

## Die Kristallstruktur von $Gd_6Cu_8Ge_8$ und isotypen Phasen

Von

**W. Rieger**

Institut für physikalische Chemie der Universität Wien\*

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Oktober 1969)

Die Verbindungen  $Gd(Dy, Er, Lu)_6Cu_8Ge_8$  wurden hergestellt und ihre Struktur bestimmt.  $Gd_6Cu_8Ge_8$  kristallisiert orthorhombisch in einem neuen Strukturtyp mit  $a = 14,000 \pm 0,008 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,655 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,223 \pm 0,004 \text{ \AA}$ , Raumgruppe  $D_{2h}^{25}$ -I m m m mit 2 Gd in 2 (d), 4 Gd in 4 (e), 8 Cu in 8 (n), 4 Ge in 4 (f) und 4 Ge in 4 (h),  $N = 1$ . Die Struktur ist durch Verwandtschaft zum  $AlB_2$ - und  $CaZn_5$ -Typ gekennzeichnet. Die anderen genannten Phasen sind dem  $Gd_6Cu_8Ge_8$  isotyp.

### *Crystal Structure of $Gd_6Cu_8Ge_8$ , and of Isotypic Phases*

The compounds  $Gd(Dy, Er, Lu)_6Cu_8Ge_8$  have been prepared and their structure has been determined.  $Gd_6Cu_8Ge_8$  crystallizes in a new structure type with  $a = 14.000 \pm 0.008 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.655 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.223 \pm 0.004 \text{ \AA}$ , space group  $D_{2h}^{25}$ -I m m m with 2 Gd in 2 (d), 4 Gd in 4 (e), 8 Cu in 8 (n), 4 Ge in 4 (f) and 4 Ge in 4 (h),  $N = 1$ . The structure is characterized by close relationship to the  $AlB_2$  and  $CaZn_5$  structure types. The other phases mentioned above are isotypic to  $Gd_6Cu_8Ge_8$ .

### Einleitung

Im Laufe kristalchemischer Untersuchungen an ternären Systemen der Art:  $R-B-M$ , wo  $R$  ein Element der Seltenen Erd-Metalle und Scandium oder Yttrium,  $B$  Silicium oder Germanium und  $M$  ein Element der Eisengruppe oder Kupfer symbolisiert<sup>1,2</sup>, wurden eingehende Studien des Gebietes zwischen 20 und 40 Atomprozent  $R$  und 30 bis 70 Atomprozent  $B$  oder  $M$  unternommen. Ternäre Systeme dieser Art weisen interessante kristalchemische Beziehungen zwischen den auftretenden binären und ternären Phasen auf. Entlang pseudobinärer Schnitte zwischen den Verbindungstypen  $RB_2$  und  $RM_2$ , also bei Legie-

\* Jetzt: Lonza AG., CH-5643 Sins, Schweiz.

<sup>1</sup> W. Rieger und E. Parthé, Mh. Chem. **100**, 439 (1969).

<sup>2</sup> W. Rieger und E. Parthé, Mh. Chem. **100**, 444 (1969).

rungen mit 33 Atomprozent des Seltenen Erdmetalles, tritt eine Abfolge von Strukturtypen der  $AIB_2$ -Strukturfamilie auf (GdSi<sub>2</sub>-, ThSi<sub>2</sub>-, AlB<sub>2</sub>- und CeCu<sub>2</sub>-Typen), wobei der Homogenitätsbereich der einzelnen Phasen mit bestimmten Werten der Valenzelektronenkonzentration korreliert werden kann<sup>1</sup>. Zusätzlich treten bei der Zusammensetzung  $RM_2B_2$  ternäre Phasen auf, die mit ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> isotyp sind<sup>2</sup>. Dieser Strukturtyp ist eine geordnete Variante des BaAl<sub>4</sub>-Typs, bei dem die *M*- und *B*-Atome geordnet auf die kristallographisch nicht gleichwertigen Positionen des Aluminiums in BaAl<sub>4</sub> verteilt sind.

Zusätzlich zu diesen ternären Phasen werden nun in Systemen, in denen *R* ein Element mit Ordnungszahl > 62 oder Scandium oder Yttrium (mit Ausnahme von Europium) und *M* Kupfer ist, weitere definierte und zueinander isotype Phasen aufgefunden. Die Strukturauflklärung dieser Phasen schien im Hinblick auf die zu erwartenden strukturellen Zusammenhänge mit den benachbarten binären und ternären Phasen von Interesse. Die Zusammensetzung der neuen Verbindungen konnte durch Proben in mehreren Systemen zu angenähert 25 Atomprozent *R*, 45 Atomprozent Cu und 30 Atomprozent *B* bestimmt werden. Die genaue Zusammensetzung zu ermitteln, erwies sich als schwierig, da keine der im Lichtbogen erschmolzenen Proben einphasig war. Erst mit Hilfe von Mikrosondenuntersuchungen, bei denen eine quantitative Analyse mit Hilfe von Standards der Zusammensetzung GdCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> durchgeführt werden konnte, gelang es, die Zusammensetzung der Phase zu  $R_{26\pm 1}M_{38\pm 3}B_{36\pm 3}$  zu bestimmen<sup>3</sup>. Diese Zusammensetzung läßt eine Formel von  $R_{3n}M_{4n}B_{4n}$  erwarten, wobei *n* eine ganze Zahl bedeutet.

Die Pulverdiagramme der Verbindungen mit Gadolinium, Dysprosium, Erbium und Lutetium einerseits und Kupfer und Germanium andererseits wiesen ähnliche Reflexfolgen auf, was auf Isotypie der Phasen schließen ließ. Die Strukturaufklärung erfolgte mit Hilfe von Einkristallen.

### Experimenteller Teil

Der Kristall, der für die Untersuchungen gewählt wurde, konnte aus einer Legierung der Zusammensetzung Gd<sub>25</sub>Cu<sub>45</sub>Ge<sub>30</sub> isoliert werden. Die Legierung war, ausgehend von den Elementen (Gd: 99,99%, Cu: 99,9%, Ge: 99,9%) unter Argon im Lichtbogen erschmolzen worden. Die Schmelzpille wurde in einer evakuierten Quarzröhre 200 Stdn. auf 800° C erhitzt, um Gleichgewichtseinstellung zu erzielen. Die Herstellungsbedingungen für die übrigen Verbindungen waren analog. Die

<sup>3</sup> G. Hanel und H. Nowotny, Mh. Chem., **101**, 463 (1970).

gepulverte Legierung, die an der Luft beständig war, zeigte im Röntgenogramm ( $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung) geringe Anteile des  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Typs.

Ein Einkristall geeigneter Größe ( $0,002 \cdot 0,006 \cdot 0,012$  cm) wurde mit seiner langen Achse parallel zur Rotationsachse montiert. Drehkristallaufnahmen, die mit einer Unicam-Weissenberg-Kamera ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) durchgeführt wurden, zeigten, daß die gewählte Achse einer Translationsperiode von  $4,23 \text{ \AA}$  entsprach; die Ähnlichkeit zu  $\text{GdCu}_2\text{Ge}_2$  ( $a = 4,087 \text{ \AA}$ ) war auffallend. — Weissenberg-Aufnahmen des Kristalles (Äqui-Inclinations-Geometrie) zeigten, daß die Verbindung orthorhombisch kristallisiert. Die weiteren Gitterkonstanten wurden zu  $a = 14,00 \text{ \AA}$  und  $b = 6,66 \text{ \AA}$  errechnet. Die einzigen systematischen Auslöschungen ergaben sich für  $h + k + l = 2n + 1$ , so daß die folgenden Raumgruppen in Betracht gezogen werden konnten:  $I 222$ ,  $I 2_12_12_1$ ,  $I mm 2$  und  $I mmm$ . Insgesamt wurden 4 Schichtlinien einschließlich des Äquators aufgenommen. Es zeigte sich dabei, daß die Intensitäten korrespondierender Reflexe der 0. und 2. bzw. der 1. und 3. Schichtlinie praktisch gleich waren, abgesehen von trivialen Effekten. Dies ließ sofort vermuten, daß, ähnlich wie im Falle von  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ , einer Variante der  $\text{BaAl}_4$ -Struktur<sup>4</sup>, die möglichen Raumgruppen auf die höhersymmetrischen  $I mm 2$  und  $I mmm$  beschränkt werden können. Außerdem müssen alle Atome in  $z = 0$  und  $z = \frac{1}{2}$  liegen. Die Intensitäten aller 4 Schichtlinien wurden mit Hilfe einer Intensitätsskala durch visuellen Vergleich bestimmt. Insgesamt wurden 239 unabhängige Reflexe in Betracht gezogen.

### Bestimmung der Struktur

Die Intensitäten wurden mit Hilfe eines Daten-Reduktions-Programms für Lorentz-Polarisation, jedoch anfänglich nicht für Absorption korrigiert. Die berechneten  $F_0^2$  wurden für die Berechnung einer zugespitzten Patterson-Synthese modifiziert, für die zunächst eine Zusammensetzung  $\text{Gd}_6\text{Cu}_{10}\text{Ge}_6$  angenommen wurde; diese basierte auf einer gemessenen Dichte von  $8,20 \text{ g/cm}^3$ , der eine Röntgendichte von  $8,44 \text{ g/cm}^3$  gegenübersteht. Die mit Hilfe aller Reflexe zur Erhöhung der Auflösung berechnete Patterson-Synthese konnte ohne Schwierigkeit interpretiert werden. Sie bewies die Annahme, daß alle Atome in Positionen mit  $z = 0$  und  $z = \frac{1}{2}$  liegen müssen. Dies führte dazu, daß nur mehr Raumgruppe  $I mmm$  als die höchstsymmetrische berücksichtigt wurde. Die Gd-Atome wurden auf die Positionen 2 (d) und 4 (e) mit  $x = 0,13$  verteilt. Für die verbleibenden 16 Atome ergaben sich die

<sup>4</sup> A. H. Gomes de Mesquita und K. H. J. Buschow, Acta Cryst. **22**, 497 (1967).

Punktpositionen 4 (f) mit  $x = 0,22$ , 4 (h) mit  $x = 0,20$  und 8 (n) mit  $x = 0,333$ ,  $y = 0,20$ . Wegen der ähnlichen Streufaktoren von Cu und Ge war es schwierig, die Verteilung dieser Atome aus rein kristallographischen Gründen zu fixieren; kristallchemische Überlegungen betreffend die Umgebung und Koordination der Ge-Atome ließen jedoch nur eine Verteilung von 4 Ge in 4 (f), 4 Ge in 4 (h) und 8 Cu in 8 (n) wahrscheinlich sein, was auf die Zusammensetzung  $Gd_4Cu_8Ge_8$  führt. Die dafür errechnete Röntgendichte von  $8,50 \text{ g/cm}^3$  ist noch in relativ guter Übereinstimmung mit der angeführten gemessenen Dichte. Diese Verteilung war mit der Höhe der Patterson-Peaks in Einklang, die für die angenommenen Cu—Cu-Vektoren die niedrigsten Werte aufwiesen. Daher wurde mit diesem Modell eine erste Strukturfaktorrechnung durchgeführt, die einen  $R$ -Wert von 0,30 ergab. Eine anschließend gerechnete Fourier-Synthese (zweidimensional) bestätigte die Richtigkeit der Annahme. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine wesentlichen Fehler auf, abgesehen von kleinen Änderungen der freien Parameter sowie eines relativ starken Einflusses der thermischen Schwingungen. Das Strukturmodell wurde daher mit Hilfe eines Full-Matrix-Least-Squares-Programms (revidierte Form des Programms UCLA-1 von Gantzel, Sparks und Trueblood<sup>5</sup>) verfeinert. Als Gewichtsschema wurde  $W = 1/\sin \theta$  für alle  $F_c > F_0 \cdot f_{\text{rel}}$  und  $W = 0$  für alle  $F_c < F_0 \cdot f_{\text{rel}}$  mit  $f_{\text{rel}} = 0,333$  gewählt. Dabei zeigte sich, daß eine Absorptionskorrektur notwendig ist. Mit den Intensitäten der ersten beiden Schichtlinien und einem Absorptionskoeffizienten von 0,40 ( $\mu = 1960 \text{ cm}^{-1}$ , Durchschnittswert für runde und zylindrische Körper nach den International Tables for X-Ray Crystallography, Band 2, S. 291 ff.) wurde eine erneute Datenreduktion durchgeführt. Die folgende Strukturfaktorrechnung ergab einen mittleren Temperaturfaktor von  $B = 2,1 \text{ \AA}^2$ . Die neuen Daten wurden wiederum verfeinert, wobei ein Gewichtsschema mit  $W = 1/F_{\text{lim}}^2$  für  $F_0 < F_{\text{lim}}$  und  $W = 1/F_0^2$  für alle  $F_0 > F_{\text{lim}}$  mit  $F_{\text{lim}} = 100$  verwendet wurde. Nach 3 Cyclen ergab sich ein  $R$ -Wert von 0,123 für alle  $F_0$  und von 0,103 für alle  $F_{0, \text{obs}}$ . Die relativ hohen  $R$ -Werte erklären sich aus der durch die hohe Absorption des Gadoliniums bei Cu-Strahlung bedingte Unsicherheit der Intensitätsmessung. Tab. 1 enthält die berechneten Positionsparameter sowie die resultierenden Temperaturfaktoren. In Tab. 2 sind die berechneten und beobachteten Strukturfaktoren für die nullte und erste Schichtlinie wiedergegeben. Wegen der Gleichheit der Strukturfaktoren der ( $hk0$ )-Reflexe mit denen der ( $hk2$ )- bzw. der ( $hk1$ )- mit denen der ( $hk3$ )-Reflexe wurde auf eine Wiedergabe dieser Werte verzichtet.

<sup>5</sup> P. K. Gantzel, R. A. Sparks und K. N. Trueblood, University of California Program UCLA-LS 1 (1961).

Tabelle 1. Atomparameter für  $\text{Gd}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ 

2 Gd (1) in 2 (d) mit	$x = 0$
	$y = 0,5$
	$z = 0$
	$B = 1,967 \pm 0,163 \text{ \AA}^2$
4 Gd (2) in 4 (e) mit	$x = 0,13116 \pm 0,00030$
	$y = 0$
	$z = 0$
	$B = 1,928 \pm 0,144 \text{ \AA}^2$
8 Cu in 8 (n) mit	$x = 0,33048 \pm 0,00055$
	$y = 0,18933 \pm 0,00137$
	$z = 0$
	$B = 2,041 \pm 0,183 \text{ \AA}^2$
4 Ge (1) in 4 (f) mit	$x = 0,21567 \pm 0,00086$
	$y = 0,5$
	$z = 0$
	$B = 1,583 \pm 0,255 \text{ \AA}^2$
4 Ge (2) in 4 (h) mit	$x = 0$
	$y = 0,18902 \pm 0,00210$
	$z = 0,5$
	$B = 1,501 \pm 0,250 \text{ \AA}^2$

## Beschreibung der Struktur

Aus Tab. 3 sind die interatomaren Abstände der Atomlagen in  $\text{Gd}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$  ersichtlich. Die Abb. 1 gibt ein Bild der Struktur in der Projektion auf (001) wieder, während in Abb. 2 der Aufbau der Struktur an Hand der auftretenden Koordinationspolyeder illustriert wird.

Die  $\text{Gd}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ -Struktur ist aus Elementen aufgebaut, die der Einheitszelle des  $\text{AlB}_2$ -(C 32)-Typs entsprechen. Solche Ketten aus (GdGe<sub>2</sub>)-Zellen sind in der  $y$ -Richtung angeordnet, und zwar mit  $x = 0$ ,  $z = 0$  und  $x = \frac{1}{2}$ ,  $z = \frac{1}{2}$ . Die Abstände Gd—Gd sind dabei mit 3,801 Å etwas kleiner als in der entsprechenden Phase GdGe<sub>2</sub><sup>6,7</sup>, die im ThSi<sub>2</sub>-Typ kristallisiert; dieser kann als Transpositionstyp der  $\text{AlB}_2$ -Struktur aufgefaßt werden. In GdGe<sub>2</sub> beträgt der Gd—Gd-Abstand 4,01 Å. Für eine, der Phase Tb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub><sup>7</sup> isotype Verbindung Gd<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> mit Defekt- $\text{AlB}_2$ -Struktur wäre ein Abstand Gd—Gd von 3,97 zu erwarten.

An die (GdGe<sub>2</sub>)-Ketten schließen in der  $x$ -Richtung weitere, der  $\text{AlB}_2$ -Struktur verwandte Bauelemente an. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, sind hier jedoch erstens die Ge-Atome durch Cu ersetzt, was einem GdCu<sub>2</sub>-Element entsprechen würde, und zweitens die neu entstehenden Eckpunkte (= Gd-Punktlagen) der (GdCu<sub>2</sub>)-Bauelemente durch eine Gruppierung von einem Ge- und zwei Cu-Atomen ersetzt. Diese Dreifach-

<sup>6</sup> W. Rieger, unveröffentlicht: GdGe<sub>2</sub> mit ThSi<sub>2</sub>-Typ,  $a = 4,123 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,476 \text{ \AA}$ .

<sup>7</sup> E. I. Gladyshevskii, Zh. Strukt. Khim. (USSR) 5, 568 (1964).

Tabelle 2. Berechnete ( $F_c$ ) und beobachtete Strukturalfaktoren  $F_0$  für  $Gd_6Cu_8$ Ges

(hkl)	$F_0$	$F_c$									
(200)	—	1,5	(1530)	52,8	41,8	(080)	51,7	50,2	(1631)	91,1	85,2
(400)	—	17,3	(1730)	—	9,4	(301)	57,1	36,1	(141)	176,9	177,2
(600)	432,3	355,6	(240)	—	4,7	(501)	141,6	114,9	(341)	94,5	78,5
(800)	229,9	223,2	(440)	—	21,2	(701)	57,7	19,7	(541)	36,5	34,2
(1000)	100,3	71,7	(640)	77,7	88,0	(901)	244,6	238,4	(741)	114,0	100,1
(1200)	66,1	52,2	(840)	129,6	166,4	(1101)	209,5	205,3	(941)	146,6	140,8
(1400)	145,7	128,5	(1040)	46,8	38,7	(1301)	40,3	28,7	(1141)	81,9	76,0
(1600)	75,4	83,3	(1240)	56,8	56,5	(1501)	136,3	133,2	(1341)	29,3	26,2
(1800)	74,0	83,6	(1440)	99,3	103,8	(1701)	45,6	34,2	(1541)	95,7	88,2
(110)	—	22,4	(150)	—	21,9	(211)	92,1	103,3	(251)	103,7	120,8
(310)	93,8	114,6	(350)	50,2	21,7	(411)	407,7	414,1	(451)	270,0	295,8
(510)	307,6	290,9	(550)	153,9	163,8	(611)	—	2,0	(651)	—	15,2
(710)	175,8	148,4	(750)	100,7	102,8	(811)	—	21,9	(851)	39,7	38,1
(910)	—	7,4	(950)	53,9	60,3	(1011)	186,9	172,2	(1051)	163,3	149,6
(1110)	109,8	133,0	(1150)	77,4	84,7	(1211)	95,5	96,8	(1251)	74,9	57,1
(1310)	93,1	89,5	(1350)	55,3	48,9	(1411)	72,1	68,9	(1451)	72,6	82,4
(1510)	81,8	74,1	(260)	—	2,0	(1611)	40,0	36,6	(161)	68,9	75,9
(1710)	39,1	13,0	(460)	—	11,5	(121)	367,2	382,1	(361)	—	32,4
(220)	—	5,9	(660)	102,9	122,0	(321)	169,6	153,3	(561)	—	19,7
(420)	28,6	48,1	(860)	108,9	114,5	(521)	176,6	175,1	(761)	41,2	36,1
(620)	79,5	61,6	(1060)	26,1	33,8	(721)	169,6	225,5	(961)	116,7	115,9
(820)	197,5	209,5	(1260)	20,8	1,0	(921)	131,8	148,6	(1161)	90,7	88,5
(1020)	27,5	25,8	(170)	—	0,8	(1121)	—	7,4	(271)	—	23,5
(1220)	168,9	171,5	(370)	127,8	131,7	(1321)	96,3	84,9	(471)	102,7	105,2
(1420)	130,6	124,6	(570)	117,2	116,7	(1521)	114,8	95,5	(671)	22,4	14,4
(1620)	61,3	43,3	(770)	42,1	49,1	(1721)	75,0	70,9	(871)	59,8	62,1
(130)	—	6,7	(970)	66,8	71,1	(231)	155,1	111,1	(181)	136,9	133,9
(330)	376,8	381,5	(280)	—	6,7	(431)	190,5	168,9	(381)	43,9	48,9
(530)	253,0	232,8	(480)	13,9	20,3	(631)	60,7	63,2	(581)	65,9	72,8
(730)	99,5	99,5	(680)	36,8	36,5	(831)	175,2	169,7	(631)	41,3	39,2
(930)	187,8	200,1	(020)	216,2	213,9	(1031)	42,9	46,2	(031)	56,3	51,8
(1130)	124,9	109,8	(040)	276,5	319,5	(1231)	129,2	117,0	(051)	36,7	40,9
(1330)	90,3	103,5	(060)	271,8	285,5	(1431)	30,0	33,0	(071)	—	4,5

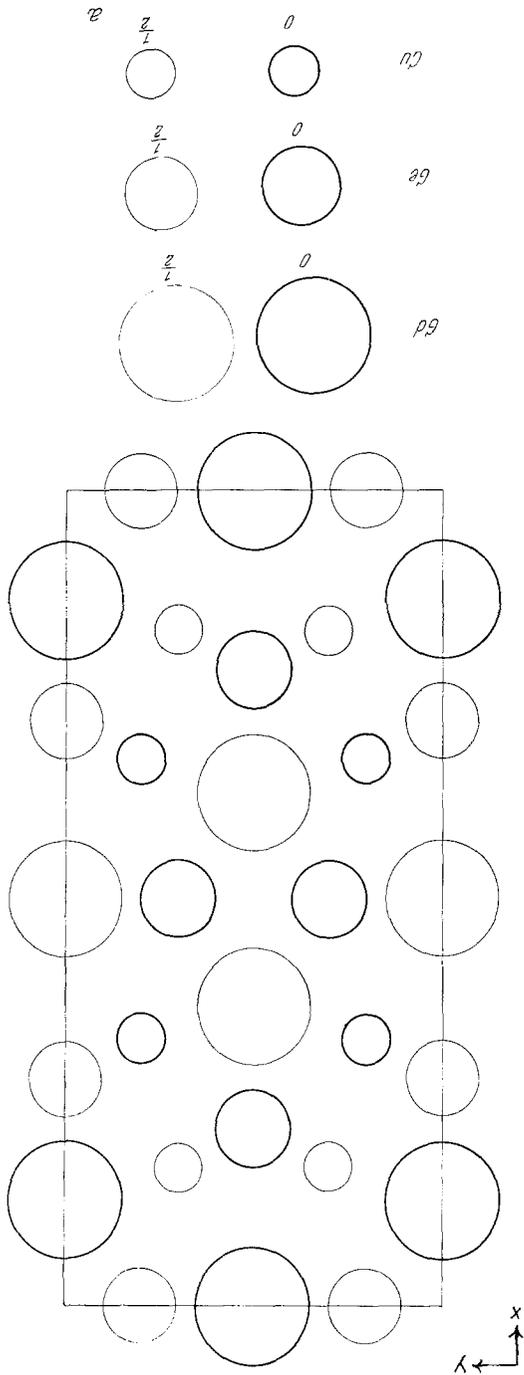
Tabelle 3. Interatomare Abstände in  $Gd_6Cu_8Ge_8$  (in Å)

Gd (1) —	4 Gd (2)	3,801
	8 Cu	3,417
	2 Ge (1)	3,019
	4 Ge (2)	2,957
Gd (2) —	2 Gd (1)	3,801
	1 Gd (2)	3,673
	2 Cu	3,005
	4 Cu	3,061
	2 Ge (1)	3,009
	2 Ge (1)	3,533
	4 Ge (2)	3,061
Cu —	2 Gd (1)	3,417
	1 Gd (2)	3,005
	2 Gd (2)	3,061
	1 Cu	2,521
	2 Cu	3,192
	1 Ge (1)	2,619
	2 Ge (1)	2,542
	1 Ge (2)	2,508
Ge (1) —	1 Gd (1)	3,019
	2 Gd (2)	3,009
	2 Gd (2)	3,533
	2 Cu	2,619
	4 Cu	2,542
	4 Ge (1)	4,057
	2 Ge (2)	3,271
Ge (2) —	2 Gd (1)	2,957
	4 Gd (2)	3,068
	2 Cu	2,508
	2 Ge (1)	3,271
	1 Ge (2)	2,517

ersetzung, die durch Volumengleichheit von einem Gadolinium-Atom mit der genannten Dreiergruppe möglich wird, ist das hervorstechende Merkmal des neuen Strukturtyps. Das Volumen von Gadolinium beträgt, wenn man die aus den berechneten Atomabständen resultierenden Radien ( $\bar{r} = 1,82 \text{ \AA}$ ) heranzieht, etwa  $25 \text{ \AA}^3$ ; die Summe der Volumina von einem Germanium- und zwei Kupfer-Atomen ( $\bar{r} = 1,26 \text{ \AA}$ ) ebenfalls  $25 \text{ \AA}^3$ . Die gleiche Raumerfüllung mehrerer kleiner mit einem großen Atom bzw. Atomion ist also das strukturbestimmende Prinzip, und es ist in diesem Zusammenhang auffällig, daß die Phase  $GdCu_5$  mit  $CaZn_5$ -Struktur<sup>8</sup>, die im ternären System mit  $Gd_6Cu_8Ge_8$  im Gleichgewicht steht, ebenfalls nach dem Prinzip der Dreifachersetzung aufgebaut ist.

<sup>8</sup> J. H. Wernick und S. Geller, *Acta Cryst.* **12**, 662 (1959).

Abb. 1. Projektion der Struktur von  $Gd_6Cu_8Ge_8$  auf (001)



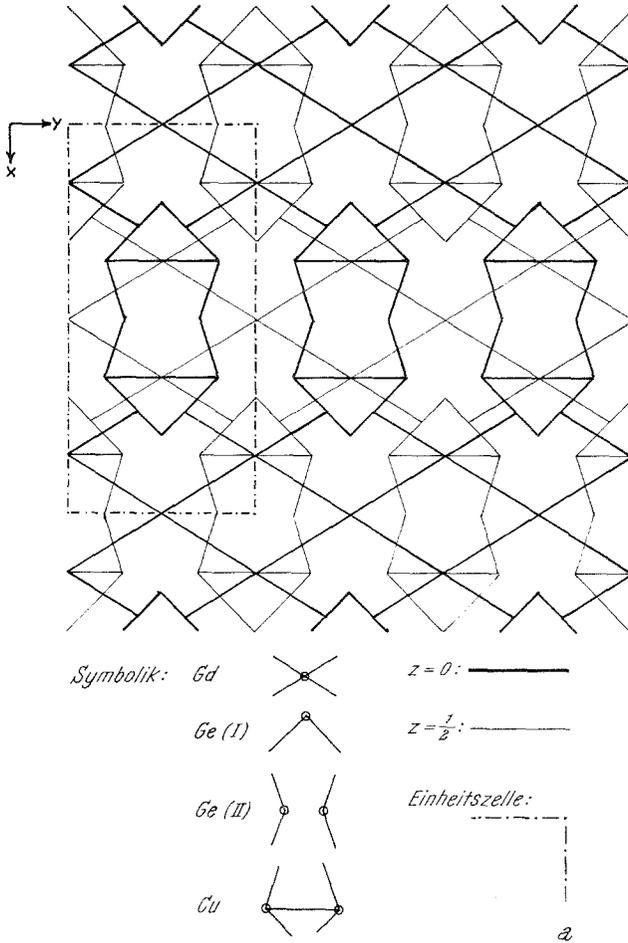


Abb. 2. Schematische Darstellung der Struktur von  $Gd_6Cu_8Ge_8$  in der Projektion auf (001). Die gleichschenkeligen Dreiecke repräsentieren die Dreifachersetzungsgruppen ( $GeCu_2$ )

Die beiden in Verbindung mit Germanium das Gadolinium-Atom ersetzenden Kupfer-Atome entsprechen in ihrer Lage des weiteren den Bor-Positionen im  $AlB_2$ -Typ für die nächste, im Abstand  $c/2$  darunterliegende bzw. darüberliegende Schicht von „ $[Gd_{3/4}(GeCu_2)_{1/4}Cu_2]$ “-Bau-elementen. Dies bedingt, daß nun eine Verschiebung der schichtenartig aneinandergereihten Elemente der genannten Zusammensetzung um  $1/2$  in der  $c$ -Richtung eintritt, worauf sich die bereits erwähnte Anordnung in versetzter Form wiederholt.

Die in Abb. 2 stark hervorgehobene Gruppierung Ge-Cu-Ge-Cu-Ge stellt das Koordinationspolyeder für Gd (2) dar, so daß dieses Atom als

Zentrum eines fünfseitigen Prismas fungiert. Dies entspricht einer Koordinationszahl von 10, wenn man nur die Umgebung der Fremdatome berücksichtigt, bzw. von 12 bei Einrechnung der oben und unten anschließenden Gd-Atome. Die Gd (1)-Atome, die in  $x = 0$  und  $x = \frac{1}{2}$  liegen und die Eckpunkte der zuerst erwähnten (GdGe<sub>2</sub>)-Bauelemente bilden, sind demgegenüber jeweils das Zentrum eines sechseckigen Prismas mit der Eckenabfolge (Cu-Cu-Ge-Cu-Cu-Ge) und gleichfalls 12fach koordiniert.

Die Dreifachersetzung bedingt aus geometrischen Gründen eine geringfügige Verschiebung der beiden auf den Bor-Positionen der erwähnten AlB<sub>2</sub>-artigen „[Gd<sub>3/4</sub>(GeCu<sub>2</sub>)<sub>1/4</sub>Cu<sub>2</sub>]“-Zelle liegenden Cu-Atome in der  $x$ -Richtung, so daß sie nicht auf die Verbindungsgerade der Gd-Atome zu liegen kommen. Maßgebend dafür ist weniger ein Kontakt Gd (1)-Cu, da dieser Abstand mit 3,417 Å ziemlich groß ist, als vielmehr eine Behinderung durch das in gleicher Ebene liegende Ge (2)-Atom, dessen Abstand auch nach Verschiebung des Cu-Atomes mit 2,508 Å noch außerordentlich klein ist. Der Abstand Gd (2)-Cu ist mit 3,061 Å ebenfalls sehr klein.

Wie nicht weiter erstaunlich ist, entspricht die Raumerfüllung der neuen Struktur ziemlich genau derjenigen der strukturell nahe verwandten Phasen GdGe<sub>2</sub> mit ThSi<sub>2</sub>-Typ und Gd<sub>33</sub>Cu<sub>50</sub>Ge<sub>17</sub> sowie GdCuGe mit AlB<sub>2</sub>-Typ, während diejenige von GdCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> mit ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Typ wesentlich tiefer liegt. Dies ergibt sich sowohl bei Verwendung der aus den interatomaren Abständen berechneten mittleren Radien, die für Cu und Ge als gleich angesehen werden können, als auch bei Verwendung der Werte von *Rudman*<sup>9</sup> für die atomaren Volumina der Elemente [ $V(\text{Gd}) = 33 \text{ \AA}^3$ ,  $V(\text{Cu}) = 11,8 \text{ \AA}^3$ ,  $V(\text{Ge}) = 18,0 \text{ \AA}^3$ ], wobei allerdings der für die dreidimensionale Vernetzung der Elementstruktur berechnete Wert für Germanium wegen der zweidimensionalen Anordnung der Ge-Atome in Gd<sub>6</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub> auf etwa 12 Å<sup>3</sup> reduziert werden muß (Ausbildung von Ge-Hanteln). Bei Annahme einer Raumerfüllung von 1,0 für GdCu<sub>5</sub> ergeben sich folgende relative Werte für die angrenzenden binären und ternären Phasen:

Phase	Raumerfüllungsquotient (eigene Werte)	Raumerfüllungsquotient (nach <i>Rudman</i> )
GdCu <sub>5</sub>	1	1
GdCu <sub>2</sub>	1	1
Gd <sub>6</sub> Cu <sub>8</sub> Ge <sub>8</sub>	0,955	0,935
GdGe <sub>2</sub>	0,950	0,935
Gd <sub>33</sub> Cu <sub>50</sub> Ge <sub>17</sub> , GdCuGe	0,940	0,935
GdCu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	0,916	0,904

<sup>9</sup> P. *Rudman*, Trans. AIME **233**, 864 (1965).

## Diskussion

Mit der Verbindung  $Gd_6Cu_8Ge_8$  rundet sich das Bild der strukturellen Zusammenhänge zwischen den binären und ternären Phasen in Dreistoffsystemen der Art  $R-M-B$  ab. Bereits in früheren Arbeiten<sup>1, 2</sup> ist auf die Ausbildung ternärer Abkömmlinge von binären Strukturtypen hingewiesen worden, wobei diese Phasen teilweise oder vollständig geordnet sein können. In allen diskutierten Fällen<sup>2</sup> geht der Übergang von der binären zur ternären Phase so vor sich, daß die  $M$ -Atome (Fe, Co, Ni; Cu) und die  $B$ -Atome (Si, Ge) sich gegenseitig ersetzen. Offenbar ist ein solcher Austausch zwischen den Elementen Kupfer auf der einen und Silicium bzw. Germanium auf der anderen Seite besonders leicht möglich, weil die vierwertigen Elemente in ihrer Größe in Abhängigkeit von der Art der Bindung recht flexibel sind und (bei metallischer Bindung) sich gut dem Kupfer-Atom anpassen können. Beispiele sind die Verbindungen mit  $AlB_2$ -Typ<sup>1</sup>,  $ThSi_2$ -Typ<sup>10</sup>,  $BaAl_4$ -Typ<sup>2</sup> sowie, bei Einbeziehung von Nickel, die ternären Phasen mit  $CrB$ -Typ<sup>11</sup>,  $Th_2Ni_{17}$ -Typ<sup>12</sup>,  $Th_6Mn_{23}$ -Typ<sup>13</sup> und  $Ca_3Ag_8$ -Typ<sup>14</sup>. Außer dem Radienverhältnis sind für die Ausbildung solcher Verbindungen sicher auch elektronische Gründe maßgebend, auf die bereits aufmerksam gemacht wurde. Besonders bei den Phasen mit  $AlB_2$ -Struktur scheint ein einfacher Zusammenhang zwischen Valenzelektronenkonzentration und Stabilitätsbereich zu bestehen.

Die Struktur von  $Gd_6Cu_8Ge_8$  fügt sich in dieses Bild ausgezeichnet ein. Zwar haben wir es in diesem Falle mit einer neuen, nicht unmittelbar von einem binären Prototyp ableitbaren Struktur zu tun, doch wurde auf die enge Beziehung zum C 32-Typ schon hingewiesen. Der oben erwähnte Austausch zwischen Cu und Ge findet in den verschiedenen, der C 32-Zelle angelehnten Bauelementen seine Entsprechung. Neu ist hingegen der Ersatz der  $R$ -Atome durch die  $M$ - und  $B$ -Atome. Ein Vergleich mit der  $CaZn_5$ -Struktur drängt sich auf; wie sich bei einer ersten Prüfung jedoch erweist, besteht ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den Ersetzungsmechanismen der beiden Strukturen. Wie *Schubert*<sup>15</sup> ausführt, entsteht die  $CaZn_5$ -Struktur aus der hexagonal dichtest gepackten Zink-Struktur durch Ersatz von drei Zn-Atomen mit einem

<sup>10</sup> A. Raman, Naturwiss. **54**, 560 (1967).

<sup>11</sup> A. Raman, Inorg. Chem. **7**, 973 (1968).

<sup>12</sup> E. I. Gladyshevskii, P. I. Kripyakevitch und O. I. Bodak, Z. anorg. allgem. Chem. **344**, 95 (1966).

<sup>13</sup> A. E. Dwight, R. A. Conner und J. Downey, Nature **197**, 587 (1963).

<sup>14</sup> E. I. Gladyshevskii, P. I. Kripyakevitch und O. I. Bodak, Acta Cryst. **21**, part A, page A 80 (1966).

<sup>15</sup> K. Schubert, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1964.



In Tab. 4 sind die Gitterparameter der zu  $Gd_6Cu_8Ge_8$  isotypen Phasen mit Dysprosium, Erbium und Lutetium als Seltenes Erdmetall angegeben. Weitere analoge Phasen wurden inzwischen aufgefunden bzw. charakterisiert<sup>3</sup>. Es fällt auf, daß die Selten-Erd-Metalle von Lanthan bis Neodym sowie Europium keine Verbindungen vom  $Gd_6Cu_8Ge_8$ -Typ bilden, desgleichen Scandium. Diese Tatsache erscheint durchaus verständlich und unterstreicht die Bedeutung des Radienverhältnisses von 1,43 bis 1,44 für die Ausbildung des Strukturtyps. Dagegen existieren auch Silicide von Scandium und den kleineren Seltenen Erdmetallen, die die  $Gd_6Cu_8Ge_8$ -Struktur besitzen<sup>3</sup>.

Tabelle 4. Gitterparameter der Selten-Erd-Kupfer-Germanide mit  $Gd_6Cu_8Ge_8$ -Struktur

Phase	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$Gd_6Cu_8Ge_8$	$14,000 \pm 0,008$	$6,655 \pm 0,003$	$4,223 \pm 0,004$	393,46
$Dy_6Cu_8Ge_8$	$13,845 \pm 0,010$	$6,618 \pm 0,005$	$4,173 \pm 0,002$	382,36
$Er_6Cu_8Ge_8$	$13,790 \pm 0,008$	$6,617 \pm 0,007$	$4,153 \pm 0,003$	378,95
$Lu_6Cu_8Ge_8$	$13,661 \pm 0,010$	$6,581 \pm 0,004$	$4,113 \pm 0,002$	369,77

Versuche, auch mit Strontium und Barium entsprechende Verbindungen zu synthetisieren, ergaben Phasen, deren Pulverdiagramme wohl nahe Verwandtschaft mit dem von  $Gd_6Cu_8Ge_8$  aufweisen, aber nicht mit entsprechenden Einheitszellen indiziert werden können. Die Annahme liegt nahe, daß zwischen den noch unbekanntem Strukturen von  $SrCu_{\sim 1,5}Ge_{\sim 1,5}$  und  $BaCu_{\sim 1,5}Ge_{\sim 1,5}$  auf der einen und dem  $Gd_6Cu_8Ge_8$ -Typ auf der anderen Seite enge strukturelle Beziehungen bestehen.

In Abb. 4 sind die Gitterparameter und  $L$ -Werte (Kubikwurzel des Formeleinheitsvolumens) gegen die Radien der dreifach positiv geladenen Selten-Erd-Atomionen aufgetragen; es ergibt sich die schon für die Phasen mit  $ThCr_2Si_2$ -Typ<sup>2</sup> nachgewiesene lineare Abhängigkeit, auf die deshalb nicht näher eingegangen werden soll.

Das bisher vorliegende Material läßt keinen Schluß darauf zu, ob die Ausbildung von Phasen mit  $Gd_6Cu_8Ge_8$ -Struktur durch einen bestimmten Wert der  $VEK$  bedingt ist. Wegen des Dominierens geometrischer Voraussetzungen ist eine solche Bedingung aber eher unwahrscheinlich. Desgleichen konnten bisher noch keine nennenswerten homogenen Bereiche für die isotypen Phasen nachgewiesen werden, die bei Vorherrschen starker valenzelektronischer Einflüsse auftreten sollten.

Die präparativen Arbeiten wurden an der School of Metallurgy and Materials Science, Laboratory of Research on the Structure of Matter,

University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania, USA, durchgeführt, wofür der Autor Herrn Professor Dr. *Erwin Parthé* zu großem Dank verpflichtet ist. Herr Professor Dr. *Hans Nowotny*, Vorstand des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Wien, hat die Arbeit mit

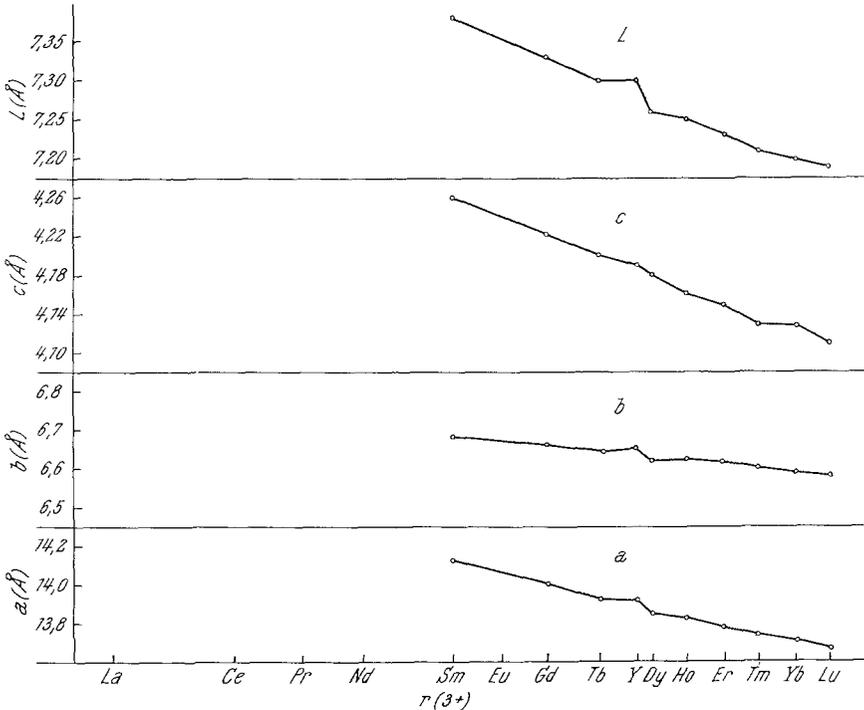


Abb. 4. Gitterparameter und  $L$ -Werte (mittlere Gitterparameter) der ternären Kupfer-Germanide vom  $Gd_6Cu_8Ge_8$ -Typ als Funktion der Radien der dreifach positiv geladenen Selten-Erd-Atomionen. Die Werte von *Hanel* und *Nowotny*<sup>3</sup> sind in der Abbildung berücksichtigt

großem Interesse unterstützt; dafür und für viele Anregungen und Diskussionen sei ihm herzlich gedankt. Herrn Dr. *Horst Völlenkne* vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien bin ich für Unterstützung bei der Durchführung der Rechnungen an der IBM-7040-Rechenanlage der Technischen Hochschule Wien und für die Erlaubnis zur Verwendung seiner Programme zu Dank verpflichtet.

Diese Arbeit wurde vom US.-Government unterstützt, wofür gedankt sei.