

Neutronenbeugungsuntersuchungen an den Phasen LiAlSi und LiAlGe

Investigations on Neutron Diffraction of the
Phases LiAlSi and LiAlGe

HANS-UWE SCHUSTER,
HEINZ-WALTER HINTERKEUSER,
WOLFGANG SCHÄFER und GEORG WILL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln
und Mineralogisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **31b**, 1540–1541 [1976]; eingegangen am 30. Juli 1976)

Ternary Lithium Compounds, Neutron Diffraction,
Crystal Data

By neutron diffraction we found a decision on the distribution of the Al–Si(Ge)-atoms and the location of the lithium-atoms in the structures of the compounds LiAlSi and LiAlGe.

NOWOTNY und HOLUB¹ beschrieben die Phasen LiAlSi und LiAlGe und kamen aufgrund röntgenographischer Pulveruntersuchungen zu der Auffassung, daß beide Phasen in der Raumgruppe Nr. 225 (Fm3m) kristallisieren mit dem Silizium (bzw. Germanium) in der 4-zähligen Punktlage und den Lithium- und Aluminiumatomen, statistisch verteilt, in der 8-zähligen Punktlage. Da aufgrund von Pulveruntersuchungen eine Entscheidung zwischen den Raumgruppen Nr. 225 (Fm3m) und Nr. 216 (F43m) nicht möglich ist, schlossen NOWOTNY und HOLUB nicht aus, daß – bei geordneter Verteilung des Siliziums (bzw. Germaniums) und Aluminiums auf zwei 4-zählige Punktlagen der Raumgruppe Nr. 216 – die Lithiumatome in die Tetraeder – oder die Oktaederlücken des in der Zinkblendstruktur kristallisierenden Al–Si-Teilgitters eingebaut sind.

Erste Hinweise darauf, daß die Lithiumatome oder die Metallatome insgesamt in diesen ternären Phasen nicht statistisch verteilt sind, fanden wir durch die Strukturbestimmungen an den Phasen LiGaGe² und LiZnSb³, in welchen die schweren Atome ein Wurtzitgerüst bilden, die Lithiumatome aber die Oktaederlücken besetzen. Ob dies auch für die vergleichbaren Phasen LiAlSi mit kubischer Symmetrie zutrifft, konnte aufgrund der fast gleichen Streubeiträge des Aluminiums und Siliziums und des schwach streuenden Lithiums nur durch Neutronenbeugungsuntersuchungen geklärt werden. Neben erneuten röntgenographischen Untersuchungen an den Verbindungen LiAlSi und LiAlGe – vom LiAlSi wurden auch Einkristallaufnahmen angefertigt – wurden daher Neutronenbeugungsexperimente an den Pulvern der Phasen durchgeführt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-U. SCHUSTER, Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstr. 6, D-5000 Köln 41.

Die Darstellung des LiAlSi erfolgte meist aus Gemengen der Elemente in den der 1 : 1 : 1-Stöchiometrie entsprechenden Einwaagen; sie wurden in Fingertiegeln aus Tantal unter Argon zunächst 30 min in einem auf 1000 °C befindlichen Röhrenofen zusammengesmolzen und anschließend bis zu 72 Stunden lang bei 700 °C nachgetempert. Die Darstellung des LiAlGe unterschied sich von der des LiAlSi nur in der Schmelzzeit (15 Minuten) und in den Temperaturbedingungen (24 Stunden, 600 °C). Nach langsamem Abkühlen wurden die metallisch blaugrauen und sehr spröden Proben aus dem Tiegel gebohrt.

Anhand von Pulveraufnahmen wurde in allen LiAlSi-Präparaten ein geringer Gehalt an nicht umgesetztem Aluminium festgestellt; durch wiederholtes Zerreiben und Nachtempern der Proben konnte zwar ein Al-freies LiAlSi erhalten werden, die Debyeogramme nachbehandelter Proben enthielten dann jedoch schwache Reflexe der Phasen Al₃Ta oder TaSi₂. Versuche der Präparation in anderem Tiegelmateriale (Eisen, Korund) führten zu noch unreineren Präparaten, fremdreflexfreies LiAlSi konnte schließlich durch wiederholtes Nachtempern in jeweils neuen Tantaltiegeln dargestellt werden.

Zur Analyse wurde in einer Nickelschale mit einem NaOH/H₂O₂-Gemisch gelöst, nach dem Verkochen des H₂O₂ wurden das Lithium flammphotometrisch, das Aluminium als 8-Oxychinolat gravimetrisch bestimmt. Das Silizium wurde als SiO₂ abgetrennt und ausgewogen, der Germaniumgehalt wurde gegen eine Standardlösung gleicher Salzgehalte atomabsorptionsspektrometrisch ermittelt.

Analysenergebnisse in Gew.-%:

LiAlSi	Ber.	Li 11,20	Al 43,53	Si 45,27,
	Gef.	Li 11,3	Al 43,4	Si 45,1.
LiAlGe	Ber.	Li 6,52	Al 25,33	Ge 68,15,
	Gef.	Li 6,6	Al 25,2	Ge 68,3.

Die Gitterkonstanten der Phasen wurden an GUINIER-Aufnahmen bestimmt, die Dichtemessungen erfolgten pyknometrisch mit Brombenzol als Sperrflüssigkeit.

Röntgendaten und Dichten der Phasen LiAlSi und LiAlGe:

LiAlSi	a_0	= 5,93 ₀ Å,
	D_4^{25}	= 1,95,
	$D_{r6.}$	= 1,97 g · cm ⁻³ ; Z = 3,96.
LiAlGe	a_0	= 5,98 ₉ Å,
	D_4^{25}	= 3,27,
	$D_{r6.}$	= 3,29 g · cm ⁻³ ; Z = 3,97.

Für die Neutronenbeugungsmessungen befanden sich die Kristallpulver der Phasen in rotierenden Aluminiumhülsen von 14 mm Durchmesser und 30 mm Höhe, die Messungen erfolgten bei 300 K mit einer Neutronenwellenlänge von 1,203 Å am Diffraktometer des Forschungsreaktors DIDO der KFA Jülich.

Der Vergleich für die möglichen Raumgruppen Nr. 216, Nr. 225 und Nr. 227 in 20 Besetzungsmodellen berechneten Neutronenbeugungsintensitäten mit den gemessenen Intensitäten ergaben in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ (Nr. 216) für die Phasen $LiAlSi$ und $LiAlGe$ die beste Übereinstimmung. Sie bestätigten die durch frühere Untersuchungen^{2,3} vermutete Lage des Lithiums in den Oktaederlücken eines $AlSi$ - bzw. $AlGe$ -Gerüsts mit Zinkblendestruktur.

Atomverteilung in den Phasen $LiAlSi$ und $LiAlGe$:

RG Nr. 216 — $F\bar{4}3m$

4 Li in (4b) 1/2 1/2 1/2

4 Al in (4a) 0 0 0
4 Si (bzw. Ge) in (4c) 1/4 1/4 1/4

Für das $LiAlSi$ ergab sich ein R_F -Wert von 0,073, für das $LiAlGe$ der R_F -Wert 0,068, bezogen auf $\sum_j F^2$.

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

¹ H. NOWOTNY u. F. HOLUB, *Mh. Chem.* **91**, 877 [1960].

² W. BOCKELMANN u. H.-U. SCHUSTER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410**, 241 [1974].

³ G. SCHROEDER u. H.-U. SCHUSTER, *Z. Naturforsch.* **30b**, 978 [1975].