Eine neue Modifikation von Lanthanmonogermanid – lT-LaGe

A New Modification of Lanthanummonogermanide – lT-LaGe

Hansjürgen Mattausch und Arndt Simon

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart, Deutschland

Sonderdruckanforderungen an Dr. Hansjürgen Mattausch. Fax: +49 711 689 1091.
E-mail: Hj.Mattausch@fkf.mpg.de

Z. Naturforsch. **59b,** 559 – 561 (2004); eingegangen am 1. März 2004

Single crystals of the low temperature modification of LaGe are obtained as a byproduct in the reaction of La metal, $LaBr_3$ and Ge powder at 1000 °C as silver colored, moisture sensitive needles. lT-LaGe crystallizes in space group *Cmcm* with $a = 4.5590(10)$, $b = 13.766(2)$, $c = 6.745(2)$ Å. The Ge atoms form *cis-trans-cis-trans*-chains with $d_{Ge-Ge} = 2.621(1)$ and 2.799(1) Å in contrast to Ge zigzag chains found in the high temperature modification of LaGe crystallizing in the FeB structure type. In both structures the Ge atoms are surrounded by trigonal prisms of lanthanum atoms with $CN = 6+1$ but different connection of the prisms.

Key words: Lanthanum, Germanium, Ge chains, Crystal Structure

Einleitung

Seltenerdmonogermanide LnGe kristallisieren bis auf Ln = La-Pr im CrB-Strukturtyp (*B33)*, einschließlich ScGe und YGe. Dagegen treten LaGe, CeGe und PrGe mit FeB-Struktur (*B27)* auf; PmGe ist nicht untersucht [1 – 3]. PrGe ist dimorph mit FeB-Struktur als Tieftemperaturmodifikation [2]. Die Ge-Atome zentrieren trigonale Ln-Prismen und bilden Zick-Zack-Ketten, die auch bei den Seltenerdmonosiliciden Ln-Si gefunden werden [1, 2, 4]. Für LaSi existiert eine Tieftemperaturmodifikation lT-LaSi [5] mit Si-Ketten in *cis-trans-cis-trans*-Anordnung.

Hier beschreiben wir eine mit lT-LaSi isotype Modifikation von LaGe.

Präparation und Struktur

Bei Versuchen zur Darstellung von reduzierten Seltenerdbromidgermaniden $LnBr_nGe$ mit $n \leq 2$ (Einwaage La:Br:Ge = 1:1:1) erhielten wir bei Temperaturen von 1000 °C nach fünf Tagen neben $La_3Br_2Ge_3$ als Hauptprodukt [6] eine Minoritätsphase, die nach EDX-Analysen mit La:Ge $\sim 1:1$ kein Brom enthielt. Das Ergebnis belegt auch die Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die Präparation erfolgte nach Standardtechnik – Ta-Tiegel, Schlenk-Apparaturen, Dry-Box [7]. Als Edukte wurden mechanisch zerkleinerte La-Metallstücke (99.99, Alfa Aesar), $LaBr_3$ und Ge-Pulver (99.999, Alfa Aesar) ein-

Tab. 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für lT-LaGe.

Summenformel	LaGe
Molmasse	211.52 g/mol
Farbe, Form	Silbern, Nadeln
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.56086 Å (Ag-*K*)
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	*Cmcm*
Zelldimensionen	$a = 4.5590(10)$ Å,
	$b = 13.766(2)$ Å,
	$c = 6.745(2)$ Å
Zellvolumen	423.31(17) Å^3
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte	6.637 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	17.689 mm^{-1}
$F(000)$	712
Kristallgröße	0.4 mm × 0.04 mm × 0.04 mm
Diffraktometer	IPDS I (Stoe)
Gemessener ϑ-Bereich	$2.34° \leq \vartheta \leq 27.00°$
Indexbereich	$-7 \leq h \leq 7$,
	$-22 \leq k \leq 22$,
	$-10 \leq l \leq 10$
Anzahl der gemessenen Reflexe / unabhängig	5630 / 538
Absorptionskorrektur	Semiempirisch, multiscan,
	$\mu \times r = 0.05$ [9]
Max., min. Transmission	0.976, 0.759
Strukturlösung	Direkte Methoden [10]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares
	für F^2 [11]
Daten / Restraints / Parameter	538 / 0 / 16
Goodness-of-Fit für F^2	1.189
R-Werte [I 2(I)]	$R1 = 0.0122$, $wR2 = 0.0293$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0137$, $wR2 = 0.0295$
Größtes Maximum / Minimum	1.164 / −0.737 e·Å^{-3}

0932–0776 / 04 / 0500–0559 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 2. Atomkoordinaten, isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) für lT-LaGe (*Cmcm*). U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors, die U_{ij} beziehen sich auf die Form $\exp\{-2\pi^2[U_{11}(ha^*)^2 + \ldots + 2U_{12}hka^*b^*]\}$; $U_{23}(\mathrm{Ge}) = 0.0048(1)$; alle anderen $U_{ij}(i \neq j) = 0$; in Klammern Standardabweichungen.

Atom	Wyckoff position	y/b	z/c	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}
La1	4*c*	0.048270(1)	$\frac{3}{4}$	0.00456(6)	0.00421(9)	0.00276(8)	0.00372(9)
La2	4*c*	0.22565(1)	$\frac{1}{4}$	0.00498(6)	0.00446(9)	0.00488(8)	0.00558(8)
Ge	8*f*	−0.09794(2)	0.55572(4)	0.00613(6)	0.0048(1)	0.0088(1)	0.00048(1)

Tab. 3. Bindungslängen (Å) für lT-LaGe; in Klammern Standardabweichungen.

	La1	**La2**	**Ge**
La1	3.625(1)	3.771(1)	3.149(1)
	4.403(3)	3.858(1)	3.311(1)
La2		4.125(1)	3.163(1)
			3.186(1)
Ge			2.621(1)
			2.799(1)

gesetzt. LaGe bildet silbern gefärbte, nadelförmige Einkristalle, die gegen Feuchtigkeit mäßig empfindlich sind. Einzelheiten zur Strukturbestimmung, die Ortsparameter und die kürzesten interatomaren Abstände sind in den Tabellen 1 – 3 zusammengefaßt [8 – 12]*.

In Analogie zu den Phasenverhältnissen bei LaSi belegen die Präparationstemperatur im Lichtbogen (T $\geq$ 1500 °C) und die Dichte $\rho = 6.543$ g/cm^3 von LaGe [1], dass es sich bei der im FeB-Strukturtyp kristallisierenden Phase um die Hochtemperaturmodifikation hT-LaGe handelt. Das hier beschriebene Lanthanmonogermanid stellt die Tieftemperaturmodifikation lT-LaGe (T $\geq$ 1000 °C, $\rho = 6.637$ g/cm^3) dar. Abbildung 1 zeigt die Struktur von lT-LaGe in Blickrichtung längs [100]. Alle Ge-Atome sind durch Lanthanatome verzerrt trigonal prismatisch mit CN = 6 + 1 koordiniert. Die La_6Ge-Prismen sind parallel [001] über gemeinsame Vierecksflächen so kondensiert, daß *cis-trans-cis-trans*-Ketten der Ge-Atome resultieren. In Richtung [010] sind benachbarte Prismenketten um $a/2$ versetzt, so daß La-Atome aus Nachbarketten Prismenvierecksflächen überkappen. Kondensation über Dreiecksflächen vernetzt die Prismen dreidimensional. In LaGe mit FeB-Struktur [1] bilden die Ge-Atome *trans-trans*-Ketten, die ebenfalls trigonal prismatisch durch Lanthanatome mit CN=6+1

*Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer, CSD-413736 angefordert werden.

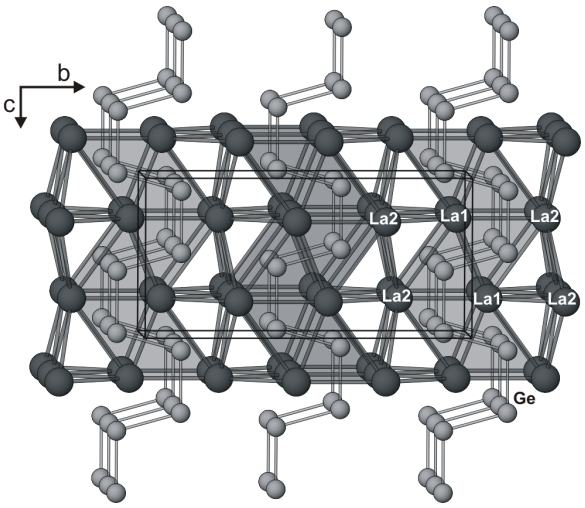

Abb. 1. Darstellung der Struktur von lT-LaGe längs [100]. Die Ge-Ge-Ketten sind hervorgehoben, die La-Prismen um die Ge-Atome sind grau hinterlegt, helleres Grau um $x = 0$, dunkleres Grau um $x = 1/2$. Die Elementarzelle ist eingezeichnet.

koordiniert sind, allerdings erfolgt die Kondensation über gemeinsame Kanten. Dieselbe Zick-Zack-Anordnung der Si-Atome wird in hT-LaSi gefunden [1], dagegen *cis-trans-cis-trans*-Anordnung in lT-LaSi [5]. In $La_3Cl_2Si_3$ [14] und $Sr_2Mg_{2-x}Si_3$ ($x = 0.31$, 0.38) [15] liegen ähnlich angeordnete Si-Ketten und in $La_3Br_2Ge_3$ [6], das mit $La_3Cl_2Si_3$ isotyp kristallisiert, entsprechende Ge-Ketten vor. Diese Ketten sind in Oligomere aus 6 Ge-Atomen in *cis-trans-cis-trans*-Anordnung in $Ba_6Mg_{4.9}Li_{3.1}Ge_{12}$ [16] aufgetrennt. $La_3Br_2Ge_3$ stellt einen zweidimensionalen Ausschnitt der Struktur von lT-LaGe dar. lT-LaGe ist neben lT-LaSi die zweite Verbindung dieses Strukturtyps, die nach *Parthé* als „LC=6RM$^{[6p]}$ **i** LaGe oS16 (63) *Cmcm* – fc^2 slabs (triang., rectangular faces)“ klassifiziert werden kann. Die Ge-Ge Abstände betragen 2.621(1) und 2.799(1), was einer Pauling-Bindungsordnung $n = 0.75$ bzw. $n = 0.58$ [13] entspricht. Die Abstände Ge-La 3.149 (2×), 3.163

(2×) und 3.311 (2×) zeigen die starke Verzerrung der trigonalen La-Prismen um die Ge-Atome. Durch Überkappung einer Prismenvierecksfläche kommt ein weiterer kurzer Ge-La-Kontakt (3.186) hinzu, so daß insgesamt CN = 6 + 1 resultiert. Die formale Ladungsverteilung $La^{3+}Ge(2b)^{2-} \cdot 1e^{-}$ nach *Zintl-Klemm* mit zweibindigem Ge läßt metallische Leitfähigkeit erwarten.

[1] O. Schob, E. Parthé, Acta Crystallogr. **19**, 214 (1965).
[2] D. Hohnke, E. Parthé, Acta Crystallogr. **20**, 572 (1966).
[3] P. Schobinger-Papamentellos, K. H. J. Buschow, J. Less-Common Met. **111**, 125 (1985).
[4] D. A. Nagaki, A. Simon, Acta Crystallogr. **289**, 174 (1999).
[5] Hj. Mattausch, O. Oeckler, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. **625**, 2151 (1999).
[6] Hj. Mattausch, unveröffentlicht (2004).
[7] Hj. Mattausch, O. Oeckler, C. Zheng, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, 1523 (2001).
[8] X-RED – Data Reduction for STADI4 and IPDS, Revision 1.10, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt (1998).
[9] R. H. Blessing, Acta Crystallogr. **A51**, 33 (1995).
[10] G. M. Sheldrick, SHELXS, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen (1997).
[11] G. M. Sheldrick, SHELXL, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universiät Göttingen (1997).
[12] E. Dowty, ATOMS for Windows Version 5.0, Shape Software, Kingsport, TN 37663 (1999).
[13] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1973).
[14] Hj. Mattausch, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. **625**, 297 (1999).
[15] A. Currao, Dissertation, ETH Zürich, Nr. 11747 (1996).
[16] F. Zürcher, R. Nesper, Z Kristallogr. NCS **216**, 505 (2001).