

Neues über ternäre Interalkalimetalloxide und Alkalithallium(I)-oxide

News About Ternary Inter Alkaline Metal Oxides and Alkaline Thallium(I)oxides

Horst Sabrowsky*, Petra Mertens und Fritz Otto Dönhoff

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

Z. Naturforsch. **40b**, 122–123 (1985); eingegangen am 12. September 1984

Ternary Inter Alkaline Metal Oxides, Alkaline Thallium(I)oxides, X-Ray

Besides KNaO and RbNaO, KLiO is the third example of hitherto unknown and unexpected interalkaline metal oxides. The X-ray investigation of the orthorhombic KLiO ($Z=8$) shows a new structure with separated layers of $\frac{2}{\infty}$ [LiO]⁻ anions in which every lithium atom is co-ordinated by a triangle of three oxygens.

The compounds KTlO, RbTlO and CsTlO are already known. Now several new ternary alkaline oxides with monovalent thallium have been obtained. In the Na₂O–Tl₂O system the red compounds NaTlO and Na₃TlO₂ were found. Furthermore KTi₃O₂, RbTi₃O₂ and CsTi₃O₂ have been prepared. Their unit cells ($Z=3$) correlate to the unit cell of hexagonal Tl₂O ($Z=6$).

Ternäre Metalloxide mit einwertigen Hauptgruppenelementen sind nur wenig untersucht. Charakterisiert wurden bislang die Verbindungen KTlO, RbTlO und CsTlO [1] sowie die ersten Interalkalimetalloxide KNaO und RbNaO [2]. Bei weiteren Arbeiten an diesen Oxidssystemen mit nur einwertigen Kationen fanden wir KLiO, NaTlO, Na₃TlO₂, KTi₃O₂, RbTi₃O₂ und CsTi₃O₂, worüber im folgenden berichtet wird.

1) KLiO: Zur Darstellung wurden der Formel entsprechende äquimolare Gemenge von Li₂O/K₂O bei 773 K in Silbertiegeln, die unter Argon in Duranglasampullen eingeschmolzen waren, getempert. KLiO (farblos) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Cmca.

$a = 861,8(4)$ pm; $b = 640,3(2)$ pm; $c = 641,7(2)$ pm; $Z = 8$; $d_{r\bar{o}} = 2,327$ g/cm³; $d_{pyk} = 2,30$ g/cm³.

Punktlagen: $8 K^+$ in 8d mit $x = -0,1777(1)$; $y = 0$; $z = 0$. $8 O^{2-}$ in 8f mit $x = 0$; $y = 0,1692(3)$; $z = 0,6668(3)$. $8 Li^+$ in 8f mit $x = 0$; $y = 0,1260(6)$; $z = 0,3746(7)$.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Sabrowsky. 0340–5087/85/0100–0122/\$ 01.00/0

2) NaTlO: Einkristalle (rot) wurden durch Tempern von Na₂O/Tl₂O-Gemengen im Argonstrom in verschlossenen Silberbombschen erhalten. NaTlO kristallisiert in der Raumgruppe P6₃/m.

$a = 343,6(4)$ pm; $c = 1151(5)$ pm; $Z = 2$; $d_{r\bar{o}} = 6,86$ g/cm³; $d_{pyk} = 6,82$ g/cm³.

Punktlagen: $4/2 Tl^+$ in 4f mit $z = 0,122(7)$; $B = 0,968(2)$. $4/2 Na^+$ in 4f mit $z = 0,122(7)$; $B = 0,699(2)$. $2 O^{2-}$ in 2b mit $z = 0$; $B = 1,433(1)$.

3) Na₃TlO₂: Darstellung durch mehrtägiges Tempern von Gemengen 3 Na₂O/Tl₂O bei 800 K in verschlossenen Silberbombschen unter Argon. Na₃TlO₂ (rot) kristallisiert nach Guinier-Aufnahmen (CuK_{α1}) orthorhombisch.

$a = 673,1(4)$ pm; $b = 573,7(4)$ pm; $c = 3308(3)$ pm; $Z = 2$; $d_{r\bar{o}} = 4,89$ g/cm³; $d_{pyk} = 4,75$ g/cm³.

4) Die Verbindungen KTi₃O₂, RbTi₃O₂ und CsTi₃O₂ wurden im Bereich von 870–920 K durch Tempern den Formeln entsprechender Alkalimetalloxid/Tl₂O-Gemenge in Silberbombschen unter Argon in Form schwarzer, federförmiger Blättchen erhalten. Diese drei ternären Oxide kristallisieren hexagonal mit $Z = 3$ Formeleinheiten in der Elementarzelle.

KTi₃O₂: $a = 355,1$ pm; $c = 3768$ pm; $c/a = 10,61$; $d_{r\bar{o}} = 8,82$ g/cm³; $d_{pyk} = 8,16$ g/cm³.

RbTi₃O₂: $a = 358,6$ pm; $c = 3873$ pm; $c/a = 10,80$; $d_{r\bar{o}} = 8,43$ g/cm³; $d_{pyk} = 8,32$ g/cm³.

CsTi₃O₂: $a = 361,8$ pm; $c = 4093$ pm; $c/a = 11,31$; $d_{r\bar{o}} = 8,34$ g/cm³; $d_{pyk} = 8,39$ g/cm³.

Diskussion

Die Interalkalimetalloxide sind mit den ternären Thalliumoxiden der Alkalimetalle strukturell nicht verwandt. Die Struktur von KLiO zeichnet sich durch die hier erstmals beobachtete niedrige Koordinationszahl drei von Lithium gegenüber Sauerstoff aus. Es liegt eine Schichtenstruktur mit $\frac{2}{\infty}$ [LiO]⁻-Anionen vor, deren Netzwerk sich vom hexagonalen Bornitrid herleiten läßt.

Die NaTlO-Struktur weist verwandtschaftliche Beziehungen zum NiAs-Typ auf: Sauerstoff belegt die Nickelpositionen, Natrium und Thallium belegen in Form von Na–Tl-Hanteln nach [001] ausgerichtet die Arsenplätze.

Für KTi₃O₂, RbTi₃O₂ und CsTi₃O₂ ist die strukturelle Verwandtschaft zur Struktur von Tl₂O [3] (hexagonal, $a = 351,6$ pm; $c = 3784$ pm; $Z = 6$) offensichtlich.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sach- und Personalmitteln.



- [1] H. Sabrowsky, Z. Anorg. Allg. Chem. **438**, 213 (1978).
[2] H. Sabrowsky und U. Schröer, Z. Naturforsch. **37b**, 818 (1982).
[3] H. Sabrowsky, Z. Anorg. Allg. Chem. **381**, 266 (1971).