Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ und $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$

Preparation and Crystal Structure of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ and $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$

AXEL WIDERA, BRIGITTE EISENMANN, HERBERT SCHÄFER und KARLHEINZ TURBAN

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

(Z. Naturforsch. **31b**, 1592–1595 [1976]; eingegangen am 28. September 1976)

Intermetallic Compounds, Crystal Structure, Ternary Germanides

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ and $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ have been prepared and their structures determined. They crystallize orthorhombically in an ordered variant of the Ta_3B_4 structure type with the following constants:

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$: $a = 4.08(1) \text{ \AA}$, $b = 18.54(2) \text{ \AA}$, $c = 4.58(1) \text{ \AA}$,
 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$: $a = 4.22(1) \text{ \AA}$, $b = 19.21(2) \text{ \AA}$, $c = 4.86(1) \text{ \AA}$,
 $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$: $a = 4.34(1) \text{ \AA}$, $b = 19.82(2) \text{ \AA}$, $c = 5.09(1) \text{ \AA}$.

Bei der Untersuchung der erdalkalireichen Seite des binären Zweistoffsystems Sr–Ge fielen besonders beim längeren Tempern der Ansätze in Korundtiegeln in geringer Ausbeute leistenförmige Kristalle an, die sich als aluminiumhaltig erwiesen. Die röntgenographische Strukturaufklärung ergab, daß diese Verbindung eine ternäre Phase $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ darstellte, wobei das Aluminium durch Strontium aus dem Korundtiegel freigesetzt wurde. Gab man die so ermittelte Stöchiometrie in Ansätze vor, so ließen sich diese Verbindung sowie die dazu isotypen Verbindungen $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ und $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ auch direkt aus den Elementen synthetisieren.

Die Kristallstruktur

Gut ausgebildete, leistenförmige Einkristalle wurden im Falle der Ca- und Sr-Verbindung erhalten. Diese wurden mit Öl bedeckt in Markröhrchen eingeschmolzen und mit einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Stoe Stadi 2, Drehachse c, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, w-scan) vermessen. Die Absorption wurde durch eine entsprechende Polyederkorrektur berücksichtigt. Danach kristallisieren diese Verbindungen orthorhombisch mit den Achsen der Tab. I. Nach den Auslöschungsbedingungen liegt ein innenzentriertes Gitter vor. Mit den experimentell bestimmten Dichten errechnen sich 2 Formeleinheiten in der Ele-

mentarzone. Die Struktur konnte über Pattersonsynthesen in der höchstsymmetrischen Raumgruppe $\text{Immm}-D_{2h}^{25}$ hergeleitet werden. Die ermittelten

Abb. 1. Projektion der Elementarzelle auf die a, b -Ebene.

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

Tab. I. Kristallographische Daten, Atomparameter und Temperaturfaktoren der neu dargestellten Verbindungen.
 Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als
 $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$.

	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$	$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Immm- D_{2h}^{25}	Immm- D_{2h}^{25}	Immm- D_{2h}^{25}
Achsen [Å]	$a = 4,08(1)$ $b = 18,54(2)$ $c = 4,58(1)$	$a = 4,22(1)$ $b = 19,21(2)$ $c = 4,86(1)$	$a = 4,34(1)$ $b = 19,82(2)$ $c = 5,09(1)$
Volumen der EZ [Å ³]	346,4	394,0	437,8
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	2	2	2
Dichte exp. [g/cm ³]	3,09	3,83	—
Dichte rö. [g/cm ³]	3,06	3,89	4,64
Atomparameter und Temperaturfaktoren	Ca auf 4g mit $y = 0,1860(1)$ $U_{11} = 0,0107(11)$ $U_{22} = 0,0027(9)$ $U_{33} = 0,0041(10)$ $U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0$ Ca auf 2b mit $U_{11} = 0,0113(16)$ $U_{22} = 0,0062(14)$ $U_{33} = 0,0070(16)$ $U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0$ Ge auf 4g mit $y = 0,3544(1)$ $U_{11} = 0,0030(6)$ $U_{22} = 0,0051(6)$ $U_{33} = 0,0055(6)$ $U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0$ Al auf 4h mit $y = 0,9324(2)$ $U_{11} = 0,0088(17)$ $U_{22} = 0,0001(15)$ $U_{33} = 0,0094(19)$ $U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0$	Sr auf 4g mit $y = 0,1848(1)$ $U_{11} = 0,0153(8)$ $U_{22} = 0,0101(7)$ $U_{33} = 0,0112(7)$ $U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0$ Sr auf 2b mit $U_{11} = 0,0134(11)$ $U_{22} = 0,0130(10)$ $U_{33} = 0,0110(10)$ $U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0$ Ge auf 4g mit $y = 0,3593(1)$ $U_{11} = 0,0132(10)$ $U_{22} = 0,0109(8)$ $U_{33} = 0,0152(9)$ $U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0$ Al auf 4h mit $y = 0,9334(3)$ $U_{11} = 0,0138(29)$ $U_{22} = 0,0097(22)$ $U_{33} = 0,0203(29)$ $U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0$	Ba auf 4g mit $y = 0,1850(5)$ $U = 0,0188(27)$ (isotrop) Ba auf 2b mit $U = 0,0225(39)$ (isotrop) Ge auf 4g mit $y = 0,3649(8)$ $U = 0,0205(44)$ (isotrop) Al auf 4h mit $y = 0,9329(27)$ $U = 0,0320(142)$ (isotrop)
R-Wert	0,076 (464 symmetrie-unabhängige Reflexe)	0,075 (639 symmetrie-unabhängige Reflexe)	0,157 (110 symmetrie-unabhängige Reflexe)

Parameter wurden über least-squares-Cyclen optimiert und eine anisotrope Temperaturkorrektur durchgeführt (Programmsystem G. Sheldrick, Cambridge). In der Tab. I sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt. Im Falle der isotypen Ba-Verbindung konnten trotz mehrerer Darstellungsversuche nur schlecht ausgebildete und stark gestörte Kristalle erhalten werden. Die Strukturbestimmung wurde daher über abgeschätzte Filmdaten vorgenommen, die auch bezüglich der Absorption nicht korrigiert sind. Wegen der geringen Genauigkeit der Meßwerte wurde auch nur ein isotroper Temperaturfaktor berechnet.

In der Abb. 1 ist die gefundene Atomanordnung in einer Projektion auf die a,b -Ebene dargestellt.

Danach durchziehen, durch die Erdalkaliatome getrennt, Bänder aus planar, über gegenüberliegende Seiten verknüpfte Al_4Ge_2 -Sechsecke den Kristall, wobei die gemeinsamen Seiten durch die Al-Atome gebildet werden. In der Nahordnung haben die Ge-Atome die Koordinationszahl 9. Sie liegen im Zentrum eines verzerrten dreiseitigen Prismas aus 6 Erdalkaliatomen. Über den Seitenflächen auf gleicher Höhe mit dem Zentralatom sitzen zwei Al-Atome und ein Erdalkaliatom. Die Al-Atome liegen ebenfalls im Zentrum eines dreiseitigen Prismas aus 6 Erdalkaliatomen, sie haben jedoch auf gleicher Höhe zwei Ge- und 1 Al-Atom als Nachbarn. Beide Koordinationspolyeder sind in der Abb. 2a und 2b mit ihren Atomabständen (Tab. II) darge-

Tab. II. Atomabstände [Å] in den Koordinationspolyedern der Abb. 2a–d
(maximale Standardabweichung 0,01 Å).

		$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$	$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$
a) Atomabstände um die Ge-Atome der Lage 4g (Abb. 2a)	a	3,12	3,36	3,57
	b	3,16	3,32	3,49
	c	2,51	2,55	2,55
	d	3,54	3,63	3,69
b) Atomabstände um die Al-Atome der Lage 4h (Abb. 2b)	a	3,17	3,32	3,45
	b	2,51	2,55	2,55
	c	3,32	3,46	3,60
	d	2,51	2,56	2,66
c) Atomabstände um die Erdalkaliatome der Lage 2b (Abb. 2c)	a	3,54	3,63	3,69
	b	4,01	4,13	4,26
	c	3,32	3,46	3,60
	d	4,10	4,22	4,34
d) Atomabstände um die Erdalkaliatome der Lage 4g (Abb. 2d)	a	3,12	3,36	3,57
	b	3,88	4,08	4,22
	c	4,10	4,22	4,34
	d	3,16	3,32	3,49
	e	4,01	4,13	4,26
	f	3,17	3,32	3,45

stellt. Eine besonders hohe Koordinationszahl besitzen die Erdalkaliatome der Lage 2b. Sie sitzen im Zentrum eines verzerrten sechsseitigen Prismas aus 4 Ge- und 8 Al-Atomen, über dessen Seitenflächen sich in der Ebene des Zentralatoms sechs weitere Erdalkaliatome befinden. Außerdem können noch die beiden Erdalkaliatome über den Basisflächen des Prismas zum Koordinationspolyeder hinzuge-rechnet werden, die allerdings deutlich weiter (Abstand $\triangleq$ jeweilige c -Achse) entfernt sind. Als Koordinationszahl ergibt sich somit $18+2$. Das Polyeder ist mit den Atomabständen in der Abb. 2c in Verbindung mit der Tab. II dargestellt. Um die Erdalkaliatome der Lage 4g bilden 4 Germanium-, 2 Aluminium- und 4 Erdalkaliatome ein verzerrtes fünfseitiges Prisma aus, über dessen Seitenflächen auf gleicher Höhe mit dem Zentralatom 4 Erdalkaliatome und ein weiteres Ge-Atom angeordnet sind. Zwei weitere, jeweils über der Basis der Prismen im Abstand der jeweiligen c -Achse angeordnete Erdalkaliatome vervollständigen dieses Koordinationspolyeder (Abb. 2d, Tab. II), so daß sich als Koordinationszahl $15+2$ ergibt.

Abb. 2. Koordinationspolyeder und Atomabstände (Gepunktete bzw. nichtgepunktete Atome befinden sich jeweils in der gleichen Ebene bei z bzw. $z + 1/2$ mit $z = 0$ oder $1/2$).

- a) Das Koordinationspolyeder um die Ge-Atome.
b) Das Koordinationspolyeder um die Al-Atome.
c) Das Koordinationspolyeder um die Sr(I)-Atome.
d) Das Koordinationspolyeder um die Sr(II)-Atome.

Diskussion

Die gefundene Atomanordnung entspricht der im Ta_3B_4 ¹, wobei die Erdalkaliatome die Plätze des Tantal, die Ge- und Al-Atome hingegen geordnet die Borpositionen einnehmen. Diese ternäre Variante der Ta_3B_4 -Struktur ist neu, da bei den bisher bekannten ternären Vertretern dieses Typs wie FeMo_2B_4 oder NiMo_2B_4 ² die Tantalatome geordnet durch zwei verschiedene Atomsorten belegt sind. Besondere Aufmerksamkeit verdienen in den hier beschriebenen Verbindungen die Atomabstände, die, verglichen mit denen in den Elementen, stark verkürzt sind. Vor allem fallen die Al–Al-Bindungen auf, die ähnlich den Werten im kürzlich publizierten SrAl (2,55 Å–2,67 Å)³, zu den kürzesten Abständen zählen, die bisher in ähnlichen Verbindungen beobachtet wurden. Mit diesem kurzen Al-Radius sind auch die Ge–Al-Abstände in Einklang, die nahezu gleich den Al–Al-Abständen sind.

Experimentelles

Zur Darstellung der Verbindungen wurde ein stöchiometrisches Gemenge der Elemente in Korundtiegel unter Argon *ca.* 1 Stunde auf 1100–1150 °C erhitzt und anschließend innerhalb von 12 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Reguli waren silberhell und zeigten einen blättrigen Bruch. Aus lunkerförmigen Einschlüssen konnten in allen Fällen leistenförmige Einkristalle gebrochen werden. An feuchter Luft schied sich bereits innerhalb weniger Minuten ein grügelber Belag von Zersetzungsprodukten ab. Zur analytischen Fixierung der drei isotypen Verbindungen wurden im Falle des $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ Einkristallkonglomerate unter trockenem Paraffinöl ausgelesen. Die Analyseergebnisse sind: Strontium, atomabsorptionsspektrometrisch, ber. 56,9 Gew.%, gef. 56,6 Gew.%, Aluminium, komplexometrisch, ber. 11,7 Gew.%, gef. 12,2 Gew.%. Wegen der Flüchtigkeit der sich beim Lösevorgang bildenden Germaniumwasserstoffe wurde auf eine Germaniumbestimmung verzichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeiten.

¹ R. KIESSLING, *Acta Chem. Scand.* **4**, 209 [1950].

² R. STEINITZ u. J. BINDER, *Powder Met. Bull.* **6**, 123 [1953].

³ M. L. FORNASINI u. F. MERLO, *Acta Crystallogr. B* **32**, 1864 [1976].