

Darstellung und Kristallstruktur von CaCuGe

Preparation and Crystal Structure of CaCuGe

WOLFGANG DÖRRSCHEIDT, NICOSIA NIESS und HERBERT SCHÄFER

Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule in Darmstadt

(Z. Naturforsch. **32b**, 985–988 [1977]; eingegangen am 7. Juni 1977)

Ternary Intermetallic Compounds, Crystal Structure

CaCuGe crystallizes orthorhombic, $Pna2_1$ with $a = 2136 \pm 2$ pm, $b = 754 \pm 1$ pm, $c = 435 \pm 1$ pm, $z = 12$. The Cu atoms together with the Ge atoms form puckered layers parallel to the b/c -plane. Within each layer each Cu atom is bonded to three Ge atoms and viceversa. Between the layers the Ca atoms are located.

Für die Ausbildung des AlB_2 -Strukturtyps sind nach LAVES¹ hauptsächlich geometrische Kriterien von Bedeutung, während nach RIEGER und PARTHÉ² auch eine in bestimmten Grenzen variable Valenzelektronenkonzentration (ca. 3 Elektronen/Netzatom) wesentlich ist. Die Autoren zogen diesen Schluß aus der Beobachtung, daß in ternären Vertretern MAB dieses Strukturtyps bei einer Kombination von Elementen der 2. Nebengruppe (A) mit Elementen der 4. Hauptgruppe (B) ein Atomverhältnis von ca. 1:1, bei Vertretern mit Elementen der 1. Nebengruppe (A) und den Elementen der 4. Hauptgruppe (B) ein Atomverhältnis von ca. 0,67:1,33 beobachtet wurde². Als M wurde dabei ein Erdalkalimetall oder ein Element aus der Reihe der Lanthaniden eingesetzt. Da diese Ergebnisse im wesentlichen durch Auswertung von Pulveraufnahmen gewonnen wurden, erschien uns im Rahmen unserer Arbeiten^{3,4} zur Eingrenzung des genannten Valenzelektronenbereichs eine genauere Charakterisierung dieser Phasen notwendig. Im Verlauf dieser Untersuchungen haben wir im Dreistoffsystem Ca/Cu/Ge neben der bereits von PARTHÉ publizierten, im AlB_2 -Strukturtyp kristallisierenden Phase $CaCu_{0,67}Ge_{0,33}$ die Phase CaCuGe gefunden, die nach ihrer Valenzelektronenkonzentration deutlich unterhalb von 3 Elektronen/Atom liegt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. HERBERT SCHÄFER, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Abt. Anorg. Chemie II, Hochschulstr. 4, D-6100 Darmstadt.

Darstellung und analytische Charakterisierung

Zur Darstellung wurde ein stöchiometrisches Gemenge von $CaCu_2Ge_2$ und Ca im Korundtiegel unter Argonatmosphäre 2 h auf 1000 °C erhitzt und über Nacht abgekühlt. Aus den erhaltenen Reguli konnten graue, leistenförmige Kristalle gebrochen werden, bei denen bevorzugt die Flächen $\{310\}$, (100) und $(\bar{1}00)$ ausgebildet waren. Die Deckflächen waren Bruchflächen und konnten deshalb nicht vermessen werden. Zur analytischen Charakterisierung wurden ausgelesene Einkristalle in heißer, halbkonzentrierter HNO_3 gelöst. Kupfer wurde elektrogravimetrisch (gef. 36,7 Gew.%, theoret. 36,2 Gew.%), Calcium gravimetrisch als Oxalat (gef. 22,9 Gew.%, theoret. 23,2 Gew.%) bestimmt. Auf eine Bestimmung des Ge-Gehalts wurde wegen der nicht zu vermeidenden Bildung flüchtiger Germaniumwasserstoffe beim Lösevorgang verzichtet. Die Dichte wurde nach der Pyknometermethode unter trockenem Toluol zu $\rho = 4,99$ g/cm³ (theoret. 5,01 g/cm³) bestimmt.

Strukturbestimmung

Von einem leistenförmigen Kristall, der um seine Längsachse justiert war, wurden Weißenberg-(CuK α) und Präzessionsaufnahmen (MoK α) angefertigt. Sie zeigen orthorhombische Symmetrie mit folgenden Interferenzbedingungen: Reflexe $(0kl)$ nur vorhanden für $k+l=2n$, Reflexe $(h0l)$ nur vorhanden für $h=2n$. Damit sind nur die Raumgruppen $Pnma$ und $Pna2_1$ verträglich. Die Gitterkonstanten wurden aus mit Si geeichten Weißen-

Tab. I. Kristallographische Daten von CaCuGe. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:
 $\exp [-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23}) \times 10^{-3}]$.

Raumgruppe	Pna2 ₁		Zahl der Formeleinheiten in der EZ	12					
Elementarzellenvolumen	7,006 · 10 ⁸ pm ³		Dichte (g/cm ³) theor.	5,01					
			Dichte (g/cm ³) exp.	4,99					
Gitterkonstanten (pm)	$a = 2136 \pm 2$ $b = 754 \pm 1$ $c = 435 \pm 1$		$\mu(\text{MoK}\alpha)$	231,17 cm ⁻¹					
R-Wert über 1274 symmetrieunabhängige Reflexe			0,080						
Atomlagen	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ca(1)	0,9985(1)	0,2150(4)	0,730(2)	4(1)	10(1)	15(3)	0(3)	0(2)	0(2)
Ca(2)	0,1663(2)	0,7065(4)	0,234(2)	4(1)	8(1)	15(2)	1(3)	3(2)	0(1)
Ca(3)	0,1672(2)	0,2949(4)	0,737(2)	5(1)	9(1)	17(2)	-2(3)	2(2)	0(1)
Cu(1)	0,0967(1)	0,0843(3)	0,253(2)	10(1)	9(1)	17(2)	0(3)	-3(3)	0(1)
Cu(2)	0,2356(1)	0,0879(3)	0,245(2)	9(1)	10(1)	18(2)	-1(3)	1(2)	0(1)
Cu(3)	0,0629(1)	0,5790(3)	0,747(2)	14(1)	10(1)	18(2)	0(3)	-3(3)	1(1)
Ge(1)	0,2297(1)	0,9190(2)	0,750(0)	6(1)	6(1)	16(1)	-2(2)	1(2)	-1(1)
Ge(2)	0,0703(1)	0,4080(2)	0,248(2)	7(1)	6(1)	15(1)	-1(2)	0(2)	0(1)
Ge(3)	0,1018(1)	0,9148(2)	0,746(1)	6(1)	7(1)	14(1)	-1(2)	1(2)	1(1)

bergaufnahmen ermittelt (Tab. I). Zur Bestimmung der Atomparameter wurden die Reflexe von 5 Schichtlinien $\perp c$ mit einem automatischen Stoe Stadi-2-Zweikreisdiffraktometer (MoK α , Graphitmonochromator, ω -scan) in einem Winkelbereich $2\theta \leq 60^\circ$ vermessen. Die Reflexintensitäten wurden in üblicher Weise für Weissenberggeometrie korrigiert. Absorptionseinflüsse wurden entsprechend der Kristallgestalt rechnerisch eliminiert. Aufgrund der beobachteten Satellitensymmetrien der Patterson-Projektionen (P(0vw) und P(u0w)) wurde der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe Pna2₁ der Vorzug gegeben^{5,6}. Zur Lösung der Struktur wurden für mögliche Inversionspeaks Minimumfunktionen der Pattersonprojektion P(uv0) berechnet. Aus den durch Kombination mehrerer Minimumfunktionen erzeugten Minimumfunktionen höherer Ordnung konnten sowohl die *x,y*-Parameter als auch die Besetzung der Atomlagen bezüglich Ca und Cu/Ge entnommen werden. In gleicher Weise ergaben sich die *x,z*- und *y,z*-Parameter der Atomlagen aus Minimumfunktionen der Patterson-Projektionen P(u0w) und P(0vw). Durch Kombination dieser Daten konnten die Atomlagen eindeutig abgeleitet werden. Die erhaltenen Parameter wurden zunächst mit Fourier- und Differenzfouriersynthesen verfeinert und dann nach der Methode der kleinsten Quadrate⁷ optimiert, wobei zu Beginn alle Cu/Ge-Lagen mit Ge-Atomen besetzt wurden. Im Verlauf der Verfeinerung wurden auf Lagen, die durch relativ hohe isotrope Temperaturfaktoren auffielen,

die Ge-Atome durch Cu-Atome ersetzt. Unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren ergab sich ein endgültiger R-Wert von 8,0%. Die Atomparameter sind in Tab. I aufgeführt. Die Abweichung der Atomparameter von einer höher symmetrischen Struktur in der Obergruppe Pnma ist nur gering, jedoch deutlich, und nach dem Test nach HAMILTON⁸ mit 99,5% signifikant. Eine mit diesen Daten durchgeführte Differenzfouriersynthese erwies sich als konturlos.

Strukturbeschreibung

Die Struktur des CaCuGe läßt sich durch Cu-Ge-Zickzackketten $\parallel z$ beschreiben (Abb. 1). Ketten mit ähnlichem *x*-Wert nähern sich in *y*-Richtung soweit, daß die Abstände zwischen verschiedenartigen Atomen benachbarter Ketten den Abständen in den Ketten gleichen. Dadurch werden Sechsecknetze ausgebildet, die zueinander im Gegentakt gewellt sind. Die Ge-Atome von jeweils 3 aufeinanderfolgenden Netzen kommen dadurch einander so nahe, daß mit 273 pm Abstände resultieren, die in die Größenordnung von Bindungsabständen kommen (im Element 242 pm). Durch sie werden die drei Schichten zu Dreierpaketen verknüpft, die wiederum untereinander über Cu-Ge-Abstände von 285 pm verbunden sind. Durch diese Faltung der Netze resultieren aus Cu- und Ge-Atomen gebildete kanalartige Hohlräume längs *z*, in denen die Ca-Atome lokalisiert sind. In Abb. 1 ist diese Atomanordnung perspektivisch mit Atomabständen dargestellt.

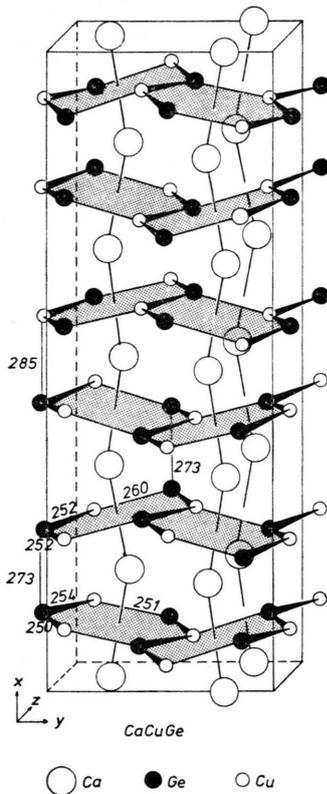


Abb. 1. Die Struktur des CaCuGe.

In der Nahordnung sind die Erdalkaliatome jeweils von 6 Cu- bzw. Ge-Atomen umgeben, die ein verzerrtes hexagonales Prisma ausbilden. Über jeder Deck- und Seitenfläche ist jeweils ein weiteres Ca-Atom angeordnet, so daß sich insgesamt die Koordinationszahl 20 ergibt. Dabei werden durch unterschiedliche Besetzung der Cu/Ge-Sechsecke

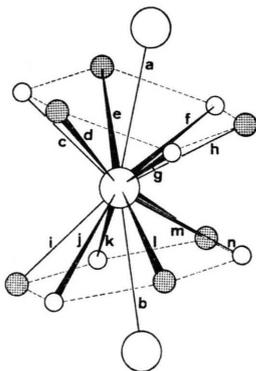


Abb. 2. Die Atomanordnung um die Ca(1)-Atome.

zwei Polyeder ausgebildet, bei denen zum einen (Ca(2), Ca(3)) gleichartige, zum anderen (Ca(1)) verschiedenartige Atome in z-Richtung übereinanderliegen. In Abbn. 2 und 3 sind die Umgebungen der Ca-Atome dargestellt, wobei allerdings die Erd-

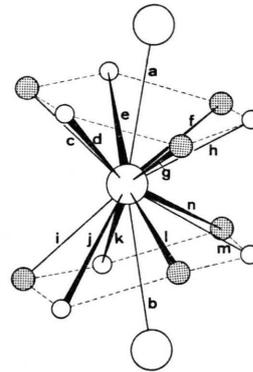


Abb. 3. Die Atomanordnung um die Ca(2)- und die Ca(3)-Atome.

alkaliatome über den Seitenflächen der hexagonalen Prismen der Übersichtlichkeit wegen weggelassen wurden. Um die Ge-Atome aller Lagen bilden jeweils 6 Erdalkaliatome ein verzerrt trigonales Prisma aus, über dessen Seitenflächen je ein Cu-Atom angeordnet ist, so daß die Koordinationszahl 9 folgt. Die Atomanordnung um die Cu-Atome ist

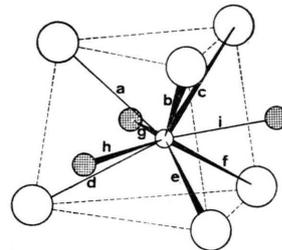


Abb. 4. a) Die Atomanordnung um die Cu-Atome (große Kreise \triangleq Ca-Atome, gepunktete Kreise \triangleq Ge-Atome), gleichzeitig; b) Die Atomanordnung um die Ge-Atome (große Kreise \triangleq Ca-Atome, gepunktete Kreise \triangleq Cu-Atome).

der um die Ge-Atome analog, wobei jetzt jedoch Ge-Atome über den Seitenflächen der Ca-Prismen liegen. Die Atomanordnung um die Cu- bzw. Ge-Atome ist in Abb. 4 dargestellt, die Atomabstände sind in Tab. II mitaufgeführt.

Tab. II. Atomabstände im CaCuGe. (Abstände in pm, maximale Standardabweichung ± 1 pm.)

Abb.	Ca1 2	Ca2 3	Ca3 3	Cu1 4a	Cu2 4a	Cu3 4a	Ge1 4b	Ge2 4b	Ge3 4b
Ca1	390	357 (b)	365 (a)	304 (d) 311 (f) 325 (e)		292 (f) 303 (e) 307 (d)		298 (f) 309 (e) 320 (d)	316 (d) 316 (f) 325 (e)
Ca2	357 (b)		362 (b) 378 380	321 (a)	312 (c) 318 (b) 323 (d)	321 (c) 328 (b)	297 (e) 307 (f) 310 (a)	305 (a)	298 (c) 305 (b)
Ca3	365 (a)	362 (a) 378 379		304 (e) 314 (b)	303 (a) 303 (f) 307 (e)	309 (a)	313 (d) 320 (b) 327 (e)	309 (c) 315 (b)	319 (a)
Cu1	304 (e) 311 (k) 325 (j)	321 (m)	304 (j) 314 (k)		297			251 (i)	250 (h) 255 (g)
Cu2		312 (d) 318 (e) 323 (h)	303 (d) 307 (e) 303 (h)	297			250 (h) 254 (g) 260 (i)		
Cu3	293 (f) 303 (g) 307 (n)	321 (j) 328 (k)	309 (m)					253 (g) 254 (h) 285	266 (i)
Ge1		297 (g) 307 (f) 310 (c)	313 (c) 320 (g) 327 (f)		250 (h) 254 (g) 260 (i)				273
Ge2	298 (m) 309 (l) 320 (h)	305 (i)	309 (l) 315 (n)	251 (i)		253 (h) 254 (g) 285			
Ge3	316 (e) 316 (i) 325 (d)	298 (l) 305 (n)	319 (i)	250 (g) 255 (h)		266 (i)	273		

Diskussion

Besonders interessant ist der Vergleich dieser Verbindung zum $\text{CaCu}_{0,67}\text{Ge}_{1,33}$, welches nach RIEGER und PARTHÉ² bei einer Valenzelektronenkonzentration von 3 Elektronen/Atom im AlB_2 -Strukturtyp kristallisiert. Es werden plane Cu, Ge-Sechsecknetze mit Atomabständen von 240 pm ausgebildet. Demgegenüber werden im CaCuGe bei einer Valenzelektronenkonzentration von 2,5 Elektronen/Netzatom gewellte Sechsecknetze mit einem Cu-Ge-Abstandsmittelwert von 255 pm beobachtet.

Die Netze sind somit beträchtlich aufgeweitet und es sind daher schwächere Cu-Ge-Bindungen anzunehmen. Der im CaCuGe durch die Zusammensetzung vorgegebene Elektronenmangel innerhalb der Netze wird offensichtlich dadurch kompensiert, daß auch Bindungen zwischen den Cu, Ge-Netzen ausgebildet werden, die zu der beobachteten Wellung der Netze führen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

¹ F. LAVES, in: Theory of Alloy Phases, S. 124, Amer. Soc. Metals, Cleveland 1965.

² W. RIEGER u. E. PARTHÉ, Monatsh. Chem. **100**, 439 [1969].

³ W. MÜLLER, H. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforsch. **24b**, 650 [1969].

⁴ N. MAY, W. MÜLLER u. H. SCHÄFER, Z. Naturforsch. **29b**, 325 [1974].

⁵ M. J. BUERGER, Vector Space, J. Wiley, New York 1959.

⁶ G. DITTMAR, DASU-Programme, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1976.

⁷ G. SHELDRIK, Programmsystem Shel-X-76, Cambridge, unveröffentlicht [1976].

⁸ W. C. HAMILTON, Acta Crystallogr. **18**, 502 [1965].