Die Kristallstruktur der Phase Li_7Sn_2

The Crystal Structure of Li_7Sn_2

URSULA FRANK, WIKING MÜLLER und HERBERT SCHÄFER

Abteilung II für Anorganische Chemie, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **30b**, 6–9 [1975]; eingegangen am 13. November 1974)

Intermetallic Compound, Lithium Stannide

The crystal structure of Li_7Sn_2 has been determined. It crystallizes orthorhombic, space group $\text{Cmmm}-D_{2h}^{19}$, $a = 9.80 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $b = 13.80 \pm 0.02 \text{ \AA}$ and $c = 4.75 \pm 0.01 \text{ \AA}$, isotypic to Li_7Ge_2 . The close relations to the structure of Li_7Pb_2 are shown.

G. GRUBE und E. MEYER¹ haben im Zweistoffsystem $\text{Li}-\text{Sn}$ sechs intermetallische Phasen aufgefunden. Von diesen war allein die Struktur der Phase Li_7Sn_2 noch unbekannt. Im Zuge unserer Arbeiten in diesem System^{2–4} wurde nun auch die Struktur dieser Phase bestimmt.

Darstellung und Kristallstruktur

Die Phase Li_7Sn_2 entsteht, wenn man ein stöchiometrisches Gemenge der Elemente im Tantaltiegel unter Argon auf 850°C erhitzt, die Schmelze zwei Stunden bei dieser Temperatur hält und danach langsam abkühlt. Sie bildet spröde, metallisch grau glänzende, leistenförmige Kristalle, die sehr luftempfindlich sind und daher unter trockenem Paraffinöl gehandhabt werden mußten.

Zur röntgenographischen Charakterisierung wurden aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen ($\text{CuK}\alpha$) die Achsen, die Symmetrie und Interferenzbedingungen hergeleitet. Die Intensitäten der Reflexe wurden mit einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (monochromatisierte $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung) gemessen. Es wurden 1055 symmetrieunabhängige Reflexe mit $\vartheta \leq 40^\circ$ ausgewertet. Danach kristallisiert die Phase Li_7Sn_2 orthorhombisch mit den Achsen $a = 9.80 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $b = 13.80 \pm 0.02 \text{ \AA}$ und $c = 4.75 \pm 0.01 \text{ \AA}$ in einer C-zentrierten Elementarzelle. Diese Daten waren denen der bekannten Phase Li_7Ge_2 ⁵ sehr ähnlich. Es zeigte sich rasch, daß die Intensitäten der Reflexe gut mit den Parametern des Li_7Ge_2 gedeutet werden konnten. Diese Parameter wurden über mehrere least-squares-

Zyklen unter Berücksichtigung eines individuellen isotropen Temperaturfaktors verfeinert⁷.

Der schließlich erhaltene R -Wert über alle Reflexe betrug 0,054. Die kristallographischen Daten sind in der Tab. I zusammengefaßt. In der Abb. 1 ist

Abb. 1. Schnitte durch die Elementarzelle der Phase Li_7Sn_2 bei $z = 0$ und $z = 0.5$. Die Atome innerhalb der Schnittebenen sind durch große Kreise, die Atome in den Ebenen darunter und darüber durch kleine Kreise wiedergegeben. 1a: Schnitt bei $z = 0$; 1b: Schnitt bei $z = 0.5$.

Sonderdruckanforderungen an Dr. WIKING MÜLLER, D-6100 Darmstadt, Abteilung II für Anorganische Chemie, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstr. 4.

Tab. I. Die kristallographischen Daten der Phase Li_7Sn_2 .

Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	Cmmm-D_{2h}^{19}
Achsen [$\text{\AA}$]:	$a = 9,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $b = 13,80 \pm 0,03 \text{ \AA}$ $c = 4,75 \pm 0,02 \text{ \AA}$
Dichte exp. [g/cm^3]	2,99
röntg. [g/cm^3]	2,96
Zahl der Formeleinheiten:	4
Punktlagen:	4 Sn(1) in 4i mit $y = 0,3127$ 4 Sn(2) in 4h mit $x = 0,1530$ 2 Li(1) in 2a 2 Li(2) in 2c 4 Li(3) in 4g mit $x = 0,359$ 4 Li(4) in 4j mit $y = 0,179$ 8 Li(5) in 8p mit $x = 0,187, y = 0,154$ 8 Li(6) in 8q mit $x = 0,349, y = 0,165$

die Atomanordnung in der Elementarzelle in Schnitten senkrecht zur c -Achse bei $z=0$ und $z=0,5$ dargestellt. Sie zeigt, daß neben Sn-Atomen, die nur von Li-Atomen umgeben sind, auch Sn_2 -Hanteln auftreten.

Alle Atome sind in der Struktur von 14 Nachbarn umgeben. Von diesen sind 8 in Form eines verzerrten Würfels um das jeweilige Zentralatom angeordnet, die übrigen sechs sitzen angenähert über den Würfel-flächen. Dabei liegen die (110)-Ebenen dieser Würfel jeweils parallel zur a, b -Ebene. Die Atomabstände sind in der Tab. II zusammengestellt. Sie liegen in der gleichen Größenordnung wie in den anderen bisher untersuchten Lithiumstanniden.

Diskussion

Während Li_7Ge_2 und Li_7Sn_2 isotyp sind, bildet das entsprechende Plumbid Li_7Pb_2 einen eigenen Strukturtyp aus*. Wie A. ZALKIN und W. J. RAMSAY zeigten⁶, läßt sich die Struktur des Li_7Pb_2 annähern an die Struktur des metallischen Lithiums selbst anschließen, wobei ein Teil der Li-Atome durch Pb-Atome ersetzt sind. Entsprechendes gilt auch für die Phasen Li_7Ge_2 und Li_7Sn_2 . Den in Abb. 1 gezeigten Schnitten entsprechen dabei Schnitte entlang der Ebenen (110) des Lithiumgitters, wobei jedoch die Atome aus ihren idealen Lagen herausgerückt sind. Diese Beziehung zum Lithiumgitter besitzen viele Verbindungen des

Lithiums mit den Elementen der II.-VI. Hauptgruppe.

Darüber hinaus zeigen die drei Phasen aber noch weitere strukturelle Analogien. Die Abb. 2 gibt einen Schnitt durch den Ursprung der hexagonalen

Tab. II. Die Atomabstände in der Phase Li_7Sn_2 [$\text{\AA}$]. (Die Standardabweichungen betragen für den Sn-Sn-Abstand 0,001, für die Li-Sn-Abstände bis 0,03, für die Li-Li-Abstände bis 0,07 $\text{\AA}$).

Li(1)-Li(5)	4 x 2,80	Li(2)-Li(6)	4 x 2,71
Sn(2)	4 x 2,81	Li(3)	4 x 2,75
Li(4)	4 x 3,43	Sn(2)	2 x 3,40
Li(3)	2 x 3,51	Sn(1)	4 x 3,51
Li(3)-Li(5)	2 x 2,71	Li(4)-Li(6)	2 x 2,61
Li(2)	2 x 2,75	Sn(2)	2 x 2,89
Li(3)	2,77	Sn(1)	2 x 3,00
Sn(1)	2 x 2,93	Li(5)	4 x 3,02
Sn(2)	2 x 3,14	Li(6)	2 x 3,43
Li(6)	4 x 3,29	Li(1)	2 x 3,43
Li(1)	3,51		
Li(5)-Li(3)	2,71	Li(6)-Li(4)	2,61
Li(1)	2,80	Li(2)	2,71
Sn(1)	2,86	Sn(1)	2 x 2,82
Li(6)	2 x 2,86	Li(5)	2 x 2,86
Li(5)	2,94	Li(6)	2,96
Li(4)	2 x 3,02	Sn(2)	2,98
Sn(1)	3,10	Li(6)	3,05
Sn(2)	2 x 3,20	Li(3)	2 x 3,29
Li(6)	2 x 3,47	Li(4)	3,43
Li(5)	3,66	Li(5)	2 x 3,47
Sn(1)-Li(6)	4 x 2,82	Sn(2)-Li(1)	2 x 2,81
Li(5)	2 x 2,86	Li(4)	2 x 2,89
Li(3)	2 x 2,93	Li(6)	2 x 2,98
Li(4)	2 x 2,99	Sn(2)	2,999
Li(5)	2 x 3,10	Li(3)	2 x 3,11
Li(2)	2 x 3,51	Li(5)	4 x 3,20
		Li(2)	3,40

* Die entsprechende Siliziumphase Li_7Si_2 besitzt nach neueren strukturellen Untersuchungen die genaue Zusammensetzung $\text{Li}_{6,5}\text{Si}_2$ (siehe anschließende Arbeit).

Abb. 2. Schnitt durch die Elementarzelle der Phase Li_7Pb_2 parallel zur c -Achse und $[110]$. Bezüglich der dargestellten Atome siehe Erläuterung zu Abb. 1 sinngemäß.

Elementarzelle der Phase Li_7Pb_2 senkrecht zu $[110]$ (d. h. parallel zur c -Achse und zu $[\bar{1}10]$ wieder. Die Atome in den Ebenen darunter und darüber sind als kleine Kreise wiedergegeben. Danach liegen in der Phase Li_7Pb_2 Atomreihen parallel zur c -Achse vor. Jede dritte Atomreihe enthält nur Lithiumatome (Li-Reihe). Die übrigen enthalten Lithium- und Bleiatome (Li-Pb-Reihen), wobei jedes dritte Atom der Reihe ein Pb-Atom darstellt. Benachbarte Li-Pb-Reihen liegen so zueinander, daß die Pb-Atome maximal weit voneinander entfernt sind. Entsprechende Atomreihen findet man generell auch in der Phase Li_7Sn_2 . Sie sind z. B. parallel zu $[110]$ ausgerichtet, wobei dann $[210]$ im Li_7Sn_2 $[\bar{1}10]$ im Li_7Pb_2 entspricht (Abb. 3). Die Anordnung dieser Atomreihen zueinander für den Schnitt bei $z=0$ veranschaulicht Abb. 3a, in der durch gestrichelte und durchgezogene Linien drei Felder eingegrenzt sind. Innerhalb eines Feldes findet man

Abb. 3. Struktur der Phase Li_7Sn_2 in einer Aufstellung, die den Zusammenhang zur Struktur der Phase Li_7Pb_2 (Abb. 2) wiedergibt. 3a: Schnitt durch die Elementarzelle bei $z=0$; 3b: Schnitt durch die Elementarzelle bei $z=0,5$.

eine ähnliche Atomanordnung wie in Abb. 2. Jedoch sind die Li-Sn-Reihen benachbarter Felder um eine Atomlage gegeneinander versetzt, so daß in Richtung [210] erst nach 9 Atomreihen Identität erreicht wird. Im Li_7Pb_2 wird bereits, wie Abb. 2 zeigt, nach drei Reihen Identität erreicht. Auf diese Weise halten die Sn-Atome größtmöglichen Abstand von den Sn_2 -Hanteln der darunterliegenden und darüberliegenden Schicht. Abb. 3b verdeutlicht entsprechend die Anordnung der Atomreihen der Abb. 1b. Hier findet man ebenfalls erst Identität nach 9 Atomreihen. Außerdem sind hier im Gegensatz zu Abb. 2 und Abb. 3a direkt benachbarte Li-Sn-Reihen so zueinander angeordnet, daß Sn_2 -Hanteln ausgebildet werden. Der Abstand in den Hanteln beträgt 2,999 Å und entspricht somit den kurzen Abständen im metallischen Zinn (3,016 Å).

Die Ausbildung von Sn_2 -Hanteln und von isolierten Sn-Atomen bei der Phase Li_7Sn_2 (entspr. bei Li_7Ge_2) ist in Einklang mit dem Konzept von

ZINTL, KLEMM und BUSMANN⁸. Rechnet man diesem Konzept folgend die Valenzelektronen der Lithiumatome den Zinnatomen hinzu, so erhält die eine Hälfte der Zinn-Atome 7, die andere 8 Außenelektronen. Nach der 8-N-Regel ist dann das Auftreten von einbindigen und nullbindigen Sn-Atomen zu erwarten. Die Phase Li_7Sn_2 kann daher wie Li_7Ge_2 als Zintl-Phase bezeichnet werden⁹, während die Phase Li_7Pb_2 , in der die Pb-Atome alle isoliert sind, nicht in dieses Konzept eingeordnet werden kann. Hier bestätigt sich der Gang, der bereits in der Reihe LiGe, LiSn und LiPb gefunden wurde²: Bei Phasen mit gleichem Atomverhältnis nimmt mit steigendem Atomgewicht der elektronegativen Komponente die Aussagekraft des Konzeptes ab.

Herrn Dr. OESER von der Abteilung für Strukturforschung der TH Darmstadt gilt unser Dank für seine Einführung in das Programmsystem von G. Sheldrick.

¹ G. GRUBE u. E. MEYER, Z. Elektrochem. **40**, 771 [1934].

² W. MÜLLER u. H. SCHÄFER, Z. Naturforsch. **28b**, 246 [1973].

³ W. MÜLLER, Z. Naturforsch. **29b**, 304 [1974].

⁴ U. FRANK, W. MÜLLER u. H. SCHÄFER, Z. Naturforsch., im Druck.

⁵ V. HOPF, W. MÜLLER u. H. SCHÄFER, Z. Naturforsch. **27b**, 1157 [1972].

⁶ A. ZALKIN u. W. J. RAMSEY, J. Phys. Chem. **60**, 234 [1956].

⁷ Programmsystem von G. Sheldrick, Cambridge.

⁸ W. KLEMM und E. BUSMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. **319**, 297 [1963].

⁹ H. SCHÄFER, B. EISENMANN u. W. MÜLLER, Angew. Chem. **85**, 742 [1973].