

Kristallstruktur von RbNaO

Crystal Structure of RbNaO

Horst Sabrowsky*, Petra Vogt-Mertens und Alfred Thimm

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
(Arbeitsgruppe Festkörperchemie),
Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstraße 150,
D-4630 Bochum 1

Z. Naturforsch. **40b**, 1761–1762 (1985);
eingegangen am 22. August 1985

Rubidium Sodium Oxide, Crystal Structure

The colourless compound RbNaO has been prepared as described earlier [1], but single crystals were not yet available at that time. Now its crystal structure was determined by X-ray diffraction techniques. The very hygroscopic RbNaO crystallizes in the tetragonal space group $P4/nmm$ ($Z=2$) with the cell parameters $a = 406.8(1)$, $c = 649.4(1)$ pm. The structure was solved from 1031 counter reflections (375 symmetry independent reflections) by using differential Fourier syntheses. Refining gives a least squares residue of 0.086.

The structure forms an *anti*-PbFCl-type geometry with *c*-centered squares of sodium interspersed by antiparallel ordered pairs of Rb–O.

Einleitung

RbNaO wurde als eines der ersten Interalkalimetall-oxide vor wenigen Jahren als farbloses Pulver dargestellt und entsprechende Guinier-Pulveraufnahmen tetragonal indiziert [1]. Jetzt konnten geeignete kristalline Proben erhalten werden, aus denen Kristalle zur Strukturanalyse ausgelesen wurden.

Durch die Einkristalluntersuchungen wird nun bestätigt, daß das RbNaO mit KNaO isotyp ist [1]. Beide Oxide kristallisieren tetragonal im *anti*-PbFCl-Gittertyp, wogegen das in der Raumgruppe *Cmca* kristallisierende KLiO eine völlig neue Struktur zeigt, die dem hexagonalen Bornitrid verwandt ist [2]. Auch die Interalkalimetallsulfide NaLiS, KLiS und RbLiS sind isotyp mit KNaO [3], während das orthorhombische KNaS isotyp mit PbCl₂ ist [4].

Experimentelles

Zur Darstellung von RbNaO-Einkristallen wurden äquimolare Mengen von Rb₂O und Na₂O in verschlossenen Korundtiegel, die unter Argon in Duran-Glasampullen eingeschmolzen waren, bei 750 K 7 d getempert. Bei der Präparation war ein schnelles Aufheizen des Reaktionsgemenges im

senkrecht stehenden Tiegel wichtig, wodurch die Probe zu einem Stab aus polykristallinem RbNaO sinterte, der sich zentrisch im Tiegel befand. Reaktionen mit der Tiegelwand wurden dadurch weitgehend ausgeschlossen. Die farblosen Kristalle sind durchscheinend und äußerst hygroskopisch. Die Reflexdaten der Pulveraufnahmen [1] sind identisch mit den Pulverdaten der zerriebenen kristallinen Proben. Für die Bestimmung der Reflexintensitäten fand ein stäbchenförmiger, relativ großer Kristall vom Format $0,15 \times 0,15 \times 0,3$ mm Verwendung, der unter Argon in eine Kapillare aus Lindemannglas eingeschmolzen war. Die Reflexintensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius, CAD-4) unter Verwendung von AgK_{α} -Strahlung vermessen. In einem Winkelbereich von 1 bis 20° wurden im ω - θ -Scan 1031 Reflexe erfaßt. Davon sind 375 Reflexe symmetrieunabhängig, von denen 125 als nicht beobachtet gewertet wurden ($F < 5\sigma(F)$).

Ergebnisse und Diskussion

Bestimmung der Kristallstruktur

RbNaO kristallisiert tetragonal mit $a = 406,8(1)$, $c = 649,4(1)$ pm, $c/a = 1,596$ und $Z=2$ Formel-einheiten RbNaO in der Elementarzelle ($d_{\text{pyk}} = 3,65 \text{ g/cm}^3$; $d_{\text{r0}} = 3,846 \text{ g/cm}^3$). Die Bildung aus den binären Oxiden ist mit einer Volumenkontraktion von $-13,96\%$ verbunden. Diese relativ große Volumenkontraktion, dies sei hier bereits angemerkt, hängt offensichtlich mit den gegenüber den binären Oxiden größeren Koordinationszahlen für Sauerstoff (C.N.=9) und Rubidium (C.N.=5) in RbNaO zusammen. Die einzige Auslöschungsbedingung ($hk0: h+k=2n$) weist auf die Raumgruppe $P4/nmm$ (Nr. 129) hin. Aus Differenzfouriersynthesen mit Rubidium in der Lage $2c$ mit $z=0,65$ ergeben sich die Lagen des Sauerstoffs und des Natriums, die daraufhin weiter verfeinert wurden. Die Rechnungen erfolgten auf einem CYBER-180-Rechner (CONTROL DATA CORP.) unter Verwendung des Programms SHELX 76 [5].

Rubidium und Sauerstoff belegen jeweils die zweizählige Punktlage $2c$, Natrium belegt die Punktlage $2a$.

Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu $R=0,0856$. Dieser relativ hohe Wert ist zurückzuführen auf die Größe des verwendeten nicht isometrischen Kristalls, der eine hohe Absorption aufweist, und dessen Absorptionskorrektur bei dem vorliegenden, sehr unregelmäßig geformten Kristall nur mit großen Unsicherheiten durchzuführen gewesen wäre.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Sabrowsky.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/85/1200–1761/S 01.00/0



Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren kann Interessenten von den Autoren zur Verfügung gestellt werden.

Beschreibung der Kristallstruktur von RbNaO und Diskussion

RbNaO kristallisiert im *anti*-PbFCl-Gittertyp, wobei Sauerstoff die Lagen von Pb^{2+} , Rubidium die von

Cl^- und Natrium die des F^- besetzt. Der Sauerstoff ist im RbNaO neunfach ($4+1+4$) von Kationen koordiniert: 4 Natrium in Form eines Quadrats ($d_{Na-O} = 239,5$ pm) und 4 Rubidium ($d_{Rb-O} = 306,6$ pm) bilden ein quadratisches Antiprisma um den Sauerstoff, ein weiteres Rubidium mit kürzerem Abstand Rb–O ($d_{Rb-O} = 290,5$ pm) liegt zentrisch oberhalb des Quadrats der Rubidiumteilchen. Natrium wird in Form eines längs [001] gestauchten Tetraeders von Sauerstoff koordiniert und bildet senkrecht zur *c*-Achse Schichten primitiver Stapelabfolge.

Die Beziehungen zwischen den ternären Interalkalimetallchalkogeniden und dem *anti*-PbFCl-Typ wurden schon früher [3] aufgezeigt. Hier sei aber hervorgehoben, daß im Gegensatz zur PbFCl-Struktur, bei der Pb^{2+} die Koordinationszahl $4+4+1$ aufweist, beim RbNaO der Sauerstoff wegen des fünften kürzeren Rb–O-Abstands die Koordinationszahl $4+1+4$ hat, was analog auch bei KNaO [1] bezüglich der K–O-Abstände der Fall ist.

Wie schon das KLiS, so kann auch das RbNaO gemäß der Einteilung der zum PbFCl isotypen Verbindungen von Flahaut [6] und Savelsberg und Schäfer [7] der Gruppe der salzartigen Verbindungen zugeordnet werden. Das Verhältnis $W1/W2$ der $NaO_{4/4}$ -Tetraederwinkel beträgt 1,09.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sach- und Personalmitteln. Herrn Prof. Dr. H. Jacobs und Herrn Dr. B. Harbrecht von der Universität Dortmund, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, danken wir herzlich für die Messung der Reflexintensitäten.

Tab. I. Zusammenfassung der Atomparameter. Die endgültige Fouriersynthese mit 250 symmetrieunabhängigen Reflexen (von 1031 gemessenen Reflexen) ergibt bei einem $R = 0,0856$ in der Raumgruppe $P4/nmm$ folgende Parameter:

| Atom | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | $U_{11}=U_{22}$ | U_{33} |
|-------|------------|------------|------------|-----------------|------------|
| Na 2a | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0108(10) | 0,0186(16) |
| Rb 2c | 0,0000 | 0,5000 | 0,6421(2) | 0,0194(4) | 0,0195(5) |
| O 2c | 0,0000 | 0,5000 | 0,1947(12) | 0,0102(14) | 0,0154(22) |

Tab. II. Wichtige Abstände und Winkel.

| Atom | Abstand [pm] | |
|-------|--------------|----|
| Na–O | 239,5(1) | 4× |
| Na–Na | 287,7(2) | 4× |
| Na–Rb | 308,9(1) | 4× |
| Rb–O | 306,6(2) | 4× |
| Rb–O | 290,5(1) | 1× |
| Rb–O | 358,9(3) | 1× |
| O–O | 383,1(2) | 4× |
| Rb–Rb | 341,8(1) | 4× |

Winkel $W1$ (O–Na–O), Winkelhalbierende parallel zur *c*-Achse: $116,3(5)^\circ$.

Winkel $W2$ (O–Na–O), Winkelhalbierende in Richtung [110]: $106,2(5)^\circ$.

- [1] H. Sabrowsky und U. Schröer, *Z. Naturforsch.* **37b**, 818 (1982).
 [2] H. Sabrowsky, P. Mertens und A. Thimm, *Z. Kristallogr.* **171**, 1 (1985).
 [3] H. Sabrowsky, A. Thimm und P. Mertens, *Z. Naturforsch.* **40b**, 733 (1985).

- [4] H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Vogt-Mertens und B. Harbrecht, in Vorbereitung.
 [5] G. M. Sheldrick, SHELX76, Program for Crystal Structure Determination Vers. 1.76 (1976).
 [6] J. Flahaut, *J. Solid State Chem.* **9**, 124 (1974).
 [7] G. Savelsberg und H. Schäfer, *J. Less Common Metals* **80**, 59 (1981).