

Zur Kristallstruktur von CuGeO_3

Von

H. Völlenkle, A. Wittmann und H. Nowotny

Aus den Instituten für Physikalische Chemie der Universität
und der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Januar 1967)

Die Kristallstruktur von CuGeO_3 (D_{2h}^5 -Pbmm) wurde mit Hilfe dreidimensionaler Fourier-Synthesen neu bestimmt. Die Struktur wird aus $[\text{CuO}_4]$ -Ketten und $[\text{GeO}_3]$ -Einereinfachketten aufgebaut. Die Abstände betragen: Ge—O: 1,76₉ und 1,72₄ Å (je $2 \times$); Cu—O: 1,94₂ ($4 \times$) und 2,76₆ ($2 \times$) Å.

The crystal structure of CuGeO_3 (D_{2h}^5 -Pbmm) has been re-determined by means of 3-dimensional Fourier syntheses. The structure is built up by $[\text{CuO}_4]$ - and $[\text{GeO}_3]$ -chains (Einereinfachkette). The interatomic distances are found to be: Ge—O: 1,76₉ ($2 \times$) and 1,72₄ ($2 \times$) Å; Cu—O: 1,94₂ ($4 \times$) and 2,76₆ ($2 \times$) Å.

Einleitung

Bei kristallchemischen Untersuchungen an Germanaten¹ richtete sich das Augenmerk erneut auf das Kupfermetagermanat, dessen Kristallstruktur von *Ginetti*² beschrieben wurde. Nach diesem Strukturvorschlag bilden sich $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder aus, die zu einer sogenannten Einereinfachkette³ verknüpft sind. Es wird allerdings eine für die Cu^{2+} -Ionen ungewöhnliche, nahezu regulär oktaedrische Sauerstoffkoordination angegeben.

Experimentelles

Die Verbindung wurde durch Glühen von pulverförmigem CuO (p. a., Merck) und GeO_2 (99,999%, Loba-Chemie) im molaren Verhältnis 1:1 (Plattintiegel, 3 Stdn. bei 1000° C) hergestellt. Aus den gesinterten, türkisfarbenen

¹ H. Völlenkle, A. Wittmann und H. Nowotny, Z. Kristallogr., im Druck.

² Y. Ginetti, Bull. Soc. Chim. Belg. **63**, 209 (1954).

³ F. Liebau, Z. physik. Chem. [Leipzig] **206**, 73 (1956).

Proben wurden stengelige Kristalle ($0,05 \times 0,05 \times 0,1$ mm) für Einkristallaufnahmen isoliert.

Aus *DK*-Aufnahmen um $[001]$ und den *Weissenberg*-Aufnahmen der $(hk0)$ -, $(hk1)$ - und $(hk2)$ -Reflexe ergeben sich in Übereinstimmung mit den Werten von *Ginetti* folgende Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 4,81 \pm 0,005, \\ b &= 8,47 \pm 0,01 \text{ und} \\ c &= 2,941 \pm 0,005 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Als Auslöschung wurde $(0kl)$ mit $l = 2n + 1$ festgestellt, charakteristisch für die Raumgruppen D_{2h}^5, C_{2v}^4 und C_{2v}^2 . Die Intensitäten wurden visuell mit Hilfe einer Vergleichsskala geschätzt und auf *Lorentz*-Polarisationsfaktor sowie Absorption für zylinderförmige Kristalle korrigiert.

Verfeinerung der Kristallstruktur

Ausgehend vom Strukturvorschlag nach *Ginetti* wurde eine Fourier-Projektion auf die (001) -Ebene gerechnet. Die für die Sauerstoffatome gefundenen Maxima waren jedoch mit den bei *Ginetti* angegebenen Parametern nicht vereinbar. Da die mit den neuen, aus der Fourier-Synthese erhaltenen Atomparametern durchgeführte Strukturfaktorrechnung bereits einen *R*-Wert von 0,175 ergab (gegenüber 0,319 bei *Ginetti*), wurden diese Parameter für die weitere Verfeinerung herangezogen. Mit Hilfe von dreidimensionalen Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen gelang es, die Atomparameter und Temperaturkoeffizienten weiter zu verbessern ($R = 0,110$). Eine anschließende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (3 Cycles, Gewichtsschema nach *Hughes*⁴) brachte nur mehr geringfügige Änderungen.

Tabelle 1. Atomparameter und Temperaturkoeffizienten für CuGeO_3 ; Werte nach *Ginetti* in Klammern (umgerechnet für die in dieser Arbeit verwendete Raumgruppe D_{2h}^5 —Pbmm); σ = mittlere Abweichung

Atom	Punktlage	x	σ_x	y	σ_y	z	B
Cu	2 (d)	$\frac{1}{2}$ ($\frac{1}{2}$)	—	0 (0)	—	0 (0)	0,2
Ge	2 (e)	0,0743 (0,08)	0,0008	$\frac{1}{4}$ ($\frac{1}{4}$)	—	$\frac{1}{2}$ ($\frac{1}{2}$)	0,4
O ₁	2 (f)	0,8700 (0,302)	0,0061	$\frac{1}{4}$ ($\frac{1}{4}$)	—	0 (0)	0,7
O ₂	4 (i)	0,2813 (0,807)	0,0039	0,0838 (0,097)	0,0024	$\frac{1}{2}$ ($\frac{1}{2}$)	0,7

⁴ E. W. Hughes, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1737 (1941).

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden
(R -Wert = 0,11 für die beobachteten Reflexe)

h	k	l	F_o	$ F_c $	h	k	l	F_o	$ F_c $	h	k	l	F_o	$ F_c $
1	0	0	5	5	1	9	0	—	3	1	8	1	53	49
2	0	0	54	54	2	9	0	18	19	2	8	1	—	5
3	0	0	26	28	3	9	0	26	26	3	8	1	23	26
4	0	0	18	23	0	10	0	—	2	1	9	1	9	8
5	0	0	47	53	1	10	0	42	45	2	9	1	22	24
6	0	0	7	3	1	0	1	76	79	3	9	1	29	28
1	1	0	33	30	2	0	1	31	30	0	10	1	34	34
2	1	0	23	25	3	0	1	49	53	1	0	2	6	1
3	1	0	30	30	4	0	1	28	28	2	0	2	39	43
4	1	0	43	37	5	0	1	—	2	3	0	2	23	21
5	1	0	29	25	6	0	1	37	42	4	0	2	15	18
6	1	0	7	8	1	1	1	43	41	5	0	2	47	43
0	2	0	10	7	2	1	1	44	41	1	1	2	21	19
1	2	0	113	108	3	1	1	40	37	2	1	2	28	21
2	2	0	—	7	4	1	1	39	33	3	1	2	33	25
3	2	0	31	34	5	1	1	24	18	4	1	2	37	29
4	2	0	44	48	0	2	1	68	74	5	1	2	23	20
5	2	0	—	6	1	2	1	9	6	0	2	2	10	4
6	2	0	32	39	2	2	1	70	73	1	2	2	68	72
1	3	0	11	7	3	2	1	25	26	2	2	2	—	6
2	3	0	33	34	4	2	1	20	20	3	2	2	33	27
3	3	0	46	44	5	2	1	37	36	4	2	2	36	37
4	3	0	25	25	1	3	1	11	10	5	2	2	—	5
5	3	0	22	18	2	3	1	51	45	1	3	2	—	2
0	4	0	102	91	3	3	1	52	48	2	3	2	31	26
1	4	0	13	7	4	3	1	27	23	3	3	2	40	33
2	4	0	70	69	5	3	1	12	12	4	3	2	24	20
3	4	0	34	34	0	4	1	12	12	5	3	2	13	15
4	4	0	—	11	1	4	1	73	72	0	4	2	72	66
5	4	0	40	39	2	4	1	—	6	1	4	2	13	4
1	5	0	21	20	3	4	1	38	37	2	4	2	46	51
2	5	0	23	23	4	4	1	31	33	3	4	2	32	25
3	5	0	25	26	5	4	1	—	9	4	4	2	—	10
4	5	0	38	30	1	5	1	40	29	1	5	2	20	15
5	5	0	24	21	2	5	1	43	32	2	5	2	23	18
0	6	0	32	22	3	5	1	39	30	3	5	2	26	21
1	6	0	66	70	4	5	1	28	28	4	5	2	26	24
2	6	0	18	20	5	5	1	18	16	0	6	2	23	15
3	6	0	36	34	0	6	1	75	74	1	6	2	46	53
4	6	0	31	30	1	6	1	—	6	2	6	2	15	15
1	7	0	18	17	2	6	1	45	41	3	6	2	26	27
2	7	0	18	19	3	6	1	—	14	4	6	2	22	25
3	7	0	29	22	4	6	1	22	23	1	7	2	15	13
4	7	0	29	26	1	7	1	27	22	2	7	2	16	16
0	8	0	51	59	2	7	1	31	26	3	7	2	20	18
1	8	0	—	4	3	7	1	28	25	0	8	2	45	47
2	8	0	42	45	4	7	1	28	24	1	8	2	9	3
3	8	0	18	23	0	8	1	—	4	2	8	2	35	36

Tab. 1 enthält die verfeinerten Atomparameter, Abb. 1 zeigt die Projektion der dreidimensionalen Fourier-Synthese längs der c -Achse. In Tab. 2 sind die beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren gegenübergestellt. Zur Berechnung wurden die Atomformfaktoren für Cu^{2+} , Ge und O^{1-} aus den International Tables⁵ verwendet.

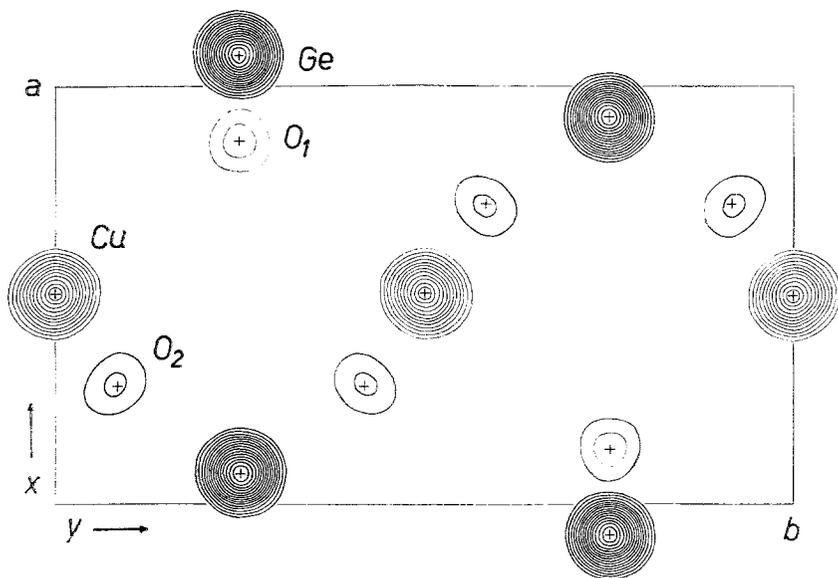


Abb. 1. Dreidimensionale Fourier-Synthese für CuGeO_3 ; Projektion der Schnitte $\rho(xy0)$ und $\rho(xy^{1/2})$ längs $[001]$; die Linien gleicher Elektronendichte sind in Abständen von $8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ eingezeichnet, beginnend mit $8 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Stark ausgezogen: $z = 1/2$, schwach ausgezogen: $z = 0$.

Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegende Strukturbestimmung ergab eine weitgehende Übereinstimmung der Positionen für die Kupfer- und Germanium-Atome mit dem früheren Strukturvorschlag². Für die Sauerstoff-Atome wurden dagegen andere Lagen gefunden, wie ein Vergleich der Atomparameter zeigt (Tab. 1).

Zur neuen Anordnung der O-Atome gelangt man durch eine Inversion der Sauerstofftetraeder um das Ge-Zentralatom; die Ge-Lagen bleiben praktisch unverändert.

Die neuen Sauerstoff-Positionen bedingen nunmehr eine wesentlich verschiedene Sauerstoff-Koordination der Cu-Atome. Anstelle einer regelmäßigen oktaedrischen Umgebung* ergibt sich eine für Cu^{2+} -Ionen cha-

* Cu—O-Abstand nach *Ginetti*: $2,23 \text{ \AA}$.

⁵ Internat. Tables for X-ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England.

rakteristische, nahezu quadratische Anordnung (4 O-Atome mit 1,94 Å; Tab. 3); zwei weitere Sauerstoff-Atome weisen mit 2,77 Å einen wesentlich größeren Abstand auf. Dieser Befund steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Kupfer-Koordination beim Dioptas⁶, $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1,96 bzw. 2,61 und 2,75 Å.

Tabelle 3. Interatomare Abstände [Å] und Winkel. Mittlere Abweichung für Cu—O und Ge—O : 0,020 Å, O—O : 0,035 Å; für Winkel 1—1,5°

Atome	Abstand	Anzahl der Abstände	Atome	Winkel	Anzahl der Winkel
Cu—O_1	2,766	2	$\text{O}_1\text{—Cu—O}_2$	94°	4
Cu—O_2	1,942	4	$\text{O}_1\text{—Cu—O}_2$	86°	4
			$\text{O}_2\text{—Cu—O}_2$	98°	2
Ge—O_1	1,769	2	$\text{O}_2\text{—Cu—O}_2$	82°	2
Ge—O_2	1,724	2			
			$\text{O}_1\text{—Ge—O}_1$	113°	1
$\text{O}_1\text{—O}_1$	2,941	2	$\text{O}_1\text{—Ge—O}_2$	109°	4
$\text{O}_1\text{—O}_2$	2,839	4	$\text{O}_2\text{—Ge—O}_2$	110°	1
$\text{O}_2\text{—O}_2$	2,941	2			
$\text{O}_2\text{—O}_2$	2,538	1	$\text{Ge—O}_1\text{—Ge}$	113°	1
$\text{O}_2\text{—O}_2$	2,815	1			

Die stark verzerrten $[\text{CuO}_6]$ -Oktaeder sind in Richtung der *c*-Achse über kurze Kanten zu Ketten verbunden (Abb. 2). Aus dieser Abbildung ist auch die Anordnung der $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder in der Einereinfachkette und deren Verknüpfung mit der $[\text{CuO}_4]$ -Kette ersichtlich. Als mittlerer

Tabelle 4. Bindungsstärke und Atomabstände in CuGeO_3

	Nächste Nachbarn		Bindungsstärke		Berechnete interatomare Abstände [Å]			
	K. Z. = 4	K. Z. = 6	K. Z. = 4	K. Z. = 6	Ge—O	Mittelwert	Cu—O	
O_1	2 Ge^{4+}	2 Ge^{4+} 2 Cu^{2+}	2	2 $\frac{2}{3}$	1,769	1,747	2,766	2,66
O_2	1 Ge^{4+}	2 Ge^{4+} 2 Cu^{2+}	2	1 $\frac{2}{3}$	1,724		1,942	1,97

Ge—O -Abstand wurde 1,747 Å gefunden*, im Einklang mit den Literaturwerten für GeO_2 (Quarzform; 1,73₉ Å)⁷ und $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ (1,74₀ Å)⁸.

* *Ginetti* gibt einen Abstand von 1,86 Å an.

⁶ *H. G. Heide* und *K. Boll-Dornberger*, Acta Crystallogr. [Kopenhagen] **8**, 425 (1955).

⁷ *G. S. Smith* und *P. B. Isaacs*, Acta Crystallogr. [Kopenhagen] **17**, 842 (1964).

⁸ *N. Ingri* und *G. Lundgren*, Acta chem. scand. **17**, 617 (1963).

Der Unterschied in den beiden auftretenden Ge—O-Abständen von 1,724 bzw. 1,769 Å (Tab. 3) kann mit Hilfe der elektrostatischen Valenzregel von *Pauling* gedeutet werden. Die Ermittlung der Bindungsstärke setzt die Kenntnis der Koordinationszahl (*K. Z.*) der positiv geladenen Gitterbausteine voraus. Da diese im Falle des Cu^{2+} -Ions jedoch zwischen

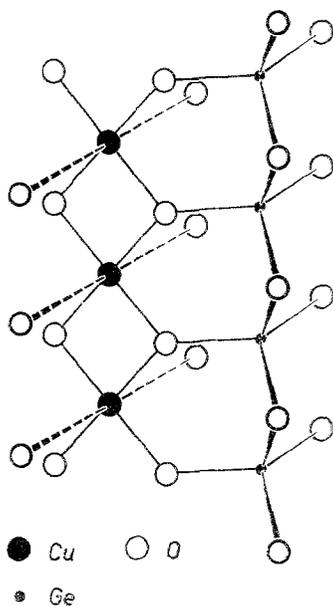


Abb. 2. Anordnung der $[\text{GeO}_3]$ - und $[\text{CuO}_4]$ -Ketten in CuGeO_3 .

4 und 6 liegt, wurden die Berechnungen für beide Grenzfälle durchgeführt (Tab. 4).

Aus der Gegenüberstellung von Bindungsstärke und Atomabständen in Tab. 4 kann die Tendenz abgelesen werden, eine Bindungsstärke > 2 durch Verlängerung, eine solche < 2 dagegen durch Verkürzung des mittleren Abstandes auszugleichen.

Die Berechnung der Korrekturfaktoren für die Intensitäten, der Strukturformfaktoren und Fourier-Synthesen sowie der interatomaren Abstände erfolgte mit eigenen ALGOL-Programmen (ALCOR-Illinois 7040). Die Rechenarbeiten wurden mit der IBM 7040-Rechenanlage des Instituts für numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien durchgeführt, wofür wir dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *H. Stetter*, bestens danken.

Ferner sind wir der Firma Owens, Illinois, für die gewährte Unterstützung zu Dank verpflichtet.