

Die Kristallstruktur der Phase Li_9Ge_4

V. HOPF, HERBERT SCHÄFER und ARMIN WEISS

Institut für Anorg. Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. 25 b, 653 [1970]; eingegangen am 9. April 1970)

Im Lithiumsilicid Li_2Si liegen als charakteristische Bauelemente Si_2 -Hanteln vor¹. Entsprechende Ge_2 -Hanteln konnten wir nun in der Phase Li_9Ge_4 nachweisen.

Man erhält diese Verbindung, wenn man ein stöchiometrisches Gemenge der Elemente in einem verschweißten Eisentiegel unter Argon 48 Stdn. auf 1000 °C erhitzt und dann langsam abkühlen läßt. Es entsteht dabei ein optisch einheitliches, tief violettes Produkt, das plättchenförmig erstarrt und einen muscheligen Bruch aufweist. Die Verbindung ist an Luft relativ beständig, überzieht sich aber bei längerem Liegen mit einer Schicht grauer Hydrolyseprodukte.

Aus dem Regulus ließen sich Einkristalle brechen, die allerdings unregelmäßig begrenzt waren. Die Analyse ausgelesener, röntgenographisch einheitlicher Partikel ergab die Stöchiometrie Li_9Ge_4 ($\text{Li}_{\text{exp. flammenphotom.}}$: 17,5 Gew.-%, $\text{Li}_{\text{theoret.}}$: 17,6 Gew.-%).

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in einem basiszentrierten Gitter. Nach den beobachteten Interferenzbedingungen stehen die beiden Raumgruppen $\text{Cmc}2 - C_{2h}^{12}$ oder $\text{Cmcm} - D_{2h}^{17}$ zur Auswahl. In der Tab. 1 sind die kristallographischen Daten zusammengefaßt.

Die Ge-Lagen wurden aus der Patterson-Projektion auf die $(0kl)$ -Ebene hergeleitet und über Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen sowie programmierte trial-and-error-Cyclen optimiert. Die Lithiumatome wurden aus räumlichen Überlegungen und in Übereinstimmung mit verbleibenden Peaks einer Differenz-Fourier-Synthese hinzugenommen.

Aus den Parametern der Tab. 1 ergibt sich, daß in dieser Struktur Ge_2 -Hanteln vorliegen, die parallel zur c -Achse ausgerichtet sind. Der Ge-Ge-Abstand innerhalb der Hanteln beträgt 2,44 Å, der kleinste Abstand zwischen zwei Ge-Atomen verschiedener Hanteln ergibt sich zu 4,35 Å. Der kurze Abstand entspricht der Bindungslänge Ge-Ge im Element (2,42 Å).

Alle Atome liegen in ebenen Schichten parallel der y,z -Ebene bei $x=0$ bzw. $x=1/2$. Innerhalb dieser Schichten haben die Germaniumatome I außer ihrem Germaniumnachbarn in der Hantel weitere 4 Lithium-

nachbarn im Abstand von 2,69 Å, 2,56 Å, 2,66 Å, 2,99 Å. In der Ebene darüber und darunter kommen dazu noch jeweils 3 weitere Lithiumatome in Abständen von 3,25 Å ($2 \times$), 2,63 Å ($2 \times$), 2,83 Å ($2 \times$), die ein leicht verzerrtes trigonales Prisma bilden. Insgesamt liegt damit die Koordinationszahl 11 vor. Die Germaniumatome II haben außer dem Germaniumatom in der Hantel in der gleichen y,z -Ebene nur 3 Lithiumatome in Abständen von 2,69 Å, 3,28 Å, 2,82 Å als Nachbarn, in der Ebene darüber und darunter dagegen jeweils 4 Lithiumnachbarn in Abständen von 2,84 Å, 2,61 Å, 3,24 Å, 3,13 Å. Diese bilden ein verzerrtes quadratisches Prisma aus. Hier wird also die Koordinationszahl 12 erreicht.

Die fünf Lithiumlagen bedingen fünf verschiedene Koordinations-Polyeder um die Lithiumatome. Drei dieser Koordinations-Polyeder werden aus 4 Li- und 2 Ge-Atomen in der gleichen y,z -Ebene und je 2 Li- und 2 Ge-Atomen der Ebenen darüber und darunter gebildet. In den beiden anderen Koordinations-Polyedern haben die Lithiumatome in der gleichen y,z -Ebene ebenfalls 4 Lithium- und 2 Germaniumatome, in der Ebene darunter und darüber aber jeweils ein Germanium- und 3 Lithiumatome als Nachbarn. Insgesamt erreichen also alle fünf Lithiumlagen die Koordinationszahl 14. Die Lithium-Lithium-Abstände liegen in diesen Polyedern zwischen 2,53 Å und 3,52 Å.

Strukturell fällt auf, daß das Li_9Ge_4 sehr viel dichter gepackt ist als das Li_2Si . Dieser Unterschied beruht auf den höheren Koordinationszahlen um die Li- bzw. Ge-Atome.

Orthorhombisch

$$a = 4,49 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad b = 7,87 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c = 24,44 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

$$V_{\text{EZ}} = 861,3 \text{ \AA}^3$$

$$d_{\text{exp.}} = 2,62 \text{ g/cm}^3 \quad d_{\text{theor.}} = 2,63 \text{ g/cm}^3 \quad Z = 4$$

Raumgruppe: $\text{Cmcm} - D_{2h}^{17}$

$$\left. \begin{array}{l} 8 \text{ Ge (I)} \\ 8 \text{ Ge (II)} \\ 8 \text{ Li (I)} \\ 8 \text{ Li (II)} \\ 8 \text{ Li (III)} \\ 8 \text{ Li (IV)} \\ 4 \text{ Li (V)} \end{array} \right\} \text{ in } \left\{ \begin{array}{l} 8 f \\ 8 f \\ 8 f \\ 8 f \\ 8 f \\ 8 f \\ 4 c \end{array} \right\} \text{ mit } y = \left\{ \begin{array}{l} 0,166 \\ 0,000 \\ 0,182 \\ 0,500 \\ 0,900 \\ 0,850 \\ 0,820 \end{array} \right\} z = \left\{ \begin{array}{l} 0,200 \\ 0,050 \\ 0,410 \\ 0,184 \\ 0,140 \\ 0,025 \\ 0,250 \end{array} \right\}$$

Tab. 1. Kristallographische Daten der Phase Li_9Ge_4 . Zuverlässigkeitsindex über alle Reflexe: 0,132². Absorptions- und Temperatureinflüsse wurden nicht berücksichtigt.

¹ H. AXEL, H. SCHÄFER u. A. WEISS, Angew. Chem. 77, 379 [1965].

² Dem Leibniz-Rechenzentrum München danken wir für die Bereitstellung von Rechenzeit an der Telefunken TR 4-Rechenanlage.