Kristallstruktur von SrGe_2 bei hohen Drücken

Crystal Structure of SrGe_2 at High Pressures

Jürgen Evers, Gilbert Oehlinger und Armin Weiss

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Z. Naturforsch. **34b**, 524 (1979);
eingegangen am 7. Dezember 1978

Strontium Digermanide,
High Pressure Polymorph

After a high pressure – high temperature treatment of orthorhombic SrGe_2 (BaSi_2 type of structure) a trigonal polymorph (EuGe_2 type of structure) is obtained: space group $\text{P}\bar{3}\text{m}1$; $a = 410.4$ pm, $c = 516.5$ pm; $Z = 1$; $z_{\text{Ge}} = 0.406$.

Bei unseren Untersuchungen an SrGe_2 hat sich gezeigt, daß Anwendung sehr hohen Drucks und sehr hoher Temperaturen (z. B. max. 40 kbar, max. 1000–1500 °C) in einer belt-Apparatur [1] zu Phasengemischen führt, deren Pulverdiagramme sich nicht eindeutig indizieren lassen. Systematische Variation der Druck- und Temperaturbedingungen ergab, daß bei etwa 14 kbar und 800 °C phasenreine Präparate erhalten werden. Das Pulverdiagramm läßt sich dann schlüssig mit der Reflexabfolge des EuGe_2 -Typs [2] trigonal indizieren. Der Verlauf der Intensitäten entspricht ebenfalls diesem Gittertyp. Durch Einkristalluntersuchungen ist der EuGe_2 -Typ inzwischen an der Hochdruck(HD)-Phase von BaSi_2 gesichert. Der freie Positionsparameter z_{Ge} der HD-Phase von SrGe_2 wurde über Intensitätsmessungen an Pulveraufnahmen mit abgestuften Belichtungszeiten ermittelt. Für 15 Reflexe bis $\sin\theta/\lambda = 0,42$ ($\text{AgK}\alpha$ -Strahlung) wurde ein Richtigkeitsquotient von 10,4% erzielt. Die kristallographischen Daten der HD-Phase von SrGe_2 sind in Tab. I denen der Normaldruck(ND)-Phase gegenübergestellt.

In Übereinstimmung mit den bisherigen Untersuchungen der übrigen zweiwertigen Metallsilicide und -digermanide MSi_2 bzw. MGe_2 ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Ca}, \text{Eu}$,

Tab. I. Gegenüberstellung der kristallographischen Daten der HD- und der ND-Phase von SrGe_2 .

	HD-Phase	ND-Phase
Struktur-Typ	EuGe_2	BaSi_2
Symmetrie	trigonal	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{D}_{3d}^3\text{-P}\bar{3}\text{m}1$	$\text{D}_{2h}^{16}\text{-Pnma}$ (oder $\text{C}_{2v}^9\text{-Pna}2_1$)
Achsen [pm]	$a = 410,4(3)$ $c = 516,5(5)$	$a = 874(6)$ $b = 665(6)$ $c = 1124(6)$
Zellvolumen [pm ³]	$75,34 \cdot 10^6$	$653,3 \cdot 10^6 = 8 \cdot 81,66 \cdot 10^6$
Dichte [g/cm ³]		
exp.	5,0	4,76
röntg.	5,132	4,74
Zahl der Formeleinheiten	1	8
Punktlagen	1 Sr in 1a 2 Ge in 2d mit $z_{\text{Ge}} = 0,406$	4 Sr _I in 4c 4 Sr _{II} in 4c 4 Ge _I in 4c 4 Ge _{II} in 4c 8 Ge _{III} in 8d

Sr, Ba) wird auch beim SrGe_2 die Dimensionalität des Metalloid-Teilgitters durch Hochdruck-Hochtemperatur-Behandlung erhöht. Nulldimensionale isolierte Ge_4 -Tetraeder werden hier in zweidimensionale gewellte Ge-Schichten überführt, wobei die Dreibindigkeit der Ge-Atome erhalten bleibt. Dabei ändern sich die Ge-Ge-Bindungslängen nur unbedeutend, während der Ge-Ge-Valenzwinkel von annähernd 60° in der ND-Phase auf etwa 107° in der HD-Phase aufgeweitet wird. Allerdings sind die Sr-Sr-Abstände der HD-Modifikation gegenüber der ND-Modifikation verkürzt, denn die Packungsdichte der letzteren ist schließlich 8% geringer als die der ersteren.

Von BaSi_2 und BaGe_2 , die bei ND mit SrGe_2 isotyp sind [3], wird unter Druck ein Raumnetzverband mit kubischer (SrSi_2 -Typ) bzw. tetragonaler ($\alpha\text{-ThSi}_2$ -Typ) Symmetrie erhalten [4, 5]. Man sollte daher unter geeigneten Bedingungen einen solchen Verband auch für SrGe_2 erwarten. Trotz systematischer Änderungen der Versuchsbedingungen sind solche Experimente bisher fehlgeschlagen. Wahrscheinlich ist das Radienverhältnis $r_{\text{Sr}} : r_{\text{Ge}}$ für einen dreidimensionalen Verband zu ungünstig.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Weiss,
Institut für Anorganische Chemie der Universität,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2.
0340-5087/79/0300-0524/\$ 01.00/0

- [1] K.-J. Range und R. Leeb, Z. Naturforsch. **30b**, 889 (1975).
- [2] E. I. Gladyshevskii, Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, **2**, 209 (1964).
- [3] A. Betz, H. Schäfer, A. Weiss und R. Wulf, Z. Naturforsch. **23b**, 878 (1968).

- [4] J. Evers, G. Oehlinger und A. Weiss, Angew. Chem. **90**, 562 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **17**, 538 (1978).
- [5] J. Evers, G. Oehlinger und A. Weiss, Z. Naturforsch. **32b**, 1352 (1977).