J. A. Perri, Dissertation, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1958.
- ⁴ K. O. Burger, Dissertation, Technische Hochschule Wien, 1963.
- ⁵ U. Zwicker, O. Jahn und K. Schubert, Z. Metallkde. **40**, 433 (1949).
- ⁶ E. Wachtel und E. Th. Henig, Z. Metallkde. **60**, 243 (1969).
- ⁷ M. Laridjani, M. Bigare und A. Guinier, Mém. Scient. Rév. Métallurg. **67**, 675 (1970).
- ⁸ B. Rawal und K. P. Gupta, J. Less-Common Metals **27**, 65 (1972).
- ⁹ I. G. Fakidov und N. P. Grashdankina, Fizika Metallov **6**, 67 (1958).
- ¹⁰ V. L. Zagryazhskii, A. K. Shtolz und P. V. Geld, Neorgan. Mater. **2**, 251 (1966).
- ¹¹ L. V. Shchipanova, V. L. Zagryazhskii, G. I. Kalishevich und P. V. Geld, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvet. Met. **12**, 78 (1969).
- ¹² O. G. Grechko, S. N. Lvov und V. N. Bondarev, Porosh. Met. **11**, 53 (1971).
- ¹³ V. L. Zagryazhskii, A. K. Shtolz, P. V. Geld und N. V. Kuzmenko, Porosh. Met. **6**, 55 (1966).
- ¹⁴ G. F. Kobzenko, Fazovye Prevrashch. (Metallofiz. 22), 73 (1968), (V. N. Svechnikov, Hrsg.). Kiev, UdSSR: Naukova Dumka.
- ¹⁵ I. G. Fakidov, N. P. Grashdankina und W. N. Novogrudskii, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR **20**, 1509 (1956).
- ¹⁶ I. G. Fakidov und Y. N. Tsiovkin, Fizika Metallov **7**, 685 (1959).
- ¹⁷ R. Fontaine und R. Pauthenet, C. r. hebdomad. Sé. acad. sci. **254**, 650 (1962).
- ¹⁸ E. A. Zavadskii und I. G. Fakidov, J. Eksp. Teor. Fiz. **51**, 1317 (1966).
- ¹⁹ V. N. Eremenko, G. M. Lukashenko und P. I. Polotskaya, Neorgan. Mater. **5**, 1456 (1969).
- ²⁰ Y. M. Golutvin, E. G. Maslennikova und B. G. Korshunov, Izv. Akad. Nauk SSR, Metal. **6**, 198 (1972).
- ²¹ V. L. Zagryazhskii und N. V. Kuzmenko, Tr. Ural. Politekh. Inst. **167**, 155 (1968).
- ²² E. Bayer, Diplomarbeit, Technische Hochschule Wien, 1969.
- ²³ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I, II, III. Birmingham: The Kynoch Press, 1969.
- ²⁴ P. Main, M. M. Woolfson und G. Germain, MULTAN, a computer program for the automatic solution of crystal structures, University of York, England, 1971.
- ²⁵ A. C. Larson, in: Crystallographic Computing. Copenhagen: Munksgaard, 1970.
- ²⁶ W. H. Zachariasen, Acta Cryst. **16**, 1139 (1963).
- ²⁷ W. B. Pearson, The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys. New York-London-Sydney-Toronto: Wiley, 1972.

- ²⁸ *F. C. Frank* und *J. S. Kasper*, *Acta Cryst.* **11**, 184 (1958); **12**, 483 (1959).
²⁹ *E. Teatum*, *K. Gschneidner* und *J. Waber*, LA-2345, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., 1960.
³⁰ *L. Pauling*, *Die Natur der chemischen Bindung*. Weinheim: Verlag Chemie. 1962.
³¹ *E. Parthé* und *J. T. Norton*, *Acta Cryst.* **11**, 14 (1958).
³² *P. Spinat*, *R. Fruchart* und *P. Herpin*, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 23 (1970).

Dipl.-Ing. P. Israiloff
Dr. H. Völlenkle
Prof. Dr. A. Wittmann†
Institut für Mineralogie,
Kristallographie und Strukturchemie
Technische Hochschule Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich