

# **Li<sub>2</sub>ZnI<sub>4</sub>, das erste Iodid mit Olivinstruktur**

Li<sub>2</sub>ZnI<sub>4</sub>, the First Olivine Type Iodide

Heinz Dieter Lutz\* und Arno Pfitzner

Anorganische Chemie I, Universität Siegen, Postfach 101240, D-5900 Siegen, FRG

Z. Naturforsch. **44b**, 1047–1049 (1989); eingegangen am 17. März 1989

Lithium Zinc Iodide, Olivine Type, Ionic Conductivity, X-Ray, Raman Spectra

In the system LiI–ZnI<sub>2</sub>, the hitherto unknown peritectically melting Li<sub>2</sub>ZnI<sub>4</sub> has been established. It crystallizes in the olivine structure ( $a = 1480.3(9)$ ,  $b = 856.0(2)$ , and  $c = 701.2(1)$  pm) and exhibits high ionic conductivity. Thermoanalytical and Raman spectroscopic data are included.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über ternäre Halogenide mit schneller Lithiumionenleitung fanden wir, daß die Leitfähigkeit in inversen Chloridspinnellen des Typs Li<sub>2</sub>M<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub> überwiegend von den tetraedrisch koordinierten Lithiumionen getragen wird [1]. Wir suchten daher nach analogen Verbindungen des Typs Li<sub>2</sub>M<sup>II</sup>I<sub>4</sub> in der Annahme, daß in diesen Verbindungen, sofern sie existieren, Lithium ausschließlich tetraedrisch koordiniert ist. Phasenanalytische Untersuchungen an Systemen des Typs LiI–M<sup>II</sup>I<sub>2</sub> wurden unseres Wissens bisher nur an den Systemen LiI–MgI<sub>2</sub> [2], LiI–MnI<sub>2</sub> [3] und LiI–CdI<sub>2</sub>–HgI<sub>2</sub> [4] durchgeführt, in denen jedoch keine ternären Verbindungen gebildet werden. Im System LiI–ZnI<sub>2</sub> fanden wir dagegen eine Verbindung der Zusammensetzung Li<sub>2</sub>ZnI<sub>4</sub>, über die in dieser Arbeit berichtet werden soll.

## **Experimentelles**

### *Präparative Untersuchungen*

Li<sub>2</sub>ZnI<sub>4</sub> wurde durch Zusammenschmelzen der binären Iodide bei 480 °C in einer evakuierten Duranglas-Ampulle und mehrwöchiges Tempern bei 200 °C erhalten. Das als Ausgangssubstanz verwendete sehr hygroskopische LiI wurde durch Entwässern des Hydrats (LiI·aq, Fa. Fluka) mit 2,2-Dimethoxypropan und Zersetzung des entstandenen LiI-Methanol-Addukts im Ölpumpenvakuum (1 Pa) bei 300 °C dargestellt. ZnI<sub>2</sub> wurde durch Ausheizen des käuflichen Produkts (ZnI<sub>2</sub>, Fa. Merck) bei 200 °C im Vakuum (1 Pa) erhalten.

### *Röntgenographische, ramanspektroskopische und thermoanalytische Untersuchungen*

Die röntgenographische Charakterisierung des Li<sub>2</sub>ZnI<sub>4</sub> erfolgte mit Guinier-Pulveraufnahmen (Huber Guinier System 600, CuK $\alpha_1$ -Strahlung,  $\alpha$ -Quarz als innerer Standard,  $a = 491,36$  und  $c = 540,45$  pm) sowie mittels Röntgenheizaufnahmen (Guinier-Simon-Heizkamera FR 553 der Fa. Enraf-Nonius). Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe des Indizierungsprogramms „ITO“ [5] ermittelt und nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate „LSUCR“ [6] verfeinert. Die Reflexintensitäten wurden mit Hilfe eines Pulverdiffraktometers (Huber Guinier 641) ermittelt sowie mit dem Programm „Lazy Pulverix“ [7] berechnet. Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte mit dem Vielkanal-Ramanspektrographen Dilor Omars 89 in 90°-Meßanordnung (Argon-Ionenlaser 514,5 nm, spektrale Spaltbreite < 3 cm<sup>-1</sup>). Die Integrationszeit betrug 1 s bei 200 Akkumulationen. Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden mit dem Differential-Scanning-Kalorimeter DSC 7 der Fa. Perkin-Elmer durchgeführt (Aluminiumtiegel). Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 20 °C min<sup>-1</sup>. Zur Auswertung wurden die Onset-Temperaturen herangezogen.

### *Leitfähigkeitsmessungen*

Die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit des Li<sub>2</sub>ZnI<sub>4</sub> erfolgte nach dem Verfahren der Impedanzspektroskopie mit Hilfe eines Hewlett-Packard 4192A LF Impedanz-Analysators. Einzelheiten der Meßanordnung und Ermittlung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit aus den Y\*- bzw. Z\*-Diagrammen finden sich in [8].

## **Ergebnisse**

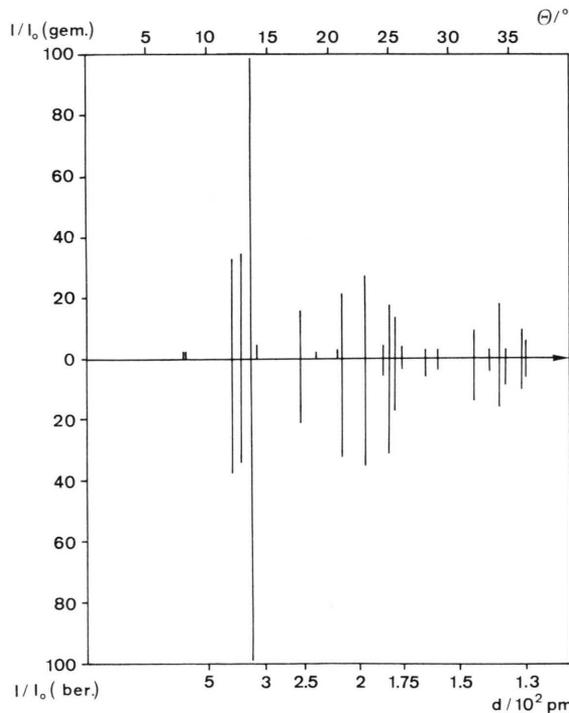
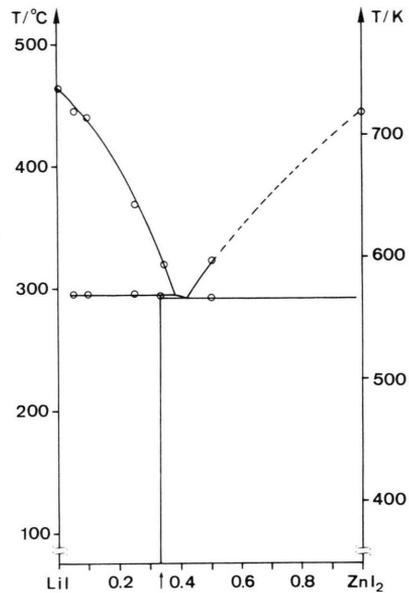
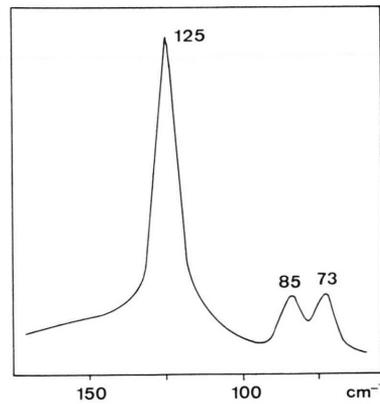
Li<sub>2</sub>ZnI<sub>4</sub> kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten  $a = 1480,3(9)$ ,  $b = 856,0(2)$  und  $c = 701,2(1)$  pm. Mit  $Z = 4$  ergibt sich eine Dichte von

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. Lutz.

Tab. I. Leitfähigkeit  $\sigma$  [ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ] des  $\text{Li}_2\text{ZnI}_4$  im Vergleich zu  $\text{LiI}$  und  $\text{Li}_2\text{CdCl}_4$  [8].

	$\text{Li}_2\text{ZnI}_4$	$\text{LiI}$	$\text{Li}_2\text{CdCl}_4$ [8]
100 °C	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
150 °C	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	–
200 °C	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$
250 °C	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	–

$4,386 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Die Intensitäten der Röntgenreflexe (s. Abb. 1) entsprechen einer hexagonal dichtesten Packung der Iodidionen. Die Röntgenheizaufnahmen geben keinen Hinweis auf eine Phasenumwandlung. Nach thermoanalytischen Untersuchungen schmilzt  $\text{Li}_2\text{ZnI}_4$  peritektisch bei 295 °C. Abb. 2 zeigt einen Vorschlag für das Phasendiagramm  $\text{LiI}-\text{ZnI}_2$ . Die Phasenbreite des  $\text{Li}_2\text{ZnI}_4$  ist klein. Das Ramanpektrum des  $\text{Li}_2\text{ZnI}_4$  (s. Abb. 3) ergibt eindeutig, daß Zink tetraedrisch koordiniert ist. Die Pulsationschwingung der  $\text{ZnI}_4^{2-}$ -Baueinheit bei  $125 \text{ cm}^{-1}$  korreliert sehr gut mit der von  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  mit  $127 \text{ cm}^{-1}$  [9]. Die Ionenleitfähigkeit des  $\text{Li}_2\text{ZnI}_4$  ist etwa eine Grö-

Abb. 1. Gemessene und für eine hexagonale Dichtestpackung der Iodidionen mit Zink in den Tetraederlücken berechnete Intensitäten der Röntgenreflexe des  $\text{Li}_2\text{ZnI}_4$ .Abb. 2. Phasendiagramm des Systems  $\text{LiI}-\text{ZnI}_2$ .Abb. 3. Ramanspektrum des  $\text{Li}_2\text{ZnI}_4$ .

Benordnung größer als die des  $\text{LiI}$  (s. Tab. I), jedoch etwa eine Größenordnung kleiner als die der schnellen Lithiumionenleiter des Typs  $\text{Li}_2\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_4$  mit  $\text{M} = \text{Mg}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  und  $\text{Cd}$ .

### Diskussion

Aufgrund der vorstehend beschriebenen Ergebnisse konnte für  $\text{Li}_2\text{ZnI}_4$  entweder eine Wurtzit-Defektstruktur (z. B.  $\text{Ag}_2\text{ZnI}_4$ -Typ) mit tetraedrisch koordinierten Lithiumionen oder eine Olivinstruktur mit oktaedrisch koordiniertem Lithium angenommen

werden. Vor kurzem durchgeführte Neutronenbeugungsmessungen ergaben, daß  $\text{Li}_2\text{ZnI}_4$  im Olivintyp (Raumgruppe  $Pnma$ ,  $Z = 4$ ) kristallisiert [10]. In Anbetracht der ausschließlich oktaedrischen Koordination der Lithiumionen (s. [1]) ist die beobachtete Leitfähigkeit des  $\text{Li}_2\text{ZnI}_4$  (oP28) unerwartet groß. Eine noch größere Leitfähigkeit ist für Iodide mit tetraedrisch koordinierten Lithiumionen zu erwarten. Nach vorläufigen Ergebnissen existiert auch die bisher noch nicht beschriebene Verbindung  $\text{Li}_2\text{ZnBr}_4$ ,

in der ebenfalls eine hexagonal dichteste Packung der Anionen und tetraedrisch koordinierte Zinkionen (Pulsationsschwingung der  $\text{ZnBr}_4^{2-}$ -Baueinheit  $177 \text{ cm}^{-1}$ ) vorliegen. Ob  $\text{Li}_2\text{ZnBr}_4$  mit  $\text{Li}_2\text{ZnI}_4$  isotyp ist, steht noch nicht fest.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

- 
- [1] H. D. Lutz, P. Kuske und K. Wussow, *Solid State Ionics* **28–30**, 1282 (1988).
- [2] H. J. Seifert, B. Müller und E. Stötzel, *Rev. Chim. Min.* **17**, 147 (1980).
- [3] H. J. Seifert und K. H. Kischka, *Thermochim. Acta* **27**, 85 (1978).
- [4] V. V. Safonov, Yu. L. Reznik, *Zh. Neorg. Khim.* **25**, 3162 (1980); *Russ. J. Inorg. Chem.* **25**, 1734 (1980).
- [5] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 98 (1969).
- [6] LSUCR, Least Squares Unit Cell Refinement, Programmbibliothek für die Chemie, HRZ Köln.
- [7] LAZY PULVERIX, Programm zur Berechnung von Röntgen-Beugungsintensitäten von Pulvern, Programmbibliothek für die Chemie, HRZ Köln.
- [8] W. Schmidt und H. D. Lutz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88**, 720 (1984).
- [9] O. P. Lamba, M. B. Patel, S. Ram, Prem Chand und H. D. Bist, *Solid State Commun.* **50**, 321 (1984).
- [10] P. Kuske, A. Pfitzner und H. D. Lutz, in Vorbereitung.