Kristallstruktur von Ir_4Ge_5

Von PRABHAT KUMAR PANDAY, GOURI SHANKAR P. SINGH
und KONRAD SCHUBERT

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

Herrn Professor Dr. Georg Menzer zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

(Eingegangen am 17. April 1967)

Abstract

The structure of Ir_4Ge_5 is analysed. A spatial correlation interpretation of the $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ structure family is given, which is compatible with proposals for related families.

Auszug

Die Struktur des Ir_4Ge_5 wird analysiert. Es wird eine Ortskorrelationsdeutung für die $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ -Strukturfamilie angegeben, die auch zu verwandten Familien paßt.

Einleitung

Im System Ir–Ge sind folgende Phasen bekannt: IrGe^1 (MnP-Typ), Ir_4Ge_5^2 mit tetragonalem Gitter, Ir_3Ge_7^1 (Ru_3Sn_7 -Typ) und IrGe_4^2 mit einer hexagonalen Elementarzelle. Nachdem durch die Aufklärung der Struktur von $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ durch SCHWOMMA, PREISINGER, NOWOTNY und WITTMANN³ eine tetragonale Strukturfamilie⁴ bekanntgeworden war, die eng verwandt zur $\text{TiSi}_2 \dots \text{CrSi}_2 \dots \text{MoSi}_2$ -Familie ist, lag es nahe, daß auch Ir_4Ge_5 zu dieser Familie gehört. Wir beschlossen daher unter dieser Annahme die Struktur auszuarbeiten. Kurz vor der

¹ H. PFISTERER und K. SCHUBERT, Neue Phasen vom MnP(*B31*)-Typ. Z. Metallkunde **41** (1950) 358–367.

² S. BHAN und K. SCHUBERT, Zum Aufbau der Systeme Co–Ge, Rh–Si sowie einiger verwandter Legierungen. Z. Metallkunde **51** (1960) 327–339.

³ O. SCHWOMMA, A. PREISINGER, H. NOWOTNY und A. WITTMANN, Die Kristallstruktur von $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ und deren Zusammenhang mit Disilicid-Typen. Mh. Chem. **95** (1964) 1527–1537.

⁴ H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN und H. NOWOTNY, Untersuchungen an Germaniden der Übergangsmetalle V, Cr, Mo und Mn. Mh. Chem. **95** (1964) 1544–1549.

Fertigstellung der Arbeit wurde uns eine Mitteilung bekannt⁵, in der die Annahme, daß die Phase Ir_4Ge_5 zur $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ -Familie gehöre, aus den früheren Angaben² über die Zelle und aus der Ähnlichkeit der Pulveraufnahmen ebenfalls gemacht wurde, ohne daß jedoch die Atomlage bestimmt worden wäre. Die Fertigstellung der Analyse des Ir_4Ge_5 blieb also wünschenswert. Die Bestimmung der Atomlagen war für uns insofern von Interesse, als die Strukturfamilie des $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ eine nahe Verwandtschaft zu der früher untersuchten Strukturfamilie der Verwerfungsstrukturen der Cu_3Au -Familie (C^3, I^8 -Familie⁶) aufweist und daher als Prüfstein der früheren Deutungen dienen kann. Diese Verwandtschaft wird in der Diskussion besprochen.

Experimentelles

Die Legierungen wurden aus $\text{Ir}(99,9^0/0)$ und $\text{Ge}(99,9^0/0)$ im Lichtbogen unter Argon in Kupferkokillen erschmolzen. Glühungen wurden in Argon-gefüllten Quarzampullen vorgenommen. Legierung $\text{Ir}_{44}\text{Ge}_{56}$ (2 d 1200°C warmbehandelt) zeigte im Anschliff große optisch anisotrope Kristallite von Ir_4Ge_5 . Durch Zerschlagen wurden Einkristalle erhalten, die mit der Glühung 3 h 900°C entspannt wurden. Drehkristallaufnahmen mit der Drehachse $[001]$ und $[100]$ bestätigten die frühere Indizierung² und die Unterstrukturzelle^{2,3} $a_1, a_2, c/4$. Aus dem beobachteten Zellvolumen folgt mit dem über der Konzentration interpolierten mittleren Atomvolumen ein Zellinhalt von $4\text{Ir}_4\text{Ge}_5$. Für die Unterstrukturzelle gilt (ebenso wie bei^{3,7}) $(hkl)_u$ nur mit $h+k+l=2n$, $(hk0)_u$ nur mit $h=2n, k=2n$; $(00l)_u$ nur mit $l=4n$, wodurch die diamantartige Ir-Anordnung erfordert wird. Für die Überstruktur wurde beobachtet: $(hk0)$ nur mit $h=2n, k=2n$; $(0kl)$ nur mit $l=2n$, was auf $D_{4h}^{16}-P4_2/n\bar{c}m$ führt. Da in dieser Raumgruppe die Ir-Anordnung nicht erhalten werden kann, liegt es nahe, die Auslöschung „ $(hk0)$ nur mit $h=2n, k=2n$ “ als zufällig anzusehen, was auf $C_{4v}^3-P4_2cm$, $D_{2d}^6-P\bar{4}c2$ und $D_{4h}^{10}-P4_2/m\bar{c}m$ führt, von denen D_{2d}^6 die gewünschte Unterstruktur liefert. Damit wurde folgende Näherungsstruktur aufgestellt: $D_{2d}^6-P\bar{4}c2-P0004^c00\frac{1}{2}2^d$; $a = 5,61 \text{ \AA}$; $c = 18,36 \text{ \AA}$; $2\text{Ir}, 0, 0, 25$; $2\text{Ir}, 0, 0, 0$; $4\text{Ir}, 5, 5, 132$; $4\text{Ir}, 0, 5, 058$; $4\text{Ir}, 0, 5, 317$;

⁵ H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN und H. NOWOTNY, Abkömmlinge der TiSi_2 -Struktur — ein neues Bauprinzip. *Mh. Chem.* **97** (1966) 506–516.

⁶ K. SCHUBERT, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Berlin, Springer-Verlag, 1964.

⁷ W. JEITSCHKO and E. PARTHÉ, The crystal structure of $\text{Rh}_{17}\text{Ge}_{22}$, an example of a new kind of electron compound. *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 417–430.

Tabelle 1. Weissenberg-Aufnahmen von Ir_4Ge_5

Legierung: Einkristall aus einer Legierung $\text{Ir}_{44}\text{Ge}_{56}$ (Regulus 2d 1200 °C, ofen-gekühlt, Bruchstücke 3h 900 °C entspannt), quasikugelförmig.

Aufnahmen: Weissenberg-Aufnahmen ($hk0$), ($hk1$), ($hk2$), ($hk3$) um $[00l]$ 6h, $\text{CuK}_{\alpha+\beta}$

Struktur: Ir_4Ge_5 -Typ, $D_{2d}^6-P\bar{4}c2-P000\bar{4}c00\frac{1}{2}2^d$; $a = 5,6123 \pm 0,0006 \text{ \AA}$; $c = 18,361 \pm 0,005 \text{ \AA}$; $2\text{Ir}(a), 00,00,25$; $2\text{Ir}(c), 00,00,00$; $4\text{Ir}(h), 50,50,128_5$; $2 \cdot 4\text{Ir}(i), 00,50,055_4, 00,50,314_7$; $4\text{Ge}(e), 287_4, 287_4, 25$; $2 \cdot 8\text{Ge}(j), 340_9, 164_5, 048_7, 836_3, 189_8, 146_1$

Bemerkungen: Temperaturfaktor = 1; $R = 0,148$
 Die Kolonne $|F_o|$ ergab sich durch visuellen Vergleich und Lorentz-Polarisations- und Skalierungskorrektur;
 Die Kolonne $|F_c|^2$ ergab sich durch weitere Skalierungen während der Kleinquadratverfeinerung der $|F|^2$.

hkl	$ F_o $	$ F_o ^2$	$ F_c ^2$	hkl	$ F_o $	$ F_o ^2$	$ F_c ^2$	hkl	$ F_o $	$ F_o ^2$	$ F_c ^2$
0 0 2	,02	,00	,00	4 1 1	2,74	2,88	3,28	4 4 2	,57	,12	,05
0 0 4	,13	,02	,09	3 3 1	,65	,16	,21	5 3 2	,77	,23	,59
0 0 6	1,40	1,98	,95	4 2 1	,67	,17	,81	6 0 2	1,43	,79	,76
0 0 8	,05	,00	,31	4 3 1	1,00	,38	,35	6 1 2	1,35	,71	,27
0 0 10	5,50	30,56	31,87	5 1 1	,71	,19	,31	6 2 2	1,07	,44	,13
0 0 12	,22	,05	1,49	5 2 1	,70	,19	,89	5 4 2	,46	,08	,24
0 0 14	,45	,20	,46	4 4 1	,69	,18	,41	6 3 2	1,36	,71	,44
0 0 16	7,10	50,93	50,95	5 3 1	,67	,17	,16	7 0 2	1,21	,56	,27
0 0 18	,16	,03	,17	6 1 1	,64	,16	,83	7 1 2	0,99	,38	,17
0 0 20	3,83	14,82	14,45	6 2 1	1,45	,80	,13	5 5 2	1,33	,68	,66
0 0 22	3,21	10,41	9,62	5 4 1	,57	,12	,42	6 4 2	,46	,08	,16
1 1 0	0,27	,07	,02	6 3 1	,86	,29	,12	1 1 3	,26	,03	,18
2 0 0	7,60	58,35	55,77	7 1 1	1,13	,49	,14	2 1 3	,35	,05	,48
2 2 0	11,35	130,15	127,31	5 5 1	1,19	,54	,01	2 2 3	2,39	2,19	2,96
3 1 0	,45	,20	,10	6 4 1	,30	,03	,14	3 1 3	1,83	1,29	,83
4 0 0	6,85	47,40	57,04	1 0 2	,57	,12	,63	3 2 3	1,55	,92	,16
3 3 0	,55	,31	,03	1 1 2	1,61	1,00	1,03	4 1 3	1,53	,90	,48
4 2 0	9,13	84,21	68,45	2 0 2	1,13	,49	,41	3 3 3	,35	,11	,16
5 1 0	,60	,36	,10	2 1 2	,88	,30	,03	4 2 3	2,97	3,39	2,15
4 4 0	7,50	56,83	59,08	2 2 2	,40	,06	,25	4 3 3	,54	,12	,18
5 3 0	,57	,33	,54	3 0 2	,42	,07	,53	5 1 3	2,14	1,76	,78
6 0 0	8,53	73,51	78,97	3 1 2	,45	,07	,59	5 2 3	2,09	1,68	,81
6 2 0	5,66	32,36	31,78	3 2 2	,48	,09	,21	4 4 3	3,13	3,76	1,96
7 1 0	,35	,12	,22	4 0 2	2,23	1,91	1,31	5 3 3	1,14	,50	,07
5 5 0	,35	,12	,47	4 1 2	,41	,10	,11	6 1 3	1,89	1,37	,36
6 4 0	3,48	12,23	28,33	3 3 2	3,58	4,92	4,45	6 2 3	1,55	,92	,16
1 1 1	,32	,04	,02	4 2 2	2,06	1,63	,59	5 4 3	1,68	1,08	,80
2 1 1	2,87	3,16	4,89	5 0 2	2,30	2,03	,91	6 3 3	,39	,06	,16
2 2 1	,98	,37	1,26	4 3 2	2,67	2,74	1,01	7 1 3	,41	,06	,03
3 1 1	,53	,11	,17	5 1 2	1,99	1,53	,51	5 5 3	,41	,06	,24
3 2 1	1,65	1,05	,27	5 2 2	,57	,12	,12	6 4 3	,30	,01	,21

Tabelle 2. Pulveraufnahme von Ir₄Ge₅

Legierung: Ir₄Ge₅₆ (Regulus 3 d 1200 °C, im Ofen abgekühlt, Pulver 1 Std. 700 °C)
Aufnahme: Guinieraufnahme mit Cu-Strahlung
Struktur: Ir₄Ge₅-Typ, $a = 5,61_2 \text{ \AA}$; $c = 18,36_1 \text{ \AA}$
Bemerkung: Die durch die Raumgruppe D_{2d}^6 nicht zugelassenen Reflexe sind nicht aufgeführt; die berechneten $\sin^2\theta$ -Werte sind an eine Drehkristallaufnahme angepaßt und differieren daher etwas stärker als üblich; — bedeutet: nicht beobachtet.

$h k l$	$10^3 \sin^2\theta$		Int. gesch.	$ F_c /100$	$h k l$	$10^3 \sin^2\theta$		Int. gesch.	$ F_c /100$
	beob.	ber.				beob.	ber.		
0 0 2		7,04	—	,25	1 2 7		180,52	—	,55
0 1 2	25,72	25,89	ss	,79	0 2 8		188,09	—	,60
0 0 4		28,17	—	,31	1 3 0		188,48	—	,05
1 1 0		37,69	—	,13	1 3 1		190,24	—	,41
1 1 1		39,45	—	,13	2 2 5		194,80	—	,16
1 1 2	45,38	44,74	s—	1,02	1 3 2		195,52	—	,77
0 1 4	47,36	47,02	st +	6,16	0 3 4	199,37	198,54	mst	8,99
1 1 3		53,54	—	,43	1 3 3	205,54	204,33	ss—	,91
0 0 6	63,20	63,39	ss	,98	1 2 8		206,93	—	,64
1 1 4		65,87	—	,80	1 1 10		213,78	—	,38
0 2 0	76,16	75,39	st	7,47	2 2 6		214,18	—	,56
1 1 5	83,06	81,72	mst	4,03	1 3 4		216,66	—	,52
0 1 6		82,24	—	,77	1 3 5		232,50	—	,74
0 2 2		82,43	—	,64	0 3 6	236,07	233,02	ss	2,88
1 2 1	97,04	96,00	mst	2,21	1 2 9	239,65	236,87	ss	1,89
1 1 6		101,08	—	,01	2 2 7		237,06	—	1,41
1 2 2		101,28	—	,17	2 3 1	249,09	246,79	ss—	0,52
0 2 4		103,56	—	,17	1 1 11		250,76	—	0,22
1 2 3		110,08	—	,69	0 2 10		251,48	—	1,15
0 0 8		112,69	—	,55	1 3 6		251,87	—	,88
1 2 4	123,68	122,41	sst	7,79	2 3 2		252,07	—	,46
1 1 7		123,97	—	,04	0 0 12		253,57	—	1,22
0 1 8		131,54	—	,26	2 3 3		260,87	—	,40
1 2 5	}139,48	138,26	}ss	,85	2 2 8		263,48	—	,77
0 2 6		138,78		1,23	1 2 10		270,33	—	1,21
2 2 0	}152,08	150,78	}sst	11,28	0 1 12	}275,70	272,42	}st, br	5,48
1 1 8		150,39		9,99	2 3 4		273,20		4,62
2 2 1		152,52	—	1,12	1 3 7		274,74	—	,81
2 2 2	}157,09	157,83	}ss	,50	0 3 8		282,33	—	1,45
1 2 6		157,63		1,37	2 3 5		289,05	—	,09
2 2 3	167,44	166,63	ss	1,72	1 1 12		291,26	—	1,22
0 0 10	}179,14	176,09	}s—	5,65	2 2 9		293,42	—	1,17
0 3 2		176,67		,73	1 3 8		301,18	—	7,19
2 2 4		178,96		,59	0 4 0	}304,47	301,57	}sst	7,55
1 1 9	180,33	,03	1 2 11	307,31	—		1,63		

Tabelle 2. (Fortsetzung)

$h k l$	$10^3 \sin^2\theta$		Int. gesch.	$ F_c /100$	$h k l$	$10^3 \sin^2\theta$		Int. gesch.	$ F_c /100$
	beob.	ber.				beob.	ber.		
2 3 6		308,42	—	,87	0 1 14		363,98	—	,23
0 4 2		308,61	—	1,14	0 4 6		364,96	—	,42
1 4 1		322,18	—	1,81	1 4 5		364,44	—	,64
2 2 10	326,04	326,87	ss	2,55	1 3 10		364,57	—	,19
1 4 2		327,46	—	,34	3 3 4		367,44	—	1,55
0 2 12		328,76	—	,78	2 4 0	381,41	376,96	st	8,27
0 4 4		329,74	—	,74	2 4 1		378,72	—	,90
2 3 7		331,31	—	,41	1 1 14		382,83	—	2,33
1 3 9		331,66	—	,30	3 3 5		383,29	—	,39
1 1 13		335,29	—	,60	1 4 6		383,81	—	,80
1 4 3		336,26	—	,69	2 4 2		384,00	—	,25
3 3 0		339,27	—	,19	2 3 9		387,66	—	,49
3 3 1		341,03	—	,46	1 2 13		391,83	—	,66
0 3 10		345,72	—	1,71	2 4 3		392,81	—	1,47
0 0 14		345,13	—	,68	1 3 11		401,55	—	,40
3 3 2		346,31	—	2,11	3 3 6		402,66	—	,72
1 2 12	}352,48	347,81	}sst	5,59	2 2 12		404,35	—	,27
1 4 4		348,59		5,98	2 4 4		405,14	—	,25
3 3 3		355,11		,41	1 4 7		406,70	—	,71
2 3 8		357,72	—	,26	2 3 10		421,11	—	,90

4Ge,33,33,25; 8Ge,33,17,052; 8Ge,83,25,148⁸. An Hand von Überstrukturintensitäten, die durch Vergleich mit einer Intensitätsskala erhalten und mit $(PL)^{-1}$ multipliziert worden waren, wurde die Struktur verfeinert, was zu dem in Tab. 1 notierten Ergebnis führte. In Tab. 2 ist die Pulveraufnahme der Phase beschrieben. Da wir keine Absorptionskorrektur angebracht hatten, begnügten wir uns mit der erreichten befriedigenden Zuverlässigkeit. In Tab. 4 sind die Atomabstände zusammengestellt.

Bevor wir die in der Diskussion dargestellte Deutung erkannt hatten, legten wir uns die Frage vor, ob alle möglichen Komponentenverhältnisse N_B/N_T auch wirklich als Strukturen auftreten. Aus diesem Grunde wurden einige von VÖLLENKLE, WITTMANN und NOWOTNY noch nicht hergestellte Legierungen auf dem Schnitt $Ir_3Ga_5-Ir_4Ge_5$ erschmolzen (Tab. 3). Die Legierungen wurden warmbehandelt 12h 900°C, in Wasser abgeschreckt, pulverisiert und mit dem in Tab. 3 angegebenen Verfahren entspannt. Die Indizierung ließ sich gewinnen, indem aus (020) und (220) die Gitterkonstante a entnommen

⁸ Die dritte Benennung der Raumgruppe ist erforderlich zur Nullpunktsfestlegung⁶.

Tabelle 3. Auswertung einiger Aufnahmen im System Ir—Ga—Ge

Spalte 1) Einwaage der Legierung und Warmbehandlung
 Spalte 2) Phasenaufbau gemäß Röntgenaufnahme
 Spalte 3) $\sin^2 \theta (00N_B)/\sin^2 \theta (00N_T)$, Meßwert
 Spalte 4) $(N_B/N_T)^2$ ganzzahliger Quotient, der 3) annähert
 Spalte 5) Wurzel aus 4)
 Spalte 6) Formel nach 5) (Indizes außerhalb der Klammer) und 1) (Indizes innerhalb der Klammer)
 Spalte 7) c_u/a
 Spalte 8) Gitterdaten nach dem Formelbild 6

1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)
$\text{Ir}_{42,86}\text{Ga}_{15,43}\text{Ge}_{41,71}$ (Pulver, 1 Std. 750°C)	Enthielt 31/23 Typ zusätzlich	1,778	1,777	1,333	$\text{Ir}_3(\text{Ga}_{27}\text{Ge}_{73})_4$	0,828	$a = b = 5,61 \text{ \AA}$ $c = 13,94 \text{ \AA}$
$\text{Ir}_{43,31}\text{Ga}_{11,32}\text{Ge}_{45,37}$ (Pulver, 1 Std. 750°C)	Enthielt 10% B31	1,753	1,753	1,324	$\text{Ir}_{37}(\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{80})_{49}$	0,825	$a = b = 5,64 \text{ \AA}$ $c = 172,27 \text{ \AA}$
$\text{Ir}_{43,125}\text{Ga}_{12,945}\text{Ge}_{43,93}$ (Pulver, 1 Std. 750°C)	Einphasig	1,726	1,727	1,314	$\text{Ir}_{35}(\text{Ga}_{23}\text{Ge}_{77})_{46}$	0,826	$a = b = 5,64 \text{ \AA}$ $c = 163,14 \text{ \AA}$
			1,731	1,315	oder $\text{Ir}_{19}(\text{Ga}_{23}\text{Ge}_{77})_{25}$	0,826	$a = b = 5,64 \text{ \AA}$ $c = 88,56 \text{ \AA}$
$\text{Ir}_{43,75}\text{Ga}_{6,75}\text{Ge}_{49,5}$ (Pulver, 1 Std. 750°C)	Zweiphasig Enthielt 30% B31	1,683	1,690	1,300	$\text{Ir}_{10}(\text{Ga}_{12}\text{Ge}_{88})_{13}$	0,824	$a = b = 5,59 \text{ \AA}$ $c = 46,09 \text{ \AA}$
$\text{Ir}_{43,96}\text{Ga}_{4,86}\text{Ge}_{51,18}$ (Pulver, 1 Std. 750°C)	Zweiphasig Enthielt 20% B31	1,636 ₆	1,638	1,280	$\text{Ir}_{25}(\text{Ga}_{08}\text{Ge}_{92})_{32}$	0,822	$a = b = 5,62 \text{ \AA}$ $c = 115,6 \text{ \AA}$
$\text{Ir}_{44,21}\text{Ga}_{2,73}\text{Ge}_{53,06}$ (Pulver, 1 Std. 750°C)	Zweiphasig Enthielt 10% B31	1,611	1,604	1,266	$\text{Ir}_{15}(\text{Ga}_{05}\text{Ge}_{95})_{19}$	0,819	$a = b = 5,62 \text{ \AA}$ $c = 69,08 \text{ \AA}$
			1,6109	1,269	oder $\text{Ir}_{26}(\text{Ga}_{05}\text{Ge}_{95})_{33}$	0,819	$a = b = 5,62 \text{ \AA}$ $c = 119,75 \text{ \AA}$

Kristallstruktur von Ir₃Ge₅

Tabelle 4. *Abstände nächstbenachbarter Atome in Ir₄Ge₅*
 Ir2—Ge2—6 bedeutet, daß der Abstand zwischen dem ersten Atom der 2. Ir-Lage und dem sechsten Atom der 2. Ge-Lage berechnet wurde, wobei die Nummer der Lage aus Tab. 1 folgt und die Nummer des Atoms in der Lage aus der Aufzählung in den International tables for x-ray crystallography

Erstes Atom	Zweites Atom	Abstand	Erstes Atom	Zweites Atom	Abstand
Ir1 — Ir5	— 1	3,05 Å	Ir4 — Ge2	— 1	2,69 Å
Ir1 — Ge1	— 1	2,28	Ir4 — Ge3	— 1	2,58
Ir1 — Ge3	— 1	2,37	Ir5 — Ge1	— 1	2,33
Ir2 — Ir4	— 1	2,98	Ir5 — Ge2	— 7	2,82
Ir2 — Ge2	— 6	2,30	Ir5 — Ge3	— 7	2,28
Ir2 — Ge3	— 2	3,03	Ge2 — Ge2	— 2	2,57
Ir3 — Ir4	— 1	3,11	Ge2 — Ge3	— 2	2,85
Ir3 — Ir5	— 4	2,99	Ir4 — Ge2	— 5	3,30
Ir3 — Ge1	— 1	2,80			
Ir3 — Ge2	— 1	2,55			
Ir3 — Ge3	— 1	2,59			

wurde, und mit diesem Wert aus den Linien ($01N_T$) und ($11N_B$) das Verhältnis N_B/N_T berechnet wurde. ($01N_T$) ist eine Unterstrukturlinie und ($11N_B$) ist eine starke und „bewegliche“ Überstrukturlinie zwischen (020) und ($12N_T$) (vgl. Pulveraufnahme von Ir₄Ge₅). Wegen der Meßfehler ist das so erhaltene N_B/N_T nicht scharf, müßte also eigentlich mit Einkristallaufnahmen nachgeprüft werden. Wir bekamen jedoch einige Filme, die zwei Vertreter der Mn₁₁Si₁₉-Familie enthielten, und so bestimmte Paare ganzer Zahlen auszeichneten. Andere Warmbehandlungen oder schwache Abweichung von der Grobhomogenität der Legierung erzeugten einen anderen Phasen-zustand. Aus den „zweiphasigen“ Filmen ist der diskontinuierliche Übergang bis zu Linienverschiebungen von $0,09^\circ$ bei ($11N_B$) nachgewiesen. Man kann daraus schließen, daß es wahrscheinlich ist, daß jedes Komponentenverhältnis zu einer eigenen Struktur führt, wenn die c -Achse hinreichend klein wird. Bei welcher Länge die Grenze liegt, ist noch unbekannt. Bei den Verwerfungsstrukturen der Cu₃Au-Familie beträgt sie etwa 50 Å; hier kann sie Hunderte von Å betragen. Oberhalb dieser Länge wird die Verteilung der Domänen statistisch und der Beugungseffekt ergibt sich in der von FUJIWARA berechneten Art⁶.

Diskussion

Die Mn₁₁Si₁₉-Familie hat eine große Ähnlichkeit mit den Verwerfungsstrukturen⁶ (z.B. der Cu₃Au-Familie). Zunächst ist die tetra-

gonale Basis bei allen Strukturen dieselbe und die tetragonale Achse ist lang und variiert von Phase zu Phase. Als Unterstruktur kann eine Zelle a, a, c_u genommen werden, in der c_u vier T -Schichten umfaßt^{2,3,7}. Das Vorliegen eines Einflusses einer „Valenzelektronenkonzentration“ auf den „ B -Atom-Defekt“ (gegen TiSi_2) haben VÖLLENKLE, WITTMANN und NOWOTNY⁵ beschrieben und durch Substitutionen auf der T -Seite und der B -Seite der Phasen zusätzlich wahrscheinlich gemacht. Man sollte jedoch hier ebenso wie bei den Vakantstellenvarianten der CuZn -Familie⁶ nicht mit der Elektronenkonzentration rechnen, sondern mit der Elektronenzahl je Unterstrukturzelle, oder ebensogut mit der Elektronenzahl je T -Atom⁷. Als Elektronenbeiträge muß man die d -Elektronen der T -Atome und die Valenzelektronen der B -Atome zulassen (AußenElektronen⁶) und erhält dann eine AußenElektronenzahl $14,0 \pm 0,2$ je T -Atom für die meisten Vertreter der Familie⁷. Ausnahmen sind $\text{V}_{17}\text{Ge}_{31}$, $\text{Cr}_{11}\text{Si}_{19}$, $\text{Mo}_{13}\text{Ge}_{23}$ und $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, die niedrigere Werte ergeben. Diese Tatsache sollte nicht durch einen variablen Elektronenbeitrag der T -Atome zum „Valenzelektronengas“ gedeutet⁷ werden. Die Zahl 14,0 hat nicht die Bedeutung einer Elektronenzahl je Zelle, die zu einem Elektronenortskorrelationsgesetz mit nur einem Gitter führt, sondern die zugrundeliegende Erscheinung ist eine zusammengesetzte Ortskorrelation⁶. Die T -Atome haben die Fähigkeit Valenzelektronen der Mehrheitskomponente zu absorbieren (Elektronenrücktritt), aber die Atome $\text{Ti} \dots \text{Mn}$ können diese Fähigkeit nicht mehr ganz ausüben, weil sonst zu starke Polaritäten entstünden. Die strukturell festgestellte Abweichung von der Vollauffüllung könnte bei einigen T -Komponenten mit magnetischen Messungen bestätigt werden. Die verschiedenartige Auffüllung der T -Atome ist offenbar dadurch ermöglicht, daß die T -Elektronenkorrelation kommensurabel zur B -Elektronenkorrelation ist und durch einen Auffüllungsprozeß mit dieser zusammenhängt.

Um zu einem Ortskorrelationsvorschlag für $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ zu kommen, gehen wir aus von einem Vorschlag für FeSi_2 ⁶, der für die Valenzelektronen der Si -Atome (Si -Elektronen) ergibt: $a = a_{A1}$, $l_c = 4$, Zahl der Plätze je Zelle = Valenzelektronenangebot; (a_{A1} = Gitterkonstante der A 1-Korrelation, l_c = Zahl der Elektronenschichten senkrecht zum c -Vektor); die AußenElektronen der Fe sollen sich in einer kommensurablen Korrelation befinden. Ähnlich wie⁶ bei FeSi kann man diese Korrelation erreichen durch B 1-artige Auffüllung der A 1-Korrelation in der Nähe der Fe -Atome. Da hierdurch nur 4 Plätze je Fe -Atom

gewonnen werden, kann man die an die entstandenen Würfel um die Fe-Atome mit gemeinsamer Fläche anschließend gedachten gleichartigen Würfel zentrieren (*B*2-artige Auffüllung), wodurch weitere 4 Plätze verfügbar werden. Damit haben wir eine Platzzahl je Verbindungseinheit von 16 gegenüber einem Elektronenangebot von 16. Für die Strukturen von CoGe_2 , NiSi_2 , $\text{RuSn}_{7/3}$ ergeben sich (in der Substanztafel maximale) Elektronenangebote von 17; 18; 18,7; (Re_3As_7)⁹ und mit analogen Ortskorrelationsvorschlägen¹⁰ Platzzahlen von 17,5; 18; 18,8. Die gegenüber der FeSi_2 -Struktur höhere Platzzahl in CoGe_2 bzw. NiSi_2 kommt zustande durch stärkere Vereinzelung der *T*-Atome im *B*-Teilgitter. Der CuAl_2 -Typ steht seiner Struktur nach zwischen FeSi_2 und CoGe_2 ; mit $a/\sqrt{8} = d_{A1}$, $l_c = 4$ und mit obigem Auffüllungsverfahren kommt eine Platzzahl von 17, die nur von den Vertretern PdPb_2 und AuPb_2 überschritten wird. Dieser Vorschlag ist eine Verbesserung gegenüber dem früheren⁶, der $a/\sqrt{9} = d_{A1}$ und $l_c = 4$ angab, und bei dem der obige Auffüllungsmechanismus noch nicht klar verstanden war. Der vorliegende Vorschlag ist stärker verzerrt als der frühere, was zurückgeführt wird auf die starke Wirkung der *T*-Elektronen; wir werden dieselbe Verzerrung unten bei MoSi_2 wiederfinden. Der $\sqrt{9}$ -Vorschlag dürfte für CoGa_3 und PdGa_5 beizubehalten sein. Für den OsGe_2 -Typ¹¹ ergibt sich analog wie oben $c/4 = d_{A1}$, $l_b = 2$, wobei sich mit den durch die Struktur gebotenen Auffüllungsmöglichkeiten ergibt die Platzzahl $8 + 4 + 4,5 = 16,5$ gegenüber dem Außenelektronenangebot (je Zelle) 16,0; die Struktur steht also zwischen FeSi_2 und CuAl_2 , was durch die *T*-Streifen parallel *b* zum Ausdruck kommt. Aus den obigen Zusammenhängen erkennt man, daß die *T*-*T*-Bindungen trotz der Minderheit der *T*-Atome von großem Einfluß auf die Struktur sind.

In diesem Zusammenhang sei festgestellt, daß die CsCl-Strukturen von FeAl , CoAl , NiAl ebenfalls zu obiger Korrelation gehören. Die Valenzelektronen besetzen nach HUME-ROTHERY die Kantenmitten der wie üblich aufgestellten Struktur; die *B*1 + *B*2-artige Auffüllung liefert die Platzzahl 14, die merkwürdigerweise vom Elektronenangebot nicht ganz erreicht wird. Bei dieser im obigen Sinne verstandenen Korrelation wird die Entordnung mit dem Schmelzen identisch sein;

⁹ F. HULLIGER, New T_3B_7 compounds. *Nature* **209** (1966) 500–501.

¹⁰ Vgl. auch K. SCHUBERT, Über das Auftreten der Kristallstrukturen *C*1, *C*16, *C*2, *C*18 und *C*6 bei Phasen der Art TB_2 . *Z. Kristallogr.* **108** (1956) 276–295.

¹¹ G. WEITZ, L. BORN und E. HELLNER, Zur Struktur des OsGe_2 . *Z. Metallkunde* **51** (1960) 238–243.

der Befund¹², daß die beobachtete Zellstreuamplitude $F_o(002)$ um 4% kleiner als F_c gefunden wird, ist verträglich mit der Korrelation; die Aussage, daß CoAl etwa eine Leerstelle im d -Rumpf hat¹³ ebenfalls; die Tatsache, daß NiAl bis NiCuAl_2 homogen ist¹⁴ ebenfalls; erstaunlich ist dagegen die Isotypie von CoGa und NiGa , da hier beide Komponenten einen aufgefüllten d -Rumpf haben.

Bei den TSi_2 -Verbindungen mit elektronenärmeren T -Elementen schlägt die $A1$ -Korrelation der Valenzelektronen in eine genäherte $A2$ -Korrelation um, z. B.⁶ MoSi_2 : $a/\sqrt{2} = a_{A2}$; $l_c = 8$; Platzzahl = Valenzelektronenangebot. Es ist zu vermuten, daß der größere Elektronenabstand und die niedrigere Elektronenzahl der $T^{4\dots7}$ -Atome die Verzerrung in die genäherte $A2$ -Korrelation der Valenzelektronen begünstigen; ferner führt die Verzerrung zu quasihexagonaler Metrik in (110) von MoSi_2 , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ und, wie oben schon bemerkt, von CuAl_2 .

Zu einem Ortskorrelationsvorschlag für die T - T -Bindungen gelangt man, indem man die $A2$ -Valenzelektronenkorrelation als $A1$ -Korrelation auffaßt und die obige $B1 + B2$ -Auffüllung ausführt. Das führt z. B. bei $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ mit der Unterstrukturzelle $a, c_u = c/11$ zu dem Vorschlag $a/4 = a_{B2} \approx c_u/4$ für die T -Elektronen und $a/2 = a_{A1} \approx c_u/2$ für die B -Elektronen. Wie stark die $B1 + B2$ -Auffüllung der $A1$ -Korrelation ausgenützt wird, muß der Erfahrung entnommen werden; die Auffüllung ist abhängig von der Homologiekategorie der T -Komponente. Der Elektronenbeitrag der B -Komponente ist bei niedriger T -Homologiekategorie unabhängig von der T -Komponente, weil die Änderung des Elektronenbeitrags bei Änderung der T -Komponente ganz von der Auffüllung aufgenommen wird. (Vgl. dazu⁶, S. 328.) Bei höherer T -Homologiekategorie haben wir eine aufgefüllte T -Korrelation und die Änderung des Elektronenbeitrags der T -Komponente beeinflußt den Elektronenbeitrag der B -Komponente. Diese Aussagen lassen sich auf andere Strukturtypen übertragen.

Im Hinblick auf die Homologie wird die $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ -Familie teilweise überlappt von der MoSi_2 -Familie. Man kann in der $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ -Familie das T -Teilgitter als konstant und das B -Teilgitter als variabel ansehen,

¹² M. J. COOPER, Electron distribution in the phases CoAl and NiAl . *Philos. Mag.* 8 (1963) 811–821.

¹³ E. WACHTEL, demnächst.

¹⁴ A. J. BRADLEY and H. LIPSON, An x-ray investigation of slowly cooled copper-nickel-aluminum alloys. *Proc. Roy. Soc. [London]* A167 (1938) 421–438.

und in der MoSi_2 -Familie das B -Teilgitter konstant und das T -Teilgitter in seiner Koordination als variabel.

Aus dem obigen Ortskorrelationsvorschlag lassen sich einige strukturelle Eigenschaften der $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ -Familie herleiten. Wenn $T_{N_T}B_{N_B}$ die chemische Formel einer Phase ist, läßt sich das Komponentenverhältnis N_B/N_T (von NOWOTNY als $2-x$ und von PARTHÉ als c_T/c_M bezeichnet) aus den Elektronenbeiträgen der Komponenten E_T, E_B berechnen: $E_B \cdot N_B/N_T + E_T = 14$. Diese Formel gilt für den elektronenreicheren Teil der Familie; für den elektronenärmeren müssen rechts Zahlen < 14 stehen. Der Inhalt der Gesamtzelle ist $4T_{N_T}B_{N_B}$. N_T und N_B sind nämlich konventionell teilerfremd; die Zahl der T -Atome je Zelle muß durch 4 teilbar sein wegen der Art des T -Teilgitters; die Zahl der B -Atome je Zelle muß ebenfalls durch vier teilbar sein, weil das B -Teilgitter $A1$ -artig ist. Die Tatsache der Veränderlichkeit von N_B/N_T findet ihren Ausdruck in einem Domänenaufbau, ähnlich wie bei den Verwerfungsstrukturen der Cu_3Au -Familie⁶. Jede B -Schicht parallel zur Basis enthält zwei B -Atome, die aus Platzgründen hantelartig zusammengeschoben sind; eine Domäne ist durch gleichartige Hantelrichtung ausgezeichnet. Jede Domäne enthält eine T -Schicht parallel zur Basis mehr als B -Schichten (ganz ähnlich wie bei Cu_3Au -Familie). Daraus berechnen sich die Domänenzahl $= 4N_T - 2N_B$, die relative Domänenlänge $D^{-1} = 4N_T / (4N_T - 2N_B)$, und die Domänengrenzendichte oder Verwerfungsdichte $D = 1 - N_B/2N_T$. Die Bemerkung von PARTHÉ⁷, daß N_B/N_T der wichtige Parameter für die Diskussion dieser Struktur sei, unterstreicht also die Bedeutung der Verwerfungsdichte⁶. Aus D folgt $4N_T$ als Produkt von D^{-1} und der kleinsten geraden Zahl, die das Produkt zu einer durch 4 teilbaren Zahl macht. Für TiSi_2 wird $D = 0$, so daß eine tetragonale Symmetrie nicht mehr möglich ist. Die Erscheinung der unregelmäßig von der Verwerfungslänge abhängigen Zelllänge war bei der Cu_3Au -Familie verdeckt worden durch eine stärkere Unregelmäßigkeit in der Abfolge der verschiedenen langen Domänen. Dort wurden die Domänen durch ein Atom- und ein Elektronengitter bestimmt, während hier zwei Atomgitter im Spiel sind. Das Elektronengitter ist hier zum T -Gitter kommensurabel, die früher⁶ angenommene energetische Wirkung kann also auch hier auftreten. Die schwache Abhängigkeit des Achsverhältnisses⁵ c_u/a von N_B/N_T könnte damit zusammenhängen, daß gewisse N_B/N_T bestimmte c_u/a Werte begünstigen.

Aus dem obigen Ortskorrelationsvorschlag folgen auch einige strukturelle Eigenschaften der MoSi_2 -Familie. Die Ortskorrelation

für MoSi_2 entsteht aus einer $B1 + B2$ -artigen Auffüllung einer tetragonal kontrahierten $A1$ -Korrelation in der Nähe der Mo-Atome. Es kann also sein, daß es einen MoSi_2 -Zweig gibt, bei dem die Ortskorrelation in der Nähe der Mehrheitskomponente $B1 + B2$ -artig aufgefüllt ist. Das ist in der Tat der Fall im TiAu_2 -Zweig des MoSi_2 -Typs. — Aus der Ortskorrelation für MoSi_2 geht hervor, daß eine starke T — T -Wechselwirkung vorhanden ist und daß die B — B -Wechselwirkung bei TiSi_2 , CrSi_2 und MoSi_2 merklich konstant ist. Die Struktur-Homologie-Abhängigkeit (Morphotropie) der MoSi_2 -Familie muß also allein auf die Änderung der T — T -Koordination zurückgeführt werden. Während bei der Morphotropie $\text{FeSi}_2 \dots \text{CoGe}_2 \dots \text{NiSi}_2$ die T -Atome unter Beibehaltung der T - B -8-Koordination enge T — T -Bindungen aufgaben, wird bei der Morphotropie $\text{TiSi}_2 \dots \text{CrSi}_2 \dots \text{MoSi}_2$ zwar die 10-Koordination aufrechterhalten, aber eine Änderung der T — T -Koordinationszahl erster Sphäre kann nicht stattfinden, weil jedes B -Polyeder ausgefüllt ist durch ein T -Atom. Dagegen findet eine gewissermaßen kontinuierliche, zur Außenelektronenkonzentration genähert proportionale Vergrößerung des Abstandes der gestapelten Schichten (relativ zur Metrik der Schichten) statt bei Erhöhung der Elektronenzahl, sowie die Schaffung linearer Räume senkrecht zum Stapелеlement, die frei von T -Atomen sind. In diesen Gebieten können sich bevorzugt $B2$ -artig auffüllende Elektronen aufhalten.

Wie die Vertreter tabellen lehren, schließt sich an die TiSi_2 -Struktur die ThSi_2 -Struktur mit ihrer Variante GdSi_2 an. Der Ortskorrelationsvorschlag⁶ zeigt, daß hier nicht nur die Außenelektronen Th^4 , sondern auch die 8 folgenden Elektronen in die Bindung mit einbezogen sind; analoges gilt für BaAl_4 usw. Beim ThSi_2 -Typ ist wieder die Regel erfüllt, daß eine Verwerfung auftritt, wenn eine Elektronenschicht mehr als Atomschichten durchlaufen wurde.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise von der deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Herrn Doz. Dr. K. KROGMANN für die Überlassung eines Vollmatrix-Rechenprogramms und den Angehörigen des Recheninstituts für die Durchführung der Rechnung.