

NOTIZEN

Darstellung und Kristallstruktur des Sr₂SiPreparation and Crystal Structure of Sr₂Si

AXEL WIDERA, BRIGITTE EISENMANN
und HERBERT SCHÄFER

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

(Z. Naturforsch. **31b**, 520-521 [1976];
eingegangen am 24. November 1975)

Intermetallic Compounds, Crystal Structure

Single crystals of Sr₂Si have been prepared.
From a complete X-ray structure determination follows the *anti*-PbCl₂ structure type.

Die Existenz von Sr₂Si war in Analogie zu der entsprechenden Calciumverbindung bereits früher^{1, 2} vermutet worden, konnte aber durch das Schmelzpunktsdiagramm, das von OBINATA *et al.*³ erarbeitet worden war, nicht bestätigt werden. Die entsprechende Germaniumverbindung Sr₂Ge hingegen konnte von R. L. SHARKEY⁴ im Zustandsdiagramm aufgefunden werden. Es zeigte sich dabei allerdings, daß diese Verbindung erst unterhalb der Solidustemperatur einer Schmelze dieser Zusammensetzung stabil ist. Darauf aufbauend konnten wir vor kurzem durch entsprechend gewählte Darstellungsbedingungen das Sr₂Ge in einkristalliner Form darstellen⁵. Unter analog gewählten Bedingungen gelang es nun auch die Verbindung Sr₂Si in einkristalliner Form zu isolieren.

Darstellung

Nach dem Schmelzpunktsdiagramm von OBINATA liegt zwischen der Verbindung SrSi und Sr bei einem Sr-Gehalt von ~96 Gew. % ein Eutektikum, das bei ca. 700 °C schmilzt, wobei der Bereich zwischen SrSi und dem Eutektikum nur durch zwei Stützpunkte charakterisiert ist. Es wurden daher analoge Verhältnisse wie im Sr-Ge-System, in dem sich das Sr₂Ge aus Schmelzen der Zusammensetzung ~Sr₇Ge in einkristalliner Form abscheidet, vorausgesetzt und Ansätze mit Atomverhältnissen Sr:Si zwischen 7:1 und 6:1 auf 850 °C erhitzt und die geschmolzenen Proben langsam abgekühlt. Aus lunkerförmigen

Einschlüssen konnten leistenförmige Kristalle gebrochen werden, deren Zusammensetzung durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse zu Sr₂Si gesichert wurde. Die Verbindung ist an feuchter Luft sehr empfindlich, sie wurde daher unter trockenem Paraffinöl gehandhabt.

Tab. I. Die kristallographischen Daten des Sr₂Si
(in Klammern Standardabweichungen)
(Der Temperaturfaktor ist gegeben durch
 $\exp(-8\pi^2 U \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2)$).

Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	Pnma-D _{2h} ¹⁶
Achsen [Å ³] ± 0,02	a = 8,11 b = 5,15 c = 9,54
Volumen [Å ³] der EZ	V = 398,5
Zahl der Formeleinheiten	z = 4
röntgenographische Dichte (g/cm ³)	$\rho_{\text{rö}}$ = 3,39
Atomparameter:	
	x y z U
Sr(I) auf 4c	0,6529(6) 0,2500 0,0769(5) 0,015(1)
Sr(II) auf 4c	0,5192(6) 0,2500 0,6748(5) 0,017(1)
Si auf 4c	0,2539(16) 0,2500 0,1028(14) 0,012(3)
R-Wert:	0,094

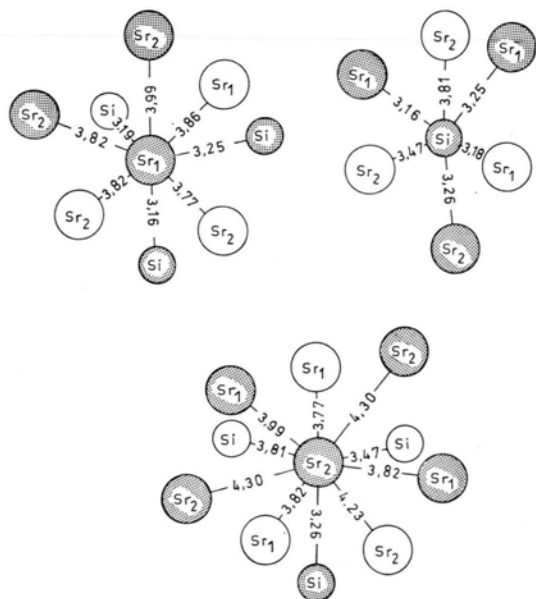


Abb. 1. Koordinationspolyeder und Atomabstände in der Verbindung Sr₂Si (gepunktete bzw. nichtgepunktete Atome befinden sich jeweils in der gleichen Ebene bei *y* bzw. *y* + 1/2).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. HERBERT SCHÄFER, E.-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Abt. Anorg. Chemie II, D-6100 Darmstadt, Hochschulstraße 4.

Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurde ein leistenförmiger Einkristall in ein Markröhrchen eingeschmolzen und Weißberg-Aufnahmen (CuK α) angefertigt. Danach kristallisiert das Sr₂Si im orthorhombischen Kristallsystem. Die aus mit Silicium geeichten Weissenbergaufnahmen entnommenen Elementarzellkonstanten, die beobachteten Symmetrien sowie der Intensitätsverlauf der Reflexe wiesen auf Isotypie des Sr₂Si zu dem entsprechenden Germanid⁵ hin (Tab. I). Zur genauen Strukturbestimmung wurde daher von den Atomparametern des Sr₂Ge ausgegangen. Die Verfeinerung der Parameter über least-squares-Cyclen auf der Basis visuell abgeschätzter Intensitäten von 214 symmetrieunabhängigen Reflexen führte inclusive der isotropen Temperaturkorrektur zu einem *R*-Wert von 9,4%. Die erhaltenen Daten sind in der Tab. I zusammengefaßt.

Die Koordinationspolyeder um die verschiedenen Atome entsprechen denen in den anderen bekannten binären und ternären Zintl-Phasen mit *anti*-PbCl₂-

Struktur⁵⁻⁷. Die Sr(II)-Atome sind von 10 gleichnamigen Nachbarn im Abstand von 3,77 Å bis 4,30 Å umgeben. Außerdem werden noch 5 Si-Atome im Abstand von 3,26 Å bis 3,81 Å beobachtet. Das Koordinationspolyeder ist in der Abb. 1 mit den Atomabständen dargestellt. Die Sr(I)-Atome besitzen demgegenüber nur die Koordinationszahl 12. Neben 8 gleichnamigen Nachbarn im Abstand von 3,77 Å bis 3,99 Å werden 4 Siliciumatome im Abstand von 3,16 Å bis 3,25 Å beobachtet (Abb. 1). Die Siliciumatome haben 9 nächste Sr-Nachbarn im Abstand von 3,16 Å bis 3,81 Å. Von diesen bilden 6 Sr-Atome ein verzerrtes trigonales Prisma aus, über dessen Seitenflächen jeweils ein weiteres Sr-Atom angeordnet ist (Abb. 1).

Diese Strukturbestimmung zeigt erneut die große Variabilität des Anti-PbCl₂-Typs, in dem durch geringe Änderungen der Atomparameter und der Achsverhältnisse die Koordinationen an die Größe der jeweils beteiligten Atome angepaßt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹ V. A. RUSSELL u. P. H. KLEIN, *Adv. Energy Conversion* **1**, 147 [1961].

² G. ROCKTÄSCHEL u. A. WEISS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **316**, 231 [1962].

³ I. OBINATA, Y. TAKEUCHI, K. KURIHARA u. M. WATANABE, *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **28**, 568 [1964], auch *Metall* **19**, 21 [1965].

⁴ R. L. SHARKEY, *J. Less Common Metals* **20**, 113 [1970].

⁵ B. EISENMANN, H. SCHÄFER u. K. H. TURBAN, *Z. Naturforsch.* **30b**, 677 [1975].

⁶ B. EISENMANN, H. SCHÄFER u. A. WEISS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **391**, 241 [1972].

⁷ K. H. TURBAN u. H. SCHÄFER, *Z. Naturforsch.* **28b**, 220 [1973].