

Neue intermetallische Verbindungen im anti-PbFCl-Strukturtyp

New Intermetallic Compounds of the anti-PbFCl-Structure Type

WOLFGANG DÖRRSCHEIDT und HERBERT SCHÄFER

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

(Z. Naturforsch. **31b**, 1050–1052 [1976]; eingegangen am 31. Mai 1976)

Intermetallic Compounds, Crystal Structure

Three new intermetallic compounds CaMnGe, SrMnGe and BaMnGe have been prepared. They crystallize tetragonal in the anti-PbFCl-structure type with the following constants:

CaMnGe: $a = 4.23(1)$; $c = 7.27(1)$; $c/a = 1.72$,

SrMnGe: $a = 4.40(1)$; $c = 7.52(1)$; $c/a = 1.71$,

BaMnGe: $a = 4.50(1)$; $c = 7.92(1)$; $c/a = 1.76$.

Ternäre intermetallische Verbindungen ABX mit A = Erdalkalimetall, B = Alkali- bzw. Erdalkalimetall und X = Sb, Bi bzw. Si, Ge, Sn, Pb bilden häufig den „geordneten“ Anti-PbCl₂-Typ aus¹⁻³. Nur bei sehr großen Radienunterschieden wird in dieser Stoffklasse auch vereinzelt der anti-PbFCl-Typ beobachtet⁴. Wir haben unsere Arbeiten nun auf solche intermetallische Verbindungen ausgedehnt, in denen bei gleicher Stöchiometrie in Kombination mit Erdalkalimetallen (\triangleq A) ein Übergangselement (\triangleq B) und ein Element(IV)atom (\triangleq X) enthalten sind. Im folgenden wird über die Darstellung und Kristallstruktur der bisher noch unbekanntten Verbindungen CaMnGe, SrMnGe und BaMnGe berichtet.

Darstellung und chemische Charakterisierung

Zur Darstellung der Phasen wurden stöchiometrische Gemenge der Elemente in Korundtiegel unter Argonatmosphäre aufgeschmolzen. Zum Ausgleich der Verluste an Erdalkalimetallen – bedingt durch den bei den hohen Darstellungstemperaturen von 1050–1150 °C nicht mehr vernachlässigbaren Dampfdruck – wurde ein 10-proz. Überschuß dieser Elemente eingesetzt.

Die Verbindungen fielen als dünne, plättchenförmige, silbrig glänzende Kristalle an, die sich beim

Liegen an Luft mit gelben bis orangefarbenen Zersetzungprodukten überzogen. Dabei nimmt die Empfindlichkeit gegenüber feuchter Luft von der Ca- zur Ba-Verbindung deutlich zu. Da sich die Verbindungen im Laufe der röntgenographischen Strukturaufklärung als isotyp erwiesen, wurde die analytische Charakterisierung nur für SrMnGe und BaMnGe durchgeführt. Dazu wurden unter getrocknetem, schwerem Paraffinöl Einkristallkonglomerate ausgelesen, mit Petroläther gewaschen und durch Kochen in Königswasser aufgelöst. Die Erdalkalimetalle wurden gravimetrisch (Carbonatfällung), das Mangan nach VOLHARDT-WOLFF bestimmt. (Angaben in Gew. %: SrMnGe: Sr gef. 41,5% theor. 40,7%, Mn gef. 25,1% theor. 25,5%, BaMnGe: Ba gef. 50,5% theor. 51,8%, Mn gef. 20,3% theor. 20,7%). Auf eine Bestimmung des Ge-Gehalts wurde wegen der nicht zu vermeidenden Bildung von flüchtigen Germaniumwasserstoffen beim Lösevorgang verzichtet.

Kristallstrukturbestimmung

Die Gitterkonstanten wurden aus mit Si geeichten Weissenberg-Aufnahmen (CuK α) ermittelt). Die reziproken Gitter zeigten tetragonale Symmetrie der Laueklasse 4/mmm mit der Interferenzbedingung Reflexe ($hk0$) nur vorhanden für $h+k=2n$. Daraus folgt die Raumgruppe P4/nmm-D_{4h}⁷. Zur Strukturaufklärung wurden plättchenförmige Kristalle mit der a -Achse als Drehachse mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (STOE

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

Tab. I. Kristallographische Daten der Verbindungen AMnGe mit A = Ca, Sr, Ba.

Phase	CaMnGe	SrMnGe	BaMnGe
a [Å]	4,23(1)	4,40(1)	4,50(1)
c [Å]	7,27(1)	7,52(1)	7,92(1)
c/a	1,72	1,71	1,76
V_{EZ} [Å ³]	130,1	145,6	160,4
Raumgruppe		P 4/nmm	
2 Ca bzw. Sr bzw. Ba auf $2c$ mit	$z = 0,1616(3)$	$z = 0,1665(3)$	$z = 0,1680(3)$
isotroper Temp.-Faktor	$U = 0,0095(5)$	$U = 0,0074(5)$	$U = 0,0224(5)$
2 Mn auf $2b$			
isotroper Temp.-Faktor	$U = 0,0110(4)$	$U = 0,0086(6)$	$U = 0,0093(10)$
2 Ge auf $2c$ mit			
isotroper Temp.-Faktor	$z = 0,7197(2)$ $U = 0,0079(3)$	$z = 0,7056(3)$ $U = 0,0067(5)$	$z = 0,6905(5)$ $U = 0,0088(7)$
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	135	188	236
Meßbereich	$2\theta \leq 60^\circ$	$2\theta \leq 60^\circ$	$2\theta \leq 80^\circ$
R -Wert	0,026	0,066	0,088

STADI II, MoK α , Graphitmonochromator, ω -scan) vermessen. Entsprechend der plättchenförmigen Gestalt des vermessenen Kristalls wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Länge der Elementarkanten, die Auslöschungsbedingungen und der Intensitätsverlauf der Reflexe wiesen auf eine Isotypie zum anti-PbFCl-Strukturtyp hin, wobei die Erdalkaliatome die Cl-Plätze, die Mn-Atome die F-Plätze und die Ge-Atome die Pb-Plätze einnehmen. Die Berechnung der Strukturformfaktoren mit diesem Modell zeigte die prinzipielle Richtigkeit dieses Strukturvorschlags. Die freien Z -Parameter wurden über least-squares-Cyclen verfeinert. Außer-

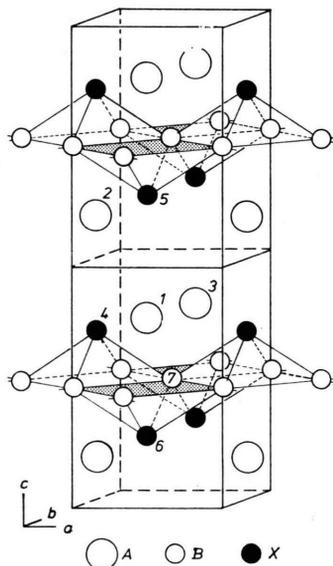


Abb. 1. Die Pyramidenschichtanordnung in CaMnGe, SrMnGe und BaMnGe. Es sind zwei Elementarzellen dargestellt. (Zur Atombezeichnung vgl. Tab. II.)

dem wurde ein isotroper Temperaturfaktor eingeführt. Die Atomparameter und die resultierenden R -Werte sind in Tab. I zusammengefaßt.

Strukturbeschreibung

Die Mn-Atome bilden Mn₄-Quadrate aus, die über ihre Seiten zweidimensional unendlich miteinander zu planen Vierecknetzen verbunden sind. Jeweils abwechselnd oberhalb und unterhalb dieser Vierecke sitzen die Ge-Atome, so daß GeMn₄-Pyramidenschichten resultieren, die senkrecht zur c -Achse verlaufen. Diese Schichten sind, wie die Abb. 1 zeigt, durch zwei Erdalkaliatomschichten getrennt.

Neben 8 gleichnamigen Atomen haben die Erdalkaliatome jeweils 5 Ge- und 4 Mn-Atome als Nachbarn, so daß die KZ 17 resultiert. Die Mn-Atome sind mit 4 Ge-, 4 Mn- und 4 Erdalkaliatomen koordiniert. Um die Ge-Atome zählt man 4 Mn- und 5 Erdalkaliatome als nächste Nachbarn. Die Atomabstände innerhalb der drei Verbindungen sind in Tab. II zusammengefaßt.

Diskussion

Schichten aus basisverknüpften tetragonalen Pyramiden sind, wie bereits früher an Phasen ande-

Tab. II. Atomabstände [Å].
(Zur Bezeichnung vgl. Abb. 1.)

Phase	CaMnGe	SrMnGe	BaMnGe
d_{1-2} (A-A) (4×)	3,807	3,998	4,148
d_{1-3} (A-A) (4×)	4,230	4,400	4,500
d_{1-4} (A-X) (4×)	3,112	3,246	3,375
d_{1-5} (A-X) (1×)	3,213	3,467	3,786
d_{1-7} (A-B) (4×)	3,242	3,333	3,461
d_{4-7} (X-B) (4×)	2,652	2,691	2,707
d_{7-8} (B-B) (4×)	2,991	3,111	3,182

rer Stöchiometrien gezeigt⁵⁻⁷, ein sehr häufig auftretendes Strukturelement, wenn neben einem Erdalkalimetall sowohl ein Übergangselement oder Magnesium als auch ein Halbmetall der 4. oder 5. Hauptgruppe enthalten ist. Dabei werden je nach

Stöchiometrie zwischen diesen Pyramidenschichten sehr unterschiedliche Atomverbände gefunden. Die hier beschriebenen Verbindungen stellen somit weitere Beispiele für ein innerhalb dieser Stoffsysteme offensichtlich weit verbreitetes Bauprinzip dar.

¹ H. AXEL, B. EISENMANN, H. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforsch. **24b**, 815 [1969].

² B. EISENMANN, O. LIEBRICH, H. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforsch. **24b**, 1344 [1969].

³ B. EISENMANN, H. SCHÄFER u. K. TURBAN, Z. Naturforsch. **30b**, 677 [1975].

⁴ B. EISENMANN, H. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Anorg. Allg. Chem. **391**, 241 [1972].

⁵ B. EISENMANN, N. MAY, W. MÜLLER, H. SCHÄFER, A. WEISS, J. WINTER u. G. ZIEGLER, Z. Naturforsch. **25b**, 1350 [1970].

⁶ N. MAY u. H. SCHÄFER, Z. Naturforsch. **29b**, 20 [1974].

⁷ G. CORDIER, B. EISENMANN u. H. SCHÄFER, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.