Die Kristallstruktur von Li_2Ga und Li_3Ga_2

The Crystal Structure of Li_2Ga and Li_3Ga_2

WIKING MÜLLER und JOACHIM STÖHR

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

(Z. Naturforsch. **32b**, 631–636 [1977]; eingegangen am 13. März 1977)

Crystal Structure, Intermetallic Compounds, Lithium-Gallium-Phases

Li_2Ga crystallizes orthorhombic, space group $\text{Cmcm}-D_{2h}^{17}$, $a = 456.2(2)$, $b = 954.2(5)$ and $c = 436.4(2)$ (pm). The Ga substructure consists of zig-zag-chains. Li_3Ga_2 is isotypic with Li_3Al_2 : trigonal-rhomboedric, space group $R\bar{3}m-D_{3d}^5$, $a = 436.7(1)$, $c = 1389.6(5)$, the Ga atoms forming layers of puckered six-membered rings. Both phases crystallize in an ordered variant of the bcc packing. Relations to the phases with the same packing in the systems Li–Al and Li–Sn are discussed.

Einleitung

Die Mehrzahl der Verbindungen des Lithiums mit den Elementen der IV. Hauptgruppe Si, Ge, Sn und Pb bilden Varianten der W-Struktur aus. Da das Lithium selbst im W-Typ kristallisiert, kann man ihre Strukturen formal aus der Lithiumstruktur herleiten, indem man die Lithiumatome zum Teil geordnet durch die Atome der IV. Hauptgruppe ersetzt.

Bei den wenigen bisher strukturell geklärten Verbindungen des Lithiums mit den Elementen der III. Hauptgruppe^{1–4} wurden ebenfalls W-Strukturvarianten aufgefunden, so daß auch hier das Auftreten einer größeren Gruppe solcher Phasen zu erwarten ist. Um die Bedingungen für das Auftreten von W-Strukturvarianten herauszuarbeiten und um zu überprüfen, wie weit die insbesondere in den Systemen Li–Sn und Li–Pb im Detail gefundenen Zusammenhänge⁵ auf andere Systeme übertragbar sind, schien uns die Untersuchung weiterer Li-Element(III)-Verbindungen wünschenswert. Im Rahmen dieser Arbeiten haben wir die Strukturen der Phasen Li_2Ga und Li_3Ga_2 bestimmt.

Untersuchungen im System Li–Ga

Das Zustandsdiagramm Li–Ga wurde bereits von THÜMMEL und KLEMM⁶ vermessen. Zur eingehende-

ren röntgenographischen Charakterisierung wurden in dieser Arbeit Proben der Bruttozusammensetzung „ $\text{Li}_{1,1}\text{Ga}$ “–„ $\text{Li}_{1,6}\text{Ga}$ “ in Schritten von 0,05, im Bereich „ $\text{Li}_{1,7}\text{Ga}$ “–„ $\text{Li}_{2,3}\text{Ga}$ “ in Schritten von 0,1 sowie im Bereich von „ $\text{Li}_{2,5}\text{Ga}$ “–„ $\text{Li}_{3,5}\text{Ga}$ “ in Schritten von 0,5 dargestellt. Dazu wurden die reinen Komponenten in einem mit trockenem Argon gefüllten Handschuhkasten abgewogen, in einen Tantaltiegel gegeben, mit einem zweiten abgedeckt und sodann in eine verschraubbare Eisenbombe überführt. Die Proben wurden anschließend auf 700–750 °C aufgeheizt, eine Stunde bei dieser Temperatur belassen und schließlich 24 Stunden bei 400 °C getempert. Die erhaltenen Reguli ließen sich leicht aus den Tantaltiegeln herausklopfen. Mit Hilfe von Röntgenfluoreszenzanalyse wurde sichergestellt, daß die Reguli allenfalls Spuren des Tiegelmaterials enthielten. Die Proben waren sehr empfindlich gegen feuchte Luft und wurden für Debye-Scherrer- und Guinieraufnahmen unter trockenem N_2 verrießen. Die Diagramme von Proben der Zusammensetzung „ $\text{Li}_{1,50}\text{Ga}$ “–„ $\text{Li}_{2,0}\text{Ga}$ “ zeigten das Auftreten zweier intermetallischer Phasen. Das stimmt mit den von THÜMMEL und KLEMM durchgeführten Untersuchungen überein, die in diesem Bereich thermoanalytisch die Phase Li_2Ga gefunden und Hinweise für eine zweite Phase Li_3Ga_2 erhalten hatten. Die bisher noch nicht sicher festgelegten Zusammensetzungen wurden durch die unten beschriebenen Analysen und Strukturbestimmungen

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

bestätigt. Ebenfalls in Einklang mit diesen Untersuchungen fanden wir bisher keinerlei Hinweise, daß lithiumreichere Phasen als Li_2Ga existieren. Lithiumreichere Reguli enthielten optisch erkennbar freies Lithium. Dagegen fanden wir im Bereich der Zusammensetzung „ $\text{Li}_{1,45}\text{Ga}$ “–„ $\text{Li}_{1,30}\text{Ga}$ “ Interferenzen, die sich nicht vollständig mit dem Auftreten der Phasen Li_3Ga_2 und der schon lange bekannten Phase LiGa_2 deuten ließen. Untersuchungen von einkristallinen Regulusbruchstücken bewiesen das Auftreten mehrerer Phasen, die dem Li_3Ga_2 sehr ähnliche Interferenzmuster zeigen.

Darstellung und Charakterisierung der Phasen Li_3Ga_2 und Li_2Ga

Die Phasen Li_2Ga und Li_3Ga_2 lassen sich röntgenographisch rein darstellen, wenn man die Komponenten mit einem Überschuß von 3–5 At. % Li (Verdampfungsverluste bei der Darstellung) in der beschriebenen Weise bei 650 bzw. 750 °C zusammenschmilzt und die Probe nach eintägigem Tempern bei 400 °C im Ofen erkalten läßt. Beide Phasen sind spröde und metallisch grau. In Säuren sind sie vollständig löslich, während bei der Reaktion mit Wasser metallisches Gallium zurückbleibt.

Zur analytischen Charakterisierung wurden die Proben in verd. Salzsäure gelöst und danach der Lithiumgehalt mit Hilfe der Atomabsorption bestimmt. Für Li_2Ga wurde ein Li-Gehalt (Gew. %) von 16,3 (theor. 16,6), für Li_3Ga_2 12,7 (theor. 13,0) gefunden. Die Dichten (g/cm^3) wurden nach der Pyknometermethode in getrocknetem Xylol bestimmt: Li_2Ga 2,87 (röntg. 2,92), Li_3Ga_2 3,38 (röntg. 3,48).

Strukturbestimmung von Li_2Ga und Li_3Ga_2

Zur Strukturbestimmung der Phase Li_2Ga wurde ein leistenförmiger Einkristall verwendet. Aus Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen ergab sich die Lauesymmetrie mmm. Mit den Interferenzbedingungen Reflexe hkl nur vorhanden für $h+k=2n$ und $h0l$ nur vorhanden für $l=2n$ waren die Raumgruppen $\text{Cmc}2_1\text{-C}_{2v}^{12}$, Cmcm-D_{2h}^{17} und – bei Vertauschung von h gegen l – $\text{Ama}2\text{-C}_{2v}^{16}$ möglich. Die Achsen (pm) wurden aus Guinieraufnahmen (Si-Eichung) zu $a=456,2(2)$, $b=954,2(5)$, $c=436,4(2)$ bestimmt.

An einem Zweikreisdiffraktometer (Fa. Stoe & Cie, MoKa, Graphitmonochromator) wurden die Intensitäten von 114 symmetrieunabhängigen Reflexen

mit $0 \leq l \leq 2$ im Bereich $2\theta \leq 60^\circ$ vermessen. Mit den erhaltenen Daten wurde eine Pattersonsynthese gerechnet, aus der die Teilstruktur der Ga-Atome in der höchstsymmetrischen Raumgruppe entnommen werden konnte. Die Parameter der Li-Atome wurden aus einer Differenzfouriersynthese in Einklang mit räumlichen Überlegungen hergeleitet. Die abschließende Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab einen R-Wert von 0,037 (ohne Li 0,104). Die erhaltenen Werte sind in der Tab. I wiedergegeben. Die Atomabstände sind in Tab. II zusammengestellt.

Tab. I. Kristallographische Daten der Phase Li_2Ga .

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmcm-D_{2h}^{17}
Achsen (pm)	$a = 456,2(2)$ $b = 954,2(5)$ $c = 436,4(2)$
V_{EZ} (pm) ³	190×10^6
Dichte exp.	2,87 (g/cm^3)
Dichte röntg.	2,92 (g/cm^3)
Zahl der Formeleinheiten	4
Punktlagen	4 Ga in 4c mit $y = 0,0763(1)$ $U_{11} = 0,01406(6)$, $U_{22} = 0,0106(6)$ $U_{33} = 0,027(3)$, $U_{13} = U_{23} = U_{12} = 0$ 4 Li(1) in 4c mit $y = 0,757(2)$ $U = 0,006(4)$ 4 Li(2) in 4c mit $y = 0,412(2)$ $U = 0,015(5)$

Tab. II. Atomabstände der Phase Li_2Ga (pm). Die Standardabweichungen betragen für die Ga-Ga-Abstände 0,1 pm, für die Li-Ga- und die Li-Li-Abstände bis zu 3 pm.

Ga(1) – Ga(1)	$2 \times 262,3$	Li(1) – Ga(1)	2×270
Li(1)	2×270	Li(2)	2×271
Li(2)	2×276	Li(2)	2×272
Li(1)	2×285	Ga(1)	2×285
Li(1)	305	Ga(1)	305
Li(2)	4×316	Li(1)	4×316
Li(2)	320	Li(2)	329
Li(2) – Li(1)	2×271		
Li(1)	2×272		
Li(2)	2×275		
Ga(1)	2×276		
Ga(1)	4×316		
Ga(1)	320		
Li(1)	329		

Die Strukturbestimmung der Phase Li_3Ga_2 wurde an einem einkristallinen Regulusbruchstück durchgeführt. Nach Einkristallaufnahmen kristallisierte diese Phase mit der Lauesymmetrie $\bar{3}m1$. Als Interferenzbedingung ergab sich: Reflexe hkl nur vorhanden für $-h+k+l=3n$. Somit waren die Raum-

gruppen $R\bar{3}2-D_3^7$, $R3m-C_{3v}^5$ und $R\bar{3}m-D_{3d}^5$ möglich. Aus Guinieraufnahmen ergaben sich die Achsen (pm) zu $a = 436,7(1)$, $c = 1389,6(5)$. Wie oben wurden 108 symmetrieunabhängige Reflexe vermessen.

Die Symmetrie, Größe der Achsen sowie der Gang der Intensitäten wiesen auf eine Isotypie zur Phase Li_3Al_2 hin, so daß im weiteren von den dort angegebenen Atomparametern ausgegangen wurde. Von dem anfänglichen R-Wert von 0,28 verfeinerte das Strukturmodell auf 0,057 (ohne Li 0,104). Die kristallographischen Daten und die Atomabstände sind in den Tabn. III und IV wiedergegeben.

Tab. III. Kristallographische Daten der Phase Li_3Ga_2 .

Kristallsystem	trigonal-rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}m-D_{3d}^5$
Achsen (pm)	$a = 436,7(1)$ $c = 1389,6(5)$
V_{EZ} (pm) ³	$229,5 \times 10^6$
Dichte exp.	3,38 (g/cm ³)
Dichte röntg.	3,48 (g/cm ³)
Zahl der Formeleinheiten	3
Punktlagen	6 Ga in 6c mit $z = 0,8013(2)$ $U_{11} = U_{22} = 0,0131(8)$ $U_{33} = 0,025(1)$ $U_{23} = U_{13} = 0$, $U_{12} = 0,0066(4)$ 3 Li(1) in 3a $U = 0,03(1)$ 6 Li(2) in 6c mit $z = 0,405(2)$ $U = 0,011(5)$

Tab. IV. Atomabstände der Phase Li_3Ga_2 (pm). Die Standardabweichungen betragen für die Ga-Ga- und die Li-Ga-Abstände 0,1 bzw. 2 pm, für die Li-Li-Abstände bis zu 5 pm.

Ga(1) – Ga(1)	3 × 267,4	Li(2) – Li(2)	265
Li(2)	3 × 267	Ga(1)	3 × 267
Li(1)	276	Li(1)	3 × 271
Li(2)	286	Ga(1)	286
Li(2)	3 × 308	Ga(1)	3 × 308
Li(1)	3 × 314	Li(2)	3 × 321
Li(1) – Li(2)	6 × 271		
Ga(1)	2 × 276		
Ga(1)	6 × 314		

Strukturbeschreibung und Diskussion

In den Phasen Li_2Ga und Li_3Ga_2 sind alle Atome von acht näheren und sechs weiter entfernt liegenden Nachbarn umgeben, die in den Ecken eines Würfels bzw. eines Oktaeders liegen. Somit stellen beide Phasen W-Strukturvarianten dar. In den Abb. 1 und 2 sind Schnitte durch ihre Elementarzellen wiedergegeben, die einem Schnitt durch die (110)-Ebene der W- bzw. Li-Struktur entsprechen.

Abb. 1. Schnitt durch die Struktur der Phase Li_2Ga senkrecht zur a -Achse bei $x = 0$. Abb. 2. Schnitt durch die Struktur der Phase Li_3Ga_2 in der Ebene (110).

Der Schnitt durch die kleine Li-Zelle ist jeweils durch Punktierung angedeutet. Große Kreise stellen hierbei Atome in der Schnittebene dar. Atome unterhalb und oberhalb der Schnittebene sind durch kleine Kreise angedeutet. In der Phase Li_2Ga besitzen die Ga-Atome zwei gleichnamige Nachbarn in erster Koordinationssphäre. Es werden unendliche Ga-Zickzackketten in c -Richtung ausgebildet. Die Ga-Ga-Abstände sind mit 262,3 pm sehr kurz. Die Ga^{Ga} -Winkel betragen $112,6^\circ$ ($\text{LiGa } 109,5^\circ$)¹. In der Phase Li_3Ga_2 besitzen die Ga-Atome drei gleichnamige Nachbarn in erster Koordinationssphäre. Es werden zweidimensional-unendliche Sechsecknetze, senkrecht zur c -Achse, ausgebildet. Die Ga-Ga-Abstände betragen 267,4 pm, die Winkel $109,5^\circ$.

In der Abb. 3 sind die nunmehr im System Li-Ga strukturell geklärten Phasen einander gegenüber-

Abb. 3. Gegenüberstellung der Strukturen der Phasen Li_2Ga , Li_3Ga_2 und LiGa .

gestellt, wobei für Li_2Ga ein anderer Schnitt als in Abb. 1 gewählt wurde und LiGa (NaTl-Typ)¹ wie Li_3Ga_2 in trigonal-rhomboedrischer Aufstellung gezeigt wird. Man erkennt, daß Ga-Ketten, die in der Phase Li_2Ga isoliert auftreten, in der Phase Li_3Ga_2 zu Sechsecknetzen miteinander verbunden sind. In der Phase LiGa sind wiederum solche Sechsecknetze einander nähergerückt, so daß der bekannte dreidimensionale Ga-Verband resultiert, der der Diamantstruktur entspricht. Die oben erwähnten, neu aufgefundenen Phasen mit einer Zusammensetzung zwischen Li_3Ga_2 und LiGa kristallisieren trigonal oder trigonal-rhomboedrisch, wobei die a -Achsen gleich der a -Achse der Phase Li_3Ga_2 , jedoch die c -Achsen außerordentlich groß sind. In den Strukturen dieser Phasen ist ein Wechsel zwischen der Sechsecknetzfolge, wie sie im Li_3Ga_2 vorliegt, und Verknüpfungen, wie sie im LiGa vorliegen, anzunehmen. Da hier sehr viele Variationen möglich sind, ist das beobachtete Auftreten mehrerer Phasen verständlich.

Während die Phasen LiGa und Li_3Ga_2 isotyp mit LiAl bzw. Li_3Al_2 sind, tritt im System Li-Al eine Phase auf, die zwar wie Li_2Ga Kettenverbände aus Element(III)-Atomen aufweist, dabei aber mit der Stöchiometrie Li_9Al_4 lithiumreicher ist. In der Abb. 4

Abb. 4. Vergleich der beiden Phasen Li_9Al_4 und Li_2Ga .

ist ein Schnitt durch die Struktur von Li_9Al_4 senkrecht zur c -Achse bei $x=0$ neben einer Abbildung der Phase Li_2Ga wiedergegeben. Weite Bereiche der Phase Li_9Al_4 , schraffiert dargestellt und durch die Symmetrie der Raumgruppe auseinander hervorgehend, sind in ihrer Atomanordnung identisch mit der Phase Li_2Ga . Die dieser Phase entsprechende Elementarzelle ist in der Abb. 4 mit einer gepunkteten Linie angedeutet. Die Zelle wird jedoch nicht vollständig ausgebildet, denn durch die Einfügung eines zusätzlichen Li-Atoms wird die Al-Kette in der linken oberen Ecke der Zelle verschoben. Die Verschiebung erfolgt in der a, b -Ebene in Richtung der b -Achse der Phase Li_2Ga (Abb. 4) und ist aufgrund der vorgegebenen Atompäckung gekoppelt mit einer Translation um $c/2$, wodurch sich die Darstellung der Al-Atome durch große bzw. kleine Kreise vertauscht. Zu einer entsprechenden Aussage führt auch eine andere Betrachtung: Entfernt man die Li-Atome bei $0, 0, 0$ und bei $0,5, 0, 0,5$ und rückt die verbliebenen Teile zusammen, so entsteht eine Atomanordnung wie in der Phase Li_2Ga .

Bei den Li-Ga-Verbindungen nehmen die Ga-Ga-Abstände in der Reihe Li_2Ga (262,3), Li_3Ga_2 (267,4) und LiGa (268,8) zu. Bei einer rein geometrischen Betrachtung würde man eher das umgekehrte erwarten: In dieser Reihe wird in der kubisch innen-zentrierten Packung in steigendem Maße Lithium durch das kleinere Gallium ersetzt. Für die Lithiumstannide mit gleicher Packung konnte gezeigt werden, daß ein enger Zusammenhang zwischen den Sn-Sn-Abständen und der Abweichung von dem Konzept von ZINTL⁷, KLEMM und BUSMANN⁸ besteht: Ist die beobachtete mittlere Bindigkeit der elektronegativen Atome ($\bar{b}_{\text{abeo}}$) kleiner als die nach dem Konzept berechnete ($\bar{b}_{\text{aper}}$), so werden kürzere Bindungen beobachtet. Die Abstände sind dabei um so kürzer, je größer die Abweichung ist. Von den drei Phasen ist nur LiGa nach Li^+ , Ga^- und $\bar{b}_{\text{abeo}} =$

$\bar{b}_{\text{aber}} = 4$ mit dem Konzept in Einklang. Bei Li_3Ga_2 errechnet sich eine Bindigkeit von 3 und 4 im Verhältnis 1:1 anstelle der beobachteten Bindigkeit von drei. Für Li_2Ga ergibt sich $\bar{b}_{\text{aber}} = 3$ gegenüber $\bar{b}_{\text{abeo}}$ von 2. In der Tab. V sind für die drei Phasen

Tab. V. Zusammenhang zwischen $\Delta\bar{b}_a$ und den Ga-Ga- bzw. Al-Al-Abständen.

Phase	Abstand (pm)	$\bar{b}_a$
LiGa	268,8	0
Li_3Ga_2	267,4	—0,5
Li_2Ga	262,3	—1,0
LiAl	275,4	0
Li_3Al_2	273,8	—0,5
Li_9Al_4	269,3	—0,75

der Ga-Ga-Abstand und die Größe $\Delta\bar{b}_a$ mit $\Delta\bar{b}_a = \bar{b}_{\text{abeo}} - \bar{b}_{\text{aber}}$ zusammengestellt. Es tritt prinzipiell der gleiche Gang auf wie bei den Lithiumstanniden. Er ist aber hier nicht so gleichmäßig. In der gleichen Tabelle sind auch die entsprechenden Werte für die Phasen im System Li-Al wiedergegeben, die eine analoge Abhängigkeit wie die im System Li-Ga zeigen.

Eine Gegenüberstellung der W-Strukturvarianten⁵ in den Systemen Li-Sn und Li-Pb hatte gezeigt, daß in diesen Phasen ganz bestimmte Nahordnungen um die Lithiumatome bevorzugt auftreten. In diesen sind die Sn- bzw. Pb-Atome hochsymmetrisch um die Li-Atome verteilt. Sn- und Pb-Atome sind dabei zueinander Nachbarn in dritter Koordinationssphäre und damit gerade so weit voneinander entfernt, daß zwischen ihnen keine wesentlichen Wechselwirkungen auftreten können. Auf die Li-Ga-Verbindungen, die eine viel stärkere Verknüpfung der elektronegativen Atome untereinander aufweisen, kann dies – sinngemäß modifiziert – übertragen werden. Die auftretenden Nahordnungen sind in Abb. 5 wiedergegeben und in Tab. VI den betreffenden Phasen zugeordnet.

Die Nahordnungen 1 und 2 der Phase Li_2Ga findet man auch bei der Phase Li_7Sn_3 ⁵. Dies ist die einzige

W-Strukturvariante in den Li-Element-IV-Systemen, bei der zweibindige Element-IV-Atome auftreten. Die Nahordnungen 1 und 2 und die der Phasen Li_3Ga_2 und LiAl weisen eine hohe Symmetrie auf. Weiterhin erkennt man, daß Ga-Atome, die nicht miteinander verknüpft sind, soweit überhaupt möglich, Nachbarn in dritter Koordination ($\triangleq$ Länge der Diagonalen einer Würfel­fläche) sind. Das gleiche gilt für die isotypen Phasen im System Li-Al, Li_3Al_2 und LiAl . Dagegen zeigt die Phase Li_9Al_4 ein anderes Verhalten. Außer den im Li_2Ga auftretenden Nahordnungen 1 und 2 liegen zusätzliche Nahordnungen vor (Abb. 5). Diese weisen eine sehr niedrige Symmetrie auf. Weiterhin beobachtet man hier nicht mehr die Nachbarschaft der Al-Verbände (Ketten) in dritter Koordinationssphäre.

Abb. 5. Die Nahordnungen um die Li-Atome in den Phasen Li_2Ga , Li_3Ga_2 bzw. Li_3Al_2 und Li_9Al_4 .

Tab. VI. Nahordnungen um die Li-Atome in den Phasen der Systeme Li-Al und Li-Ga.

Phase	Nahordnung
Li_2Ga	1, 2
Li_3Ga_2 , Li_3Al_2	3, 4
LiGa , LiAl	5
Li_9Al_4	1, 2, 6, 7, 8

Das ist für die Nahordnung 7 unmittelbar, für die Nahordnungen 6 und 8 aus dem Vergleich mit 1 bzw. 2 zu erkennen.

Herrn Prof. H. SCHÄFER danken wir für zahlreiche Diskussionen und für die Förderung dieser Arbeit.

¹ E. ZINTL u. G. BRAUER, Z. Phys. Chem. **B 20**, 245 [1932].

² E. ZINTL u. G. WOLTERSDORF, Z. Elektrochem. **41**, 876 [1935].

³ D. A. HANSEN u. J. F. SMITH, Acta Crystallogr. **24**, 913 [1968].

⁴ K. F. TEBBE, H. G. V. SCHNERING, B. RÜTER u. G. RABENECK, Z. Naturforsch. **28b**, 600 [1973].

⁵ U. FRANK u. W. MÜLLER, Z. Naturforsch. **30b**, 316 [1975].

⁶ R. THÜMMEL u. W. KLEMM, Z. Anorg. Allg. Chem. **376**, 44 [1970].

⁷ E. ZINTL u. W. DULLENKOPF, Z. Phys. Chem. **B 16**, 195 [1932].

⁸ W. KLEMM u. E. BUSMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. **85**, 742 [1963].