Die Kristallstruktur der Verbindung LiGaGe

W. BOCKELMANN, H. JACOBS und H.-U. SCHUSTER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **25 b**, 1305—1306 [1970]; eingeg. am 2. September 1970)

Kürzlich haben wir bereits über die Darstellung und die röntgenographische Untersuchung der ternären Phasen LiInGe und LiInSn berichtet [1], die in einem modifizierten Mg_2Ge- bzw. Mg_2Sn-Gitter kristallisieren. Im System Lithium – Gallium – Germanium wurde nun eine Verbindung der Formel LiGaGe gefunden, die eine völlig andere Struktur hat.

LiGaGe entsteht in röntgenreiner Form aus den Elementen in stöchiometrischer Einwaage, wenn sie im Fingertiegel aus Tantal unter Argon 2 Stdn. auf 850 °C erhitzt werden. Das Präparat zeigt blaugrauen Metallglanz und ist spröde. Durch Luftfeuchtigkeit wird es langsam unter Schwarzfärbung zersetzt. Mit Wasser und verdünnten Säuren erfolgt eine heftige Reaktion, wobei neben Wasserstoff auch GeH_4 entsteht.

Im Gegensatz zum LiInGe und LiInSn, die bei Raumtemperatur allmählich zerfallen, ist das LiGaGe stabil. Pulveraufnahmen eines 12 Monate alten, unter trockenem Argon aufbewahrten Präparates zeigten keine Fremdinterferenzen. Durch stärkeres Reiben wird das Kristallgitter der Phase jedoch teilweise zerstört, dabei bilden sich Flitter bzw. Tröpfchen aus Galliummetall.

Die Röntgenuntersuchungen wurden an einem stäbchenförmigen Kristall mit Weissenberg- und *Präzessions*-Aufnahmen durchgeführt. LiGaGe kristallisiert hexagonal. Mit Hilfe der roh bestimmten Gitterkonstanten konnten die Straumanis- bzw. *Diffraktometeraufnahmen* indiziert werden. Die damit verfeinerten Gitterkonstanten sind in der Tab. 1 angegeben.

Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3mc - C_6^4{}_v$
Achsen	$a = 4{,}17_5$ Å, $c = 6{,}78_3$ Å; $c/a = 1{,}62_5$
pyknometr. Dichte	$4{,}54_6$ g/cm³, $Z = 1{,}88$
röntgenogr. Dichte	4,84 g/cm³ (für $Z = 2$);
Atomlagen	2 Ga in $2b$: $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$; $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z)$; $z_{Ga} = 0{,}06$
	2 Ge in $2b$: $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$; $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z)$; $z_{Ge} = 0{,}44$
	2 Li in $2a$: $0, 0, z$; $(0, 0, \frac{1}{2} + z)$; $z_{Li} = 0{,}25$
Zuverlässigkeits faktor	$R_F = 0{,}105$

Tab. 1. Kristallographische Daten des LiGaGe.

Nach den beobachteten Auslöschungsgesetzen:

$h\,k\,l$: für $h-k=3\,n$: $l=2\,n$;
$(h\,h\,l$: $l=2\,n)$,
$(0\,0\,l$: $l=2\,n)$ kommen folgende Raumgruppen in Betracht:
$P6_3 - C_6^6$, $P6_3/m - C_{6h}^2$, $P6_3\,22 - D_6^6$, $P6_3\,m\,c - C_{6v}^4$.

Die mit dem Weissenberg-Diffraktometer der Firma Stoe-Güttinger, Darmstadt (Einkristalldiffraktometer), durchgeführte Intensitätsmessung und die anschließende F-Werte-Berechnung zeigte nun, daß die Raumgruppe $P6_3\,m\,c - C_{6v}^4$ die wahrscheinlichste ist.

Im Gitter des LiGaGe bilden sowohl die Gallium- als auch die Germaniumatome eine hexagonal-dichte Kugelpackung. Die Position der Lithiumatome ist wegen ihres geringen Streuvermögens nicht direkt zu bestimmen. Aus geometrischen Überlegungen folgt aber, daß als Punktlage nur die Oktaederlücke des hexagonaldichten Gitters aus Ga- und Ge-Atomen in Frage kommt. Die Abstände zwischen benachbarten Ga und Ge, die Koordinationszahl ist jeweils 4, betragen 2,54 Å und entsprechen etwa den Elementabständen. Jedes Li ist von 3 Ga + 3 Ge im Abstand 2,7 Å umgeben und 6 weiteren (3 + 3) in 3,2 Å.

Da bei den Ga- bzw. Ge-Punktlagen die Parameter $z_{Ga} = 0{,}060$ und $z_{Ge} = 1/2 - z_{Ga} = 0{,}440$ *komplementär* sind, ferner Ga und Ge praktisch die gleiche Größe besitzen, wäre auch eine statistische Verteilung beider Atomsorten auf einer 4-zähligen Punktlage zu diskutieren, d. h. 2 Ga + 2 Ge in $4f$ $1/3, 2/3, z$; $2/3, 1/3, \bar{z}$; $1/3, 2/3, 1/2-z$; $2/3, 1/3, 1/2+z$, wobei der Parameter wieder $z_{Ga,Ge} = 0{,}06$ ist. In diesem Fall wäre die höhersymmetrische Raumgruppe $P\bar{6}2c - D_{3h}^4$ anzunehmen. Wegen der recht erheblichen Unterschiede in den Elektronegativitäten zwischen Ga und Ge (Ga = 1,81, Ge = 2,01 nach Pauling) gegenüber der des Alkalimetalls Lithium (Li = 0,98) ist allerdings eine derartige Anordnung recht unwahrscheinlich.

Da die Atomformfaktoren des Galliums und Germaniums fast gleich groß sind, ist eine Entscheidung über die Lage dieser Atome im Gitter röntgenographisch nicht möglich. Dies gilt auch für die zweidimensionale Fourier-Synthese, die in der a,c-Projektion durchgeführt wurde. Die Lage der beiden schwereren Atomsorten konnte ohne Unterscheidung der Ga- und Ge-Atome dadurch bestätigt werden, nicht aber die Lage der Li-Atome.

Eine weitere Stütze für die Annahme einer geordneten Verteilung bringt der Vergleich der LiGaGe-Struktur mit der des Cadmiumsulfids in der *Wurtzit*-Modifikation. In der folgenden Tab. 2 sind einige Röntgendaten beider Verbindungen gegenübergestellt:

	a [Å]	c [Å]	c/a	Raumgruppe
CdS	4,136	6,713	1,623	C_{6v}^4-$P6_3mc$
LiGaGe	4,175	6,783	1,625	geordn. C_{6v}^4-$P6_3mc$
				stat. $P\bar{6}\,2c$-D_{3h}^4

Tab. 2. Röntgendaten von CdS und LiGaGe.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-U. SCHUSTER, Institut für anorg. Chemie der Univ., *D-2300 Kiel*, Olshausenstr. 40–60.

[1] H.-U. SCHUSTER u. W. BOCKELMANN, Z. Naturforsch. **24 b**, 1189 [1969].

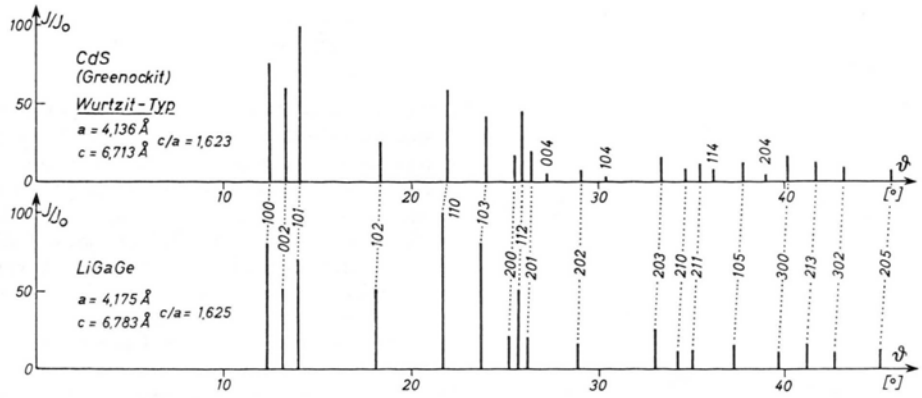

Abb. 1.

Die Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer sind fast deckungsgleich (vgl. Abb.). Das läßt darauf schließen, daß im LiGaGe die Ga- und Ge-Atome untereinander ein Kristallgitter vom *Wurtzit*-Typ bilden, während die Li-Atome einen Teil der Oktaederlücken besetzen.

Während die bisher gefundenen Verbindungen vom Typ $LiMe^{III}X$ (LiInGe, LiInSn) [1] sich vom ZnS (Zinkblende-Typ) ableiten, ist hier erstmalig eine ternäre Lithiumphase gefunden worden, die offenbar in einem modifizierten *Wurtzit*-Gitter kristallisiert. Wir versuchen z. Z., weitere ternäre Phasen dieses Gittertyps herzustellen.

Dem Rechenzentrum der Universität Kiel danken wir für die Gewährung von Rechenzeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die materielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

$A_2B_2F_7$-Verbindungen mit Pyrochlor- und Weberitstruktur

R. Hänsler und W. Rüdorff

Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **25 b**, 1306—1307 [1970]; eingeg. am 9. September 1970)

In der kubischen Pyrochlorstruktur kristallisieren zahlreiche ternäre und quaternäre Oxide $A_2B_2O_7$, wenn das Radienverhältnis $r_A : r_B$ zwischen 1,2 und 1,5 liegt und r_B nicht kleiner als 0,62 Å ist [1]. Da $O^{2\ominus}$- und $F^{\ominus}$-Ionen annähernd gleich groß sind, sollte auch bei Fluoriden $A_2B_2F_7$ die Pyrochlorstruktur auftreten, vorausgesetzt, daß Größe und Radienverhältnis der A- und B-Ionen etwa den gleichen Bedingungen wie bei den Oxiden genügen. Dies ist auch der Fall. Es gelang uns, ausgehend von den binären Fluoriden AF und AF_2 mit A = Na, Ca, Cd und BF_2 mit B = Mg, Co, Ni, Zn, Cu bei 700 bis 750 °C unter Luftabschluß die in Tab. 1 aufgeführten Fluor-Pyrochlore zu erhalten. Die *a*-Werte, in Abhängigkeit von dem Ionenradius des B-Ions aufgetragen, liegen auf einer Geraden, wenn man für $r_{Zn^{2\oplus}}$ den Wert 0,71 Å annimmt, wie er auch für andere ternäre und quaternäre Zinkfluoride und -oxidfluoride gefunden wurde [2–5].

	Gitterkonstante a [Å]		Gitterkonstante a [Å]
$NaCaNi_2F_7$ gelb	10,29	$NaCdNi_2F_7$ gelb	10,25
$NaCaCo_2F_7$ rosa	10,37	$NaCdZn_2F_7$ weiß	10,31
$NaCdMg_2F_7$ weiß	10,20	$NaCdCu_2F_7$ grau	10,35

Tab. 1. Verbindungen $A_2B_2F_7$ mit Pyrochlorstruktur.

Mit MnF_2 entstehen die beiden Manganverbindungen $NaCaMn_2F_7$ und $NaCdMn_2F_7$. Sie kristallisieren auch kubisch flächenzentriert, lassen sich jedoch mit einer Gitterkonstante indizieren, die nur halb so groß ist wie die der Verbindungen mit Pyrochlorstruktur, nämlich $a = 5{,}31_5$ Å bzw. $5{,}26_0$ Å. Das $Mn^{2\oplus}$-Ion mit $r = 0{,}80$ Å ist schon so groß, daß das Radienverhältnis $r_A : r_B$ mit 1,21 bis 1,22 an der unteren Grenze des Stabilitätsbereichs der Pyrochlorstruktur liegt. Wegen der nahen strukturellen Beziehung zwischen Pyrochlor- und Fluo-

[1] F. Brisse u. O. Knop, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21** A, 44 [1966].

[2] G. Vollmer, Dissertation, Tübingen 1966.

[3] D. Babel, G. Pausewang u. W. Viebahn, Z. Naturforsch. **22 b**, 1219 [1967].

[4] D. Babel, Structure and Bonding, **Bd. III**, Springer-Verlag, Berlin 1967, S. 1.

[5] Ionenradien $Ni^{2\oplus}$ — $Co^{2\oplus}$ — $Zn^{2\oplus}$ nach Goldschmidt: 0,78 Å — 0,82 Å — 0,83 Å; nach Ahrens und Pauling: 0,69 Å — 0,72 Å — 0,74 Å.

	Gitterkonstanten [Å]				Gitterkonstanten [Å]		
	a	*b*	*c*		*a*	*b*	*c*
Na_2MgAlF_7 weiß	$7{,}29_6$	$7{,}07_9$	$9{,}97_2$	Na_2ZnCrF_7 hellgrün	$7{,}29_9$	$7{,}31_5$	$10{,}33_6$
Na_2NiCrF_7 hellgrün	$7{,}40_8$	$7{,}20_4$	$10{,}22_3$	Na_2CoFeF_7 braun	$7{,}32_9$	$7{,}38_4$	$10{,}43_2$
Na_2CoCrF_7 grün	$7{,}31_9$	$7{,}32_4$	$10{,}51_6$	Na_2NiFeF_7 oliv	$7{,}45_3$	$7{,}22_8$	$10{,}34_3$

Tab. 2. $Na_2Me^{II}Me^{III}F_7$-Verbindungen mit Weberitstruktur.

ritstruktur ist anzunehmen, daß die beiden Mangan-Verbindungen in einer CaF_2-Struktur mit ungeordneter Verteilung der Kationen und Lücken im Anionengitter kristallisieren. Daß das $Mn^{2\oplus}$-Ion gegenüber F auch die Koordinationszahl 8 annehmen kann, konnte durch Einbau von MnF_2 in CaF_2 bewiesen werden. Die Mischkristallreihe $Ca_{1-x}Mn_xF_2$ reicht von $x=0$ bis $x=0{,}3$. Abweichend von den anderen in Tab. 1 aufgeführten Pyrochlor-Verbindungen tolerieren die Mangan-Verbindungen eine Variation des Na : Ca bzw. Cd-Verhältnisses. So reicht z. B. der Homogenitätsbereich der Cadium-Mangan-Verbindung von $NaCdMn_2F_7$ bis etwa $Na_{0,4}Cd_{1,6}Mn_2F_{7,6}$.

In den bisher dargestellten Fluor-Pyrochloren $A_2B_2F_7$ treten als B-Ionen nur 2-wertige Kationen auf. Ersetzt man die B-Ionen hälftig durch 3-wertige Kationen und zum Ladungsausgleich die 2-wertigen Ca- bzw. Cd-Ionen durch Na-Ionen, so kommt man zu Verbindungen $Na_2Me^{II}Me^{III}F_7$, die in der Weberitstruktur kristallisieren. Tab. 2 bringt die von uns dargestellten Verbindungen. Der Weberit, Na_2MgAlF_7, war bisher nur als natürlich vorkommendes Mineral bekannt. Die hier für das synthetische Produkt gefundenen Gitterkonstanten stimmen mit den Literaturwerten gut überein [6, 7]. Nachdem CHASSAING [8] Natrium-Magnesium-Verbindungen $Na_2MgMe^{III}F_7$ mit Me = Ga, In, Sc, V, Fe und Cr darstellen konnte, die gleichfalls in der Weberitstruktur kristallisieren, ist offensichtlich diese Struktur bei Verbindungen $Na_2Me^{II}Me^{III}F_7$ gegenüber der Pyrochlorstruktur begünstigt.

Eine ausführliche Mitteilung, in der auch über die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen berichtet und die Frage diskutiert werden soll, wovon das Auftreten der Pyrochlor- oder Weberitstruktur bei $A_2B_2F_7$-Verbindungen abhängt, wird an anderer Stelle erfolgen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

[6] A. BYSTRÖM, Ark. Kemi, Mineralog. Geol. **18b**, Nr. 10, 1 [1944].

[7] F. B. FERGUSON, Amer. Mineralogist **34**, 395 [1949].

[8] J. CHASSAING, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **268**, 2188 [1969].