Zur Kenntnis der Phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$

On the Phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$

URSULA FRANK, WIKING MÜLLER und HERBERT SCHÄFER

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

(Z. Naturforsch. **30b**, 10–13 [1975]; eingegangen am 13. November 1974)

Intermetallic Compound, Lithium Silicide

The crystal structure of $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, earlier reported as Li_7Si_2 , has been redetermined. Structural relations between $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Pb_2 and Li_3Sb are shown.

Bei unseren systematischen strukturechemischen Untersuchungen über die Verbindungen des Lithiums mit den Elementen der IV. Hauptgruppe erwies es sich als notwendig, die Struktur der Phase Li_7Si_2 ¹ zu überarbeiten*. Dabei ergab sich, daß ihre genaue Zusammensetzung $\text{Li}_{13}\text{Si}_4 = \text{Li}_{6.5}\text{Si}_2$ ist.

Darstellung und Kristallstruktur

Einkristalle dieser Phase fanden sich in größerer Zahl in einem Regulus, der durch zweistündiges Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen der Elemente unter Argon im Tantaltiegel bei 800 °C und nachfolgendes langsames Abkühlen erhalten wurde. Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen bestätigten die bekannten Achsen, Laue-Gruppe und Auslöschungsbedingungen. Die Reflexintensitäten wurden an einem Einkristall mit stäbchenförmigem Habitus (ca. 0,1 mm Durchmesser) in einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (monochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ω -scan-Verfahren) vermessen. Es wurden 786 unabhängige Reflexe mit $\theta \leq 40^\circ$ ausgewertet. Bei einer ersten least-squares-Rechnung wurden nur die Siliciumlagen des bekannten Strukturmodells eingegeben. Ihre Parameter änderten sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht und ergaben einen R -Wert von 0,205. Eine Fourier-synthese mit diesen Siliciumlagen zeigte zusätzliche kleinere, aber gut ausgeprägte Maxima, die den

Lithiumatomen zugeordnet wurden. Bei dem so abgeleiteten Strukturmodell enthielt die Elementarzelle 26 Li-Atome und 8 Si-Atome. Das waren 2 Li-Atome weniger, als ursprünglich angenommen. Dieser Befund stimmt gut mit der an Einkristallen¹ gefundenen Dichte von 1,24 g/cm³ überein (röntgenographische Dichte für $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ mit $Z = 2: 1.25$ g/cm³, für Li_7Si_2 mit $Z = 4: 1.29$ g/cm³). Die Verfeinerung dieses Modells konvergierte rasch zu einem R -Wert von 0,058. Hierbei wurden für die isotropen Temperaturkoeffizienten der Li- bzw. Si-Atome jeweils ähnliche Werte gefunden (vgl. Tab. I). Eine Ausnahme davon machte die Li(6)-Lage mit einem relativ hohen Wert von $U = 0,046$, so daß zunächst statistische Leerstellen auf diesen Lagen diskutiert wurden. Ein least-squares-Lauf, bei dem die Lagebesetzungszahl freigegeben und der Temperaturkoeffizient auf einem Wert von 0,03 festgehalten wurde, ergab jedoch eine Besetzungszahl von 1. In Übereinstimmung damit zeigte auch die abschließende Differenzfouriersynthese keine auffallenden Extrema.

Die erhaltenen kristallographischen Daten sind in Tab. I zusammengestellt. Für die aufgeführten Atomlagen ergeben sich sehr unterschiedliche Koordinationsverhältnisse. Die Si(1)-Atome besitzen die Koordinationszahl 13 (12 Li-, 1 Si-Nachbarn), die Si(2)-Atome die Koordinationszahl 12 (12 Li-Nachbarn). Für die Li-Atome ergibt sich: Li(1): Koordinationszahl 11 (6 Li-, 5 Si-Atome), Li(2): 14 (12 Li-, 2 Si-Atome), Li(3): 11 (7 Li-, 4 Si-Atome), Li(4): 12 (8 Li-, 4 Si-Atome), Li(5): 13 (9 Li-, 4 Si-Atome), Li(6): 10 (7 Li-, 3 Si-Atome), Li(7): 11 (8 Li-, 3 Si-Atome). Die Li-Li-Abstände liegen zwischen

* Siehe vorangegangene Arbeit.

2,60 und 3,31 Å, die Li-Si-Abstände zwischen 2,53 und 3,23 Å. Der Si-Si-Abstand beträgt 2,378 Å. Im einzelnen sind die Atomabstände in der Tab. II zusammengestellt (vgl. auch Abb. 1).

Diskussion

In den Abb. 1a und 1b sind Schnitte durch die Elementarzelle der Phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ parallel zur a, b -Ebene bei $z=0$ (Schnitt a) und $z=0,5$ (Schnitt b) wiedergegeben. In beiden Schnitten beobachtet man in Richtung der a -Achse leicht geschwungene

Atomreihen. Jede dritte Atomreihe enthält dabei nur Lithiumatome (im folgenden Li-Reihe genannt), während in den übrigen Reihen jeweils auf zwei Lithiumatome ein Siliciumatom (im folgenden Li-Si-Reihen genannt), folgt. Die Lithiumreihe des Schnittes b enthält im Gegensatz zur Li-Reihe im Schnitt a Lücken. Außerdem sind im Schnitt b die benachbarten Li-Si-Reihen so zueinander angeordnet, daß Si_2 -Hanteln ausgebildet werden, während im Schnitt b nur isolierte Si-Atome auftreten. Dem Auftreten von Lücken entsprechend ist das

Tab. I. Die kristallographischen Daten der Phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$.

Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	Pbam-D_{2h}^9
Achsen [Å]:	$a = 7,99 \pm 0,02$ $b = 15,21 \pm 0,03$ $c = 4,43 \pm 0,01$
Dichte exp. [g/cm ³]	1,24
röntg. [g/cm ³]	1,25
Zahl der Formeleinheiten:	2
Punktlagen:	4 Si(1) in 4h mit $x = 0,4263$, $y = 0,4321$, $U = 0,013$ 4 Si(2) in 4g mit $x = 0,4165$, $y = 0,1601$, $U = 0,010$ 4 Li(1) in 4g mit $x = 0,155$, $y = 0,026$, $U = 0,033$ 2 Li(2) in 2c mit $U = 0,027$ 4 Li(3) in 4g mit $x = 0,094$, $y = 0,195$, $U = 0,031$ 4 Li(4) in 4g mit $x = 0,270$, $y = 0,345$, $U = 0,033$ 4 Li(5) in 4h mit $x = 0,259$, $y = 0,096$, $U = 0,029$ 4 Li(6) in 4h mit $x = 0,411$, $y = 0,255$, $U = 0,046$ 4 Li(7) in 4h mit $x = 0,094$, $y = 0,395$, $U = 0,032$

Tab. II. Die Atomabstände in der Phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ [Å]. Die Standardabweichungen betragen für den Si-Si-Abstand 0,001 Å, für die Li-Si- und Li-Li-Abstände bis 0,007 bzw. 0,009 Å.

Li(1)-Li(5) 2 x 2,60	Li(2)-Si(2) 2 x 2,53	Li(5)-Si(1) 2,90	Li(4) 2 x 2,84
Li(1) 2,60	Li(1) 2 x 2,79	Li(3) 2 x 2,98	Li(6)-Li(7) 3,31
Li(3) 2,61	Li(7) 4 x 2,84	Li(2) 2 x 3,28	
Si(1) 2 x 2,72	Li(4) 2 x 3,19	Li(7) 3,29	
Li(2) 2,79	Li(5) 4 x 3,28		
Li(4) 2,82		Li(7)-Li(5) 2,68	Si(1)-Si(1) 2,378
Si(2) 2,92		Li(6) 2,70	Li(5) 2,69
Si(1) 2 x 2,94		Si(1) 2,72	Li(6) 2,70
		Li(4) 2 x 2,73	Li(1) 2 x 2,72
Li(3)-Li(1) 2,61	Li(4)-Li(3) 2,67	Si(2) 2 x 2,76	Li(7) 2,72
Si(2) 2 x 2,63	Li(3) 2,68	Li(2) 2 x 2,84	Li(4) 2 x 2,87
Li(4) 2,67	Li(7) 2 x 2,73	Li(5) 3,29	Li(5) 2,90
Li(4) 2,68	Li(1) 2,82	Li(6) 3,31	Li(1) 2 x 2,94
Li(6) 2 x 2,77	Si(2) 2,82		Li(3) 2 x 3,23
Li(5) 2 x 2,98	Li(6) 2 x 2,84		
Si(1) 2 x 3,23	Si(1) 2 x 2,87	Si(2)-Li(2) 2,53	
	Si(2) 3,05	Li(3) 2 x 2,63	
	Li(2) 3,19	Li(6) 2 x 2,64	
		Li(5) 2 x 2,73	
		Li(7) 2 x 2,76	
Li(5)-Li(1) 2 x 2,60	Li(6)-Si(2) 2 x 2,64	Li(4) 2,82	
Li(7) 2,68	Li(5) 2,70	Li(1) 2,92	
Si(1) 2,69	Si(1) 2,70	Li(4) 3,050	
Li(6) 2,70	Li(7) 2,70		
Si(2) 2 x 2,73	Li(3) 2 x 2,77

Abb. 1. Schnitt durch die Elementarzelle der Phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ parallel zur a, b -Ebene bei $z = 0$ und $z = 0.5$. Die Atome in den Schnittebenen darunter und darüber sind jeweils als kleine Kreise angedeutet.
(1a: Schnitt bei $z = 0$; 1b: Schnitt bei $z = 0.5$).

Li-Si-Verhältnis in beiden Schnitten unterschiedlich. Es beträgt für Schnitt a 7:2, im Schnitt b 3:1. In diesen Schnitten zeigt sich nun die enge Verwandtschaft der Phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ zu anderen intermetallischen Phasen des Lithiums mit der Stöchiometrie 7:2 bzw. 3:1. In der Abb. 2 ist ein Schnitt durch die Struktur der hexagonalen Phase Li_7Pb_2 wiedergegeben. In diesem Schnitt liegen parallel zur c -Achse Atomreihen vor, wie sie im Schnitt a diskutiert wurden. Die vergleichbaren Radien von Li und Pb ermöglichen hier aber offenbar eine regelmäßigere Anordnung dieser Reihen. Weiterhin wird im Li_7Pb_2 in Richtung $[110]$ bereits nach jeder dritten, im Schnitt a des $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ in Richtung der b -Achse erst nach jeder 6. Atomreihe Identität erreicht.

In entsprechender Weise läßt sich die Atomanordnung im Schnitt b (Abb. 1b) des $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ an die Struktur des Li_3Sb ³ (hexagonal, Na_3As -Typ) anschließen. Dies zeigt die Abb. 3, in der ein Schnitt entlang der c -Achse und $[110]$ dargestellt ist. Man

beobachtet die analogen Atomreihen wie im Schnitt b (Abb. 1b). Jedoch wird wie im Li_7Pb_2 bereits nach 3 Atomreihen die Identität erreicht. Außerdem ist die Atomanordnung viel regelmäßiger. Ein zusätzlicher Unterschied ergibt sich in der Anordnung benachbarter Li-Sb-Atomreihen zu-

Abb. 2. Schnitt durch die Elementarzelle der Phase Li_7Pb_2 entlang der c -Achse und $[110]$. Die Pb-Atome sind grau, die Li-Atome weiß gezeichnet. Bezüglich der durch kleine Kreise angedeuteten Atome vgl. Abb. 1.

Abb. 3. Schnitt durch die Elementarzelle der Phase Li_3Sb (hexagonal, Na_3As -Typ) entlang der c -Achse und $[110]$. Die Sb-Atome sind grau, die Li-Atome sind weiß gezeichnet. Bezüglich der durch kleine Kreise angedeuteten Atome vgl. Abb. 1.

einander. Sie sind gegenüber der Anordnung im Schnitt *b* um eine Atomlage gegeneinander versetzt, so daß die Sb-Atome maximal voneinander entfernt sind.

Die Abbn. 1a und 1b zeigen, daß in der Phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ einbindige (Si_2 -Hanteln) und isolierte Si-

Atome im Verhältnis 1:1 auftreten. Nach dem Konzept von ZINTL, KLEMM und BUSMANN⁴ wäre statt dessen ein Verhältnis um 3:1 zu erwarten. Somit ist die Phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ wie die übrigen strukturell geklärten Lithiumsilicide keine Zintl-Phase.

¹ H. SCHÄFER, H. AXEL u. A. WEISS, Z. Naturforsch. **20b**, 1010 [1965].

² A. ZALKIN u. W. J. RAMSEY, J. Phys. Chem. **60**, 234 [1956].

³ G. BRAUER u. E. ZINTL, Z. Phys. Chem. **B 37**, 323 [1937].

⁴ W. KLEMM und E. BUSMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. **319**, 297 [1963].