Darstellung und Struktur ternärer Silizide und Germanide des Lithiums mit den Seltenen Erden Y und Gd im Fe₂P-Typ

Preparation and Crystal Structure of Ternary Silicides and Germanides of Lithium with the Rare-Earth-Metals Y and Gd in the Fe₂P-Type Structure

Axel Czybulka, Günter Steinberg und Hans-Uwe Schuster*

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, 5000 Köln 41

Z. Naturforsch. **34b**, 1057–1058 (1979); eingegangen am 2. April 1979

Ternary Lithium Compounds, Rare-Earth-Metals, Crystal Structure

In the systems Li-M-X (M = Y, Gd; X = Si, Ge) the compounds LiYSi, LiYGe and LiGdGe were prepared. Their crystal structures were determined by X-ray investigations. They crystallize hexagonally (space group P 6₂m), and a C22-(Fe₂P-type) lattice was found.

Bei Untersuchungen ternärer Alkalimetallverbindungen mit Elementen der 3. Nebengruppe bzw. Lanthanoiden und einem Metalloid der 4. und 5. Hauptgruppe (X), über die wir in einer Folge von Arbeiten berichten werden, wurden neben intermetallischen Phasen drei Verbindungen mit daltonischer Stöchiometrie aufgefunden. Nach den Daten der röntgenographischen Strukturaufklärung handelt es sich bei diesen Verbindungen um ternäre Vertreter des Fe₂P-Typs.

Darstellung und Eigenschaften

Zur Darstellung der Verbindungen LiMX wurden Gemenge der Elemente im stöchiometrischen Verhältnis 2:1:1 eingewogen und in Tantalfingertiegeln unter trockenem Argon bei Temperaturen oberhalb 1000 K zur Reaktion gebracht. Je nach Partikelgröße der Ausgangssubstanzen wurde das stets inhomogene Reaktionsgemenge ein- oder mehrmals unter Schutzgas homogenisiert und erneut getempert. Auf diese Weise konnten Proben erhalten werden, die neben dem gewünschten Reaktionsprodukt nur noch elementares Lithium enthielten, das mit *i*-C₃H₇OH/H₂O (LiYSi) bzw. mit Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) (LiYGe, LiGdGe) weggelöst wurde. Die nach diesem Verfahren röntgenrein erhaltenen Verbindungen fallen als hellgraue, gut kristalline Pulver an, die gegen Luft und Feuchtigkeit relativ unempfindlich sind, sich dagegen leicht mit Mineralsäuren zersetzen lassen.

Analysen und Dichten

Zur Analyse wurden die Proben mit Königswasser oder Salzsäure/H₂O₂ gelöst. Lithium und Germanium wurden atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt, Yttrium und Gadolinium wurden komplexometrisch gegen Eriochromschwarz T titriert. Zur Bestimmung des Siliziumgehalts wurden die Präparate mit Na₂O₂ aufgeschlossen; Kieselsäure wurde nach der Gelatinemethode ausgefällt, zu SiO₂ verglüht und mit Flußsäure abgeraucht. Tab. I zeigt neben den Darstellungsbedingungen die Analysenwerte.

Tab. I. Darstellung und Analysenwerte.

Verbindung	LiYSi	LiYGe	LiGdGe
Einwaage	Li ₂ YSi	Li ₂ YGe	Li ₂ GdGe
Solvolysebedingungen	C ₃ H ₇ OH/H ₂ O 8 h	HMPT 8 h	HMPT 12 h
Analysenergebnisse			
Li	ber. (Gew.-%) 5,60 gef. „ 5,4	4,12 3,9	2,93 2,89
M	ber. „ 71,74 gef. „ 72,3	52,78 51,9	66,41 67,1
X	ber. „ 22,66 gef. „ 22,0	43,10 44,2	30,66 29,9

Eine Phasenbreite, die über die Fehlergrenze der Analysen hinausgeht, konnte nicht festgestellt werden. Die Dichten wurden nach der pyknometrischen Methode mit absolutem Oktan oder HMPT als Sperrflüssigkeit bestimmt. Die Werte werden bei den Kristallstrukturen (Tab. II) aufgeführt.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-U. Schuster.

Tab. II. Kristallographische Daten der Verbindungen LiMX.

	LiYSi	LiYGe	LiGdGe
<i>a</i> [pm]	702,3	706,5	713,5
<i>c</i> [pm]	421,2	423,3	428,5
<i>c/a</i>	0,600	0,599	0,600
Vol. d. EZ [pm ³]	1,799 · 10 ⁸	1,830 · 10 ⁸	1,889 · 10 ⁸
<i>Z</i>	3	3	3
<i>D</i> _{pyk} [gcm ⁻³]	3,51	4,56	6,17
<i>D</i> _{rö} [gcm ⁻³]	3,43	4,58	6,23
Raumgruppe	P $\bar{6}2m$	P $\bar{6}2m$	P $\bar{6}2m$
Atomparameter			
3 Li in 3g (<i>x</i> , 0, 1/2)	<i>x</i> = 0,229 U = 0,0127	<i>x</i> = 0,216 U = 0,0127	<i>x</i> = 0,225 U = 0,02
3 M in 3f (<i>x</i> , 0, 0)	<i>x</i> = 0,575 U = 0,0135	<i>x</i> = 0,576 U = 0,0146	<i>x</i> = 0,578 U = 0,007
1 X in 1a (0, 0, 0)	U = 0,0126	U = 0,0133	U = 0,0083
2 X in 2d (1/3, 2/3, 1/2)	U = 0,0102	U = 0,0118	U = 0,0060
<i>R</i> -Wert	0,061	0,073	0,140
Zahl der symmetrie- unabhängigen Reflexe	241	273	401

Röntgenographische Untersuchungen

Zur ungefähren Bestimmung der Gitterkonstanten und zur Ermittlung des Diffraction Symbols wurden Drehkristall-, Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen angefertigt. Mit den hieraus ermittelten Parametern konnten Pulveraufnahmen nach Guinier (Si als Eichsubstanz) bzw. Straumanis vollständig indiziert werden.

Zur Strukturbestimmung wurden Einkristalle mit einem halbautomatischen Diffraktometer Stadi 2 der Fa. Stoe, Darmstadt, bzw. einem Vierkreis-Diffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius, vermessenen. Die Datenaufbereitung wurde mit Hilfe eines in unserem Institut entwickelten Programmsystems DATAUF durchgeführt, die Strukturrechnungen und Parameterverfeinerungen erfolgten im X-ray-System (Version 1972). Die kristallogra-

phischen Daten der untersuchten Verbindungen sind in Tab. II zusammengestellt.

Beschreibung der Struktur

Bei den hier untersuchten Vertretern des C22 (Fe₂P-Typ)-Gitters besetzen die Li- und M-Atome geordnet je eine der dreizähligen Punktlagen so, daß Li von vier X-Atomen und M von fünf X-Atomen umgeben ist. Damit ergibt sich eine Anordnung, bei der jedes Metalloidatom neun Metallnachbarn hat; X(1) befindet sich im Zentrum eines aus sechs M-Atomen gebildeten trigonalen Prismas, über dessen Rechteckflächen drei Lithiumatome liegen, bei X(2) sind M und Li vertauscht (vgl. Abb. 1).

Auffallend ist, daß der Abstand der M-Atome wie der der Eisenatome in der Modells substanz genau dem Doppelten der metallischen Radien entspricht, der Li-Li-Abstand aber um ca. 20% kleiner ist als im Elementgitter.

Die Frage, ob vorwiegend geometrische oder elektronische Effekte die Struktur der hier beschriebenen, formal elektrovalenten Verbindungen bestimmen, soll im Zusammenhang mit den Bindungsverhältnissen in weiteren ternären Phasen des Lithiums mit Sc, Y oder Seltenen Erden diskutiert werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten.