Struktur- und Phasenübergangsuntersuchungen an β -Li₂ZnGe

Structure and Phase Transition Investigations on β -Li₂ZnGe

Hans-Otto Cullmann, Heinz-Walter Hinterkeuser und Hans-Uwe Schuster*

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

Z. Naturforsch. **36b**, 917–921 (1981); eingegangen am 20. Mai 1981

Ternary Intermetallic Compounds, Crystal Structure, Phase Transition

The ternary compound β -Li₂ZnGe was prepared and its structure determined from powder and single crystal data. The compound crystallizes in a modified Na₃As type structure, space group $P\bar{3}m1-D_{3d}^5$. The cell parameters are: $a = 432.6$ pm, $c = 1647.0$ pm, $c/a = 3.83$.

A phase transition between α - and β -Li₂ZnGe was found and the reaction of the elements lithium, zinc and germanium to α -Li₂ZnGe was followed by differential thermal analysis. The temperatures and the enthalpies of transition and fusion were determined.

Vorbemerkung

Über die Verbindung Li₂ZnGe mit modifizierter kubischer Li₃Bi-Struktur wurde mehrfach berichtet [1, 2]. In der ZnGe-Teilstruktur (Zinkblende) besetzen die Lithiumatome die noch freie Hälfte der Tetraeder- und Oktaederlücken. Die Verbindung wurde durch Reaktion des Elementgemenges bei ca. 880 K und, nach Homogenisierung, durch Nacherhitzen auf 1020 bis 1080 K in argongeschützten Tantaltiegeln im Röhrenofen, in dem sie nach Abschalten der Stromzufuhr langsam abkühlte, röntgenrein erhalten. Die Abkühlgeschwindigkeit betrug im Temperaturbereich von 880 bis 480 K etwa 6–8 K/min. Für eingehendere physikalische Untersuchungen haben wir kürzlich größere Mengen Li₂ZnGe darzustellen versucht, wobei längere Temperzeiten der Präparate angewendet wurden. Bedingt durch die Temperung und geringe Abkühlgeschwindigkeiten der größeren Präparatemenen waren in den Pulveraufnahmen neben den Reflexen der kubischen Phase Li₂ZnGe „Fremdreflexe“ einer hexagonal kristallisierenden Phase vorhanden, die auf Isotypie mit der in einer Na₃As-Variante kristallisierenden Verbindung Li₂ZnSi [3, 4] hinwiesen.

Eingehende präparative und differential-thermoanalytische Untersuchungen ergaben, daß zwischen der kubischen und einer bisher nicht bekannten hexagonalen Modifikation eine Phasenumwandlung im festen Zustand stattfindet. Die nach Optimierung der Darstellungsbedingungen röntgenrein erhaltene

hexagonale Phase konnte durch Tempern oberhalb 950 K in die kubische umgewandelt werden.

Die kubische Verbindung ist demnach eine Hochtemperatur-Phase, die hexagonale die Tieftemperatur-Phase, im folgenden als α -Li₂ZnGe (HT-Phase) und β -Li₂ZnGe (TT-Phase) bezeichnet. Durch differential-thermoanalytische Untersuchungen war zu klären, ob es sich bei dieser Modifikationsänderung um eine reversible Umwandlung handelt und bei welcher Temperatur die Umwandlung erfolgt.

Darstellung und Eigenschaften von β -Li₂ZnGe

Die Synthese erfolgte aus den Elementen in dem der Formel entsprechenden Mengenverhältnis in Tantaltiegeln, die unter Argon in Quarzbomben eingeschmolzen wurden. Die Elemente wurden dabei in der Reihenfolge Lithium–Zink–Germanium mehrmals übereinander geschichtet. Nach sechsmaligem Erhitzen auf 670 K, wobei vorher jeweils im Argonhandschuhkasten homogenisiert wurde, entstand die fremdreflexfreie Phase β -Li₂ZnGe in Form eines blaugrauen, metallisch glänzenden, feinkristallinen Stoffes. Sie ist sehr instabil gegenüber Wasser und Luft. Mit verdünnten Säuren erfolgt in heftiger Reaktion sofortige und vollständige Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Germanium.

Strukturbestimmung von β -Li₂ZnGe

Die Gitterkonstanten wurden aus Straumanis-Aufnahmen bestimmt, die Aufnahmen ließen sich analog der hexagonalen Verbindung Li₂ZnSi indizieren. Für die Strukturbestimmung standen Einkristalle aus differentialthermoanalytischen Versuchen zur Verfügung, die auf einem automatischen

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

Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius (Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\vartheta \leq 40^\circ$) vermessen wurden. Die Strukturrechnungen wurden mit dem Programmsystem X-ray 72 [5] durchgeführt, wobei alle Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ berücksichtigt wurden. Als Startparameter wurden die Atomlagen von Li₂ZnSi herangezogen, wobei die Siliciumpunktlagen mit Germanium besetzt wurden. Tab. I gibt die Ergebnisse der Strukturrechnung wieder (N = Anzahl der beobachteten symmetrieunabhängigen Reflexe).

Tab. I. Kristallographische Daten von β -Li₂ZnGe.

Gitterkonstanten (pm)	$a = 432,6$ $c = 1647,0$ $c/a = 3,83$
D_{4R}^{25} (g/cm ³)	3,773
Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle	4
Raumgruppe	$P\bar{3}m1-D_{3d}^3$ (Nr. 164)
Lageparameter und Temperaturfaktoren	2 Zn1 in (c) 0; 0; 0,1355 $u = 0,011$ 2 Zn2 in (c) 0; 0; 0,3855 $u = 0,014$ 2 Ge1 in (d) 1/3; 2/3; 0,3758 $u = 0,0049$ 2 Ge2 in (d) 1/3; 2/3; 0,8752 $u = 0,0068$ 2 Li1 in (d) 1/3; 2/3; 0,0265 $u = 0,01$ 2 Li2 in (d) 1/3; 2/3; 0,2159 $u = 0,01$ 2 Li3 in (d) 1/3; 2/3; 0,5572 $u = 0,01$ 2 Li4 in (d) 1/3; 2/3; 0,7102 $u = 0,01$
N	249
R-Wert	0,064

Strukturbeschreibung von β -Li₂ZnGe

Abb. 1 zeigt die Struktur von β -Li₂ZnGe, die sich von der Na₃As-Struktur ableiten läßt. Verschiebt man die vier Zinkatome in (c) von $z = 0,1335$ nach $z = 0,1315$, translatiert die Zelle um $z = 0,25$ und halbiert die c -Achse der ursprünglichen Zelle, so erhält man, bis auf geringfügige Abweichungen der z -Parameter, die Struktur von Na₃As. In dieser Struktur bilden die Germaniumatome eine hexagonal dichte Anordnung, die Lithiumatome sind in deren Tetraederlücken angeordnet. Zwei Lithium-Schichten liegen jeweils zwischen den mit Germaniumatomen besetzten Ebenen, die Zinkatome besetzen die Zentren der Germanium-Dreiecke, aber etwas oberhalb und unterhalb der Dreiecksebene. Dies führt zu einer Überstruktur in c -Richtung. In Tab. II sind die Atomabstände für die Umgebung der einzelnen Atome zusammengefaßt.

Abb. 1. Elementarzelle der Verbindung β -Li₂ZnGe.Tab. II. Atomabstände in β -Li₂ZnGe [pm].

Zn 1	3 Li 2	284
	3 Ge 2	250
Zn 2	3 Ge 1	250
	3 Li 3	267
	3 Li 4	295
Ge 1	Li 2	263
	Li 3	299
	3 Li 3	273
	3 Li 4	287
Ge 2	Li 4	272
	Li 1	249
	3 Li 1	298
	3 Li 2	291
Li 2	3 Li 4	278
Li 3	Li 4	252

Differentialthermoanalytische Untersuchung

Die Untersuchungen wurden mit einer DTA-Anlage TA 1 der Firma Mettler Instrumente AG durchgeführt [6]. Für die Aufnahme der Proben wurden gasdicht verschraubbare Tiegel aus Molybdän verwendet. Zur genauen Bestimmung der Temperaturen und für quantitative Messungen wurden Eichmessungen mit hochreinen Metallen durchgeführt. Neben einer genauen Bestimmung von Umwandlungspunkten war auch die Berechnung der jeweiligen Enthalpieänderungen möglich. Für die Temperatur ergab sich aus Reihenmessungen im Bereich von 700 bis 1200 K ein maximaler Fehler von ± 4 K, während die Enthalpieänderungen bei guter Eichung und streng reproduzierbaren Versuchsbedingungen mit einem relativen Fehler von $\pm 5\%$ behaftet sind. Als Referenzsubstanz diente Aluminiumoxid; die Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten betrugen in allen Fällen 2 K/min.

Das Differentialthermogramm von α -Li₂ZnGe zeigte beim erstmaligen Aufheizen lediglich einen Schmelzpeak bei einer Temperatur von 1058 K. Beim Abkühlen fand außer der Kristallisation ein weiterer exothermer Vorgang bei 775 K statt, der sich im weiteren Verlauf beim cyclischen Abkühlen und Aufheizen als reversibel erwies. Nach der anschließenden röntgenographischen Untersuchung

des Reaktionsproduktes zeigte es sich, daß die β -Phase sich zum größten Teil in die β -Phase umgewandelt hatte, so daß dieser Peak bei 775 K der reversiblen Umwandlung

zugeordnet werden konnte.

Durch Herabsetzen der Abkühlgeschwindigkeit bis auf 0,5 K/min konnte die nahezu röntgenreine β -Phase von Li₂ZnGe mit einer ausgezeichneten Kristallinität aus α -Li₂ZnGe erzeugt werden. Die thermischen Daten der verschiedenen Umwandlungen sind in Tab. III zusammengefaßt.

Tab. III. Thermodynamische Daten von Li₂ZnGe.

	Temperatur [K]	Umwandlungsenthalpie [kJ/mol]
Schmelzen α -Li ₂ ZnGe	1058	39,9
Umwandlung α/β -Li ₂ ZnGe	775	4,5

Die Anwendung der mit Hilfe der präparativen DTA erhaltenen Kenntnisse auf die Darstellung der β -Phase bestätigte die Bedingungen für die Bildung. Ihre Reindarstellung gelang im DTA-Tiegel, wobei die Elemente in der Reihenfolge Li-Zn, Ge-Li übereinandergeschichtet wurden.

Abb. 2. DTA-Kurve der Bildung von α -Li₂ZnGe aus den Elementen.

Es wurden insgesamt 4 DTA-Effekte registriert (Abb. 2). Charakteristisch für die Reaktion ist der exotherme Vorgang 1 bei 456 K. Diese Temperatur entspricht dem Schmelzpunkt des Lithiums; sobald also das Lithium flüssig vorliegt, findet eine Reaktion statt, und zwar, wie durch weitere Untersuchungen festgestellt werden konnte, mit Germanium. Dabei entstehen Lithium-Germanium-Verbindungen mit einem hohen Lithiumanteil, wahrscheinlich Li₁₅Ge₄ [7] und/oder Li₂₂Ge₅ [8]. Eine eindeutige röntgenographische Identifikation war jedoch wegen der Vielzahl der Linien auf Debyeogrammen nicht möglich. Daneben liegt natürlich noch ein Teil des nicht umgesetzten Germaniums vor.

Dieser exotherme Vorgang war streng reproduzierbar, auch bei Ansätzen nur mit Lithium und Germanium, wobei nach vollständiger Reaktion als Endprodukte hauptsächlich Li₉Ge₄ [9] neben einem geringen Anteil weiterer Lithium-Germanium-Verbindungen nachgewiesen werden konnten. Die Reaktionsenthalpie betrug 38 kJ/Grammatom Lithium, unabhängig davon, ob während der Reaktion Zink vorlag oder nicht.

Der endotherme Vorgang 2 bei 676 K läßt sich dem Schmelzen des Zinks zuordnen. Der Schmelzpunkt ist offenbar durch Verunreinigung mit den gebildeten Lithium-Germanium-Verbindungen herabgesetzt.

Der sich anschließende exotherme Vorgang 3 führt zur Bildung der ternären Verbindung Li₂ZnGe, ist also als eine Reaktion von Zink mit den Lithium-Germanium-Verbindungen und dem noch nicht umgesetzten Germanium zu deuten. Diese Reaktion beginnt bei 690 K und endet bei 790 K, erstreckt sich also über ein Temperaturintervall von 100 K. Die Modifikationsänderung bei 775 K wird durch diesen Vorgang vollkommen überlagert. Während die Peakfläche dieses Vorgangs gut reproduzierbar war, schwankten Anfangs- und Endpunkt der Reaktion in einem weiten Bereich. Der Start der Reaktion lag bei verschiedenen Experimenten zwischen 690 K und 770 K, das Ende der Reaktion zwischen 790 K und 900 K. Lediglich das Temperaturintervall, über welches sich der Reaktionsvorgang erstreckte, blieb konstant bei etwa 100 K.

Der letzte auftretende DTA-Effekt 4 bei 1058 K ist auf das Schmelzen der Verbindung Li₂ZnGe zurückzuführen. Aus der Form des DTA-Effektes

kann man schließen, daß Li₂ZnGe bereits nach einmaligem Aufheizen in hoher Reinheit vorliegt.

Aus den Ergebnissen der präparativen DTA kann man folgende Schlußfolgerung ziehen: Arbeitet man zur Darstellung von Li₂ZnGe unterhalb einer Temperatur von 670 K, so entstehen zunächst Lithium-Germanium-Verbindungen, die im folgenden mit Zink und einem Restanteil von Germanium in einer Festkörperreaktion zu β -Li₂ZnGe reagieren. Da es sich um eine Festkörperreaktion bei relativ niedriger Temperatur handelt, sind sehr große Reaktionszeiten erforderlich. Die Umwandlungstemperatur zur Bildung von α -Li₂ZnGe wird hierbei nicht überschritten. Arbeitet man dagegen oberhalb 670 K, so schmilzt das Zink, der exotherme Vorgang 3 findet statt und die Umwandlungstemperatur wird überschritten. Man erhält also als Reaktionsprodukt α -Li₂ZnGe.

Diskussion

In Tab. IV sind die wichtigsten Unterschiede in den kristallographischen und physikalischen Eigenschaften von α - und β -Li₂ZnGe zusammengefaßt.

Tab. IV. Unterschiede in den kristallographischen und physikalischen Eigenschaften von α - und β -Li₂ZnGe.

	β -Li ₂ ZnGe	α -Li ₂ ZnGe
Struktur	hexagonal (Na ₃ As) Schichtstruktur	kubisch (Li ₃ Bi)
Gitterkonstanten	$a = 432,6$ pm $c = 1647,0$ pm	$a = 614,8$ pm
Zellvolumen	$2,676 \cdot 10^8$ (pm) ³	$2,315 \cdot 10^8$ (pm) ³
Dichte	3,77 g/cm ³	4,36 g/cm ³
Koordination von Zink und Germanium	3:3	4:4
Atomabstände (pm)	Zn-Ge 250	Zn-Ge 266
	Ge-Ge 481	Ge-Ge 433
	Li-Ge} siehe	Li 1-Ge 307
	Li-Zn} Tab. II	Li 2-Ge 266 Li 1-Zn 307 Li 2-Zn 266

α -Li₂ZnGe bildet eine kubisch dichte Kugelpackung, in welcher alle Oktaeder- und Tetraederlücken besetzt sind, während β -Li₂ZnGe in einer hexagonalen Schichtstruktur kristallisiert, die naturgemäß keine dichte Packung mehr darstellt. Hieraus resultiert eine Differenz in den Zellvolumina von etwa 15,5%, die sich auch in den unterschiedlichen Dichten widerspiegelt.

Als gravierender Unterschied ist die Änderung der Koordinationszahlen hervorzuheben. In der kubischen Struktur sind die Zink- bzw. Germaniumatome jeweils vierfach von der anderen Atomart koordiniert. In der hexagonalen Struktur sinkt diese Koordinationszahl auf 3. Auch in den Atomabständen sind beträchtliche Unterschiede festzustellen.

Zusammenfassend kann man also aussagen, daß die Anordnung der nächsten Nachbarn bei der Umwandlung vollständig zerstört und eine neue An-

ordnung mit einer anderen Koordination aufgebaut wird. Dabei ist eine beträchtliche Energieschwelle zu überschreiten. Die Umwandlung ist also kinetisch gehemmt und wird langsam erfolgen. Dies konnte durch die DTA-Untersuchungen qualitativ bestätigt werden.

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

-
- [1] H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **370**, 149 (1969).
[2] H.-U. Schuster, *Naturwissenschaften* **53**, 361 (1966).
[3] H.-U. Schuster und H. Schönemann, *Z. Naturforsch.* **24b**, 1188 (1969).
[4] H. Schönemann, H. Jakobs und H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **382**, 40 (1971).
[5] J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson und S. B. Hall, Report TR-192, Univ. of Maryland, Maryland 1972.
[6] H. G. Wiedemann, *Chem. Ing. Techn.* **36**, 1105 (1964).
[7] Q. Johnson, G. S. Smith und D. Wood, *Acta Crystallogr.* **18**, 131 (1965).
[8] E. I. Gladyshevskii, G. I. Oleksiw und P. I. Kripyakerich, *Kristallografiya* **9**, 338 (1964).
[9] V. Hopf, H. Schäfer und A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **25b**, 653 (1970).