

## Na<sub>4</sub>OI<sub>2</sub> – ein neuer Alkalimetallchalkogenidhalogenid-Typ

Na<sub>4</sub>OI<sub>2</sub> – a New Type of Alkali Metal Chalcogenide Halide

Horst Sabrowsky\*, Karin Hippler und Petra Vogt

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

Z. Naturforsch. **44b**, 373–374 (1989);  
eingegangen am 15. November 1988

Alkali Metal Chalcogenide Halides

The colourless compound Na<sub>4</sub>OI<sub>2</sub> has been prepared and characterized by X-ray diffraction techniques. Na<sub>4</sub>OI<sub>2</sub> crystallizes in a tetragonal body-centered lattice with  $a = 467.7(1)$  pm,  $c = 1602.0(3)$  pm ( $Z = 2$ ) and is isotypic to K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>.

### Einleitung

Bei der Suche nach Vertretern denkbarer neuer Verbindungsklassen konnten wir durch die Darstellung der im *anti*-Perowskit-Typ kristallisierenden Phasen Na<sub>3</sub>OCl und Na<sub>3</sub>OBr zeigen [1], daß auch Alkalimetallchalkogenidhalogenide existieren. Mit der Darstellung von Na<sub>4</sub>OI<sub>2</sub> beschränkt sich diese neue Verbindungsklasse nicht mehr nur auf den Formeltyp der o.g. Verbindungen. Offensichtlich läßt sich eine allgemeine chemische Systematik A<sub>x</sub>Chal<sub>y</sub>Hal<sub>z</sub> mit  $x = 2y + z$  (A = Alkalimetalle, Chal = Chalkogene, Hal = Halogene) aufstellen.

### Experimentelles

Bei unseren Experimenten gingen wir davon aus, daß in Analogie zu Na<sub>3</sub>OCl und Na<sub>3</sub>OBr auch Na<sub>3</sub>OI aufgrund des zu  $t = 0,94$  abgeschätzten Toleranzfaktors als Vertreter des *anti*-Perowskit-Typs kristallisieren sollte. Die gezielte Darstellung von Na<sub>3</sub>OI aus äquimolaren Gemengen Na<sub>2</sub>O + NaI gelang jedoch nicht. Guinierdiagramme der den unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen ausgesetzten Reaktionsgemenge wiesen im Vergleich zu den Ausgangskomponenten zwar neue Reflexe auf, größtenteils ließen sich diese aber tetragonal indizieren. Aus den resultierenden Gitterkonstanten und dem daraus errechneten Zellvolumen im Vergleich zu den Biltzschens Volumina denkbarer Formeln mußte man schließen, daß Na<sub>4</sub>OI<sub>2</sub> vorlag.

Zur Reindarstellung von Na<sub>4</sub>OI<sub>2</sub> wurden deshalb Gemenge aus Na<sub>2</sub>O und NaI im Molverhältnis 1:2 unter Schutzgas in verschleißbare Korund- und Silberbombschen eingewogen, in Quarzampullen eingeschmolzen und im Temperaturbereich von 773 bis 823 K mehrere Tage getempert. Man erhielt schließlich farblose, feinkristalline Proben, deren Guinierdiagramme sich nunmehr vollständig tetragonal indizieren ließen (Tab. I).

Tab. I. Tetragonale Indizierung und beobachtete Reflexintensitäten ( $I_o$ ) einer repräsentativen Guinieraufnahme ( $\lambda = 1,54051$  Å) von Na<sub>4</sub>OI<sub>2</sub> ( $a = 467,7$ ;  $c = 1602,0$  pm). Für die Intensitätsrechnung ( $I_c$ ) wurden in der Raumgruppe I4/mmm die Punktlagen folgendermaßen belegt: 2 O<sup>2-</sup> in 2a; 4 Na<sup>+</sup> in 4c; 4 Na<sup>+</sup> in 4e; 4 I<sup>-</sup> in 4e ( $z_{Na^+} = 0,155$ ;  $z_{I^-} = 0,357$ ).

| Nr. | <i>h k l</i> | $\sin^2 \theta_o \cdot 10^5$ | $\sin^2 \theta_c \cdot 10^5$ | $I_o$ | $I_c$  |
|-----|--------------|------------------------------|------------------------------|-------|--------|
| 1   | 0 0 2        | –                            | 926                          | –     | 0,6    |
| 2   | 1 0 1        | 2925                         | 2948                         | 400   | 541,1  |
| 3   | 0 0 4        | 3691                         | 3705                         | 300   | 322,8  |
| 4   | 1 0 3        | 4794                         | 4801                         | 1000  | 1000,0 |
| 5   | 1 1 0        | 5430                         | 5434                         | 850   | 790,6  |
| 6   | 1 1 2        | 6354                         | 6360                         | 250   | 189,8  |
| 7   | 0 0 6        | 8304                         | 8336                         | 350   | 221,1  |
| 8   | 1 0 5        | –                            | 8506                         | –     | 77,3   |
| 9   | 1 1 4        | 9125                         | 9139                         | 850   | 910,4  |
| 10  | 2 0 0        | 10855                        | 10867                        | 600   | 562,0  |
| 11  | 2 0 2        | –                            | 11794                        | –     | 0,4    |
| 12  | 1 1 6        | } 13741                      | 13770                        | 300   | 170,7  |
| 13  | 2 1 1        |                              | 13816                        |       | 148,9  |
| 14  | 1 0 7        |                              | 14056                        | 200   | 213,4  |
| 15  | 2 0 4        | 14557                        | 14572                        | 200   | 211,2  |
| 16  | 0 0 8        | –                            | 14820                        | –     | 66,7   |
| 17  | 2 1 3        | 15630                        | 15668                        | 350   | 375,9  |
| 18  | 2 0 6        | 19208                        | 19204                        | 300   | 258,0  |
| 19  | 2 1 5        | –                            | 19373                        | –     | 43,6   |
| 20  | 1 1 8        | –                            | 20254                        | –     | 54,0   |
| 21  | 1 0 9        | –                            | 21474                        | –     | 3,9    |
| 22  | 2 2 0        | 21640                        | 21735                        | 150   | 202,3  |
| 23  | 2 2 2        | –                            | 22661                        | –     | 0,5    |
| 24  | 0 0 10       | –                            | 23156                        | –     | 31,9   |
| 25  | 3 0 1        | –                            | 24683                        | –     | 35,9   |
| 26  | 2 1 7        | 24912                        | 24931                        | 150   | 203,4  |
| 27  | 2 2 4        | 25411                        | 25440                        | 100   | 101,2  |
| 28  | 2 0 8        | 25643                        | 25687                        | 100   | 118,5  |
| 29  | 3 0 3        | 26523                        | 26535                        | 100   | 91,4   |
| 30  | 3 1 0        | 27139                        | 27168                        | 100   | 162,8  |
| 31  | 3 1 2        | –                            | 28094                        | –     | 49,7   |
| 32  | 1 1 10       | 28550                        | 28590                        | 200   | 200,4  |
| 33  | 2 2 6        | 30064                        | 30071                        | 150   | 134,8  |
| 34  | 3 0 5        | –                            | 30241                        | –     | 11,4   |
| 35  | 1 0 11       | –                            | 30736                        | –     | 102,0  |
| 36  | 3 1 4        | 30880                        | 30873                        | 200   | 337,5  |

### Ergebnisse und Diskussion

Im System Na<sub>2</sub>O/NaI wird die neue Phase Na<sub>4</sub>OI<sub>2</sub> beobachtet, die tetragonal mit den aus Guinieraufnahmen (CuK<sub>α1</sub>) ermittelten Gitterkonstanten  $a =$

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Sabrowsky.  
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen  
0932–0776/89/0300–0373/\$ 01.00/0



467,7(1) pm und  $c = 1602,0(3)$  pm ( $c/a = 3,43$ ) kristallisiert. Anhand des Zellvolumens ( $211,1 \text{ cm}^3$ ) und der experimentell zu  $3,30 \text{ g cm}^{-3}$  ermittelten Dichte berechnet man  $Z = 1,93$  Formeleinheiten  $\text{Na}_4\text{OI}_2$  pro Elementarzelle.

Von der neuen Verbindung  $\text{Na}_4\text{OI}_2$  erhielt man Einkristalle, deren Qualität zwar für erste röntgenographische Untersuchungen an Hand von Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen, nicht jedoch für die endgültige Strukturverfeinerung mittels der Reflexdaten eines Vierkreisdiffraktometers ausreichte. Aus den vorläufigen Einkristallaufnahmen ermittelte man die Auslöschungsbedingungen  $hkl: h+k+l=2n$ ;  $hk0: h+k=2n$ ;  $0kl: k+l=2n$  sowie die Gitterkonstanten  $a = 466$  pm und  $c = 1609$  pm, die die Indizierung der Guinieraufnahmen bestätigten. Das aus den o. a. Gitterkonstanten berechnete Molvolumen ( $105,6 \text{ cm}^3$ ) stimmt gut mit den aus den Biltzschen Inkrementen ( $105,0 \text{ cm}^3$ ) und den binären Komponenten ( $107,4 \text{ cm}^3$ ) abgeschätzten Werten überein.

Die gefundenen Daten legen nahe, daß  $\text{Na}_4\text{OI}_2$  mit  $Z = 2$  in dem der *anti*-Perowskit-Struktur verwandten *anti*- $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ (Raumgruppe  $I4/mmm$ ) kristallisiert. Die hierfür durchgeführte Intensitätsrechnung für Guinier-Reflexe von  $\text{Na}_4\text{OI}_2$  enthält gleichfalls Tab. I. Die beobachteten und berechneten Intensitätswerte zeigen einen übereinstimmenden Verlauf. Mit den für die Intensitätsrechnung abgeschätzten Parametern ( $z_{\text{Na}^+} = 0,155$ ;  $z_{\text{I}^-} = 0,357$ ) werden folgende kürzeste Teilchenabstände berechnet: Na–Na: 331; I–I: 458; Na–O: 234; I–O: 402;

Na–I: 324 pm. Der Abstand Na–O ist in  $\text{Na}_4\text{OI}_2$  gegenüber dem in  $\text{Na}_2\text{O}$  (240 pm) kürzer, was man auch bei den Verbindungen  $\text{Na}_3\text{OCl}$  (Na–O: 225 pm) und  $\text{Na}_3\text{OBr}$  (228,5 pm) beobachtet.

Neben der hier im System  $\text{Na}_2\text{O/NaI}$  gefundenen Verbindung  $\text{Na}_4\text{OI}_2$  vermuten wir trotz der bis jetzt negativen Ergebnisse auch die Existenz der Phase  $\text{Na}_3\text{OI}$ , für die man ausgehend von den Gitterkonstanten für  $\text{Na}_3\text{OCl}$  ( $a = 450,0$  pm) und  $\text{Na}_3\text{OBr}$  (457,3 pm) durch Molvolumenvergleich der binären Komponenten als Perowskit-Vertreter  $a = 470$  pm extrapolieren kann. Die Frage nach  $\text{Na}_3\text{OI}$  interessiert jetzt um so mehr, da Systeme bekannt sind, die neben Verbindungen des Typs  $\text{ABX}_3$  mit Perowskit-Struktur solche des Typs  $\text{A}_2\text{BX}_4$  mit  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Struktur aufweisen [2]. Das Schulbeispiel ist das Verbindungspaar  $\text{K}_2\text{NiF}_4/\text{KNiF}_3$  selbst. Hier stimmt die Gitterkonstante der kubischen Phase ( $a = 400,2$  pm) mit der kleineren der tetragonalen Phase ( $a = 400,0$  pm;  $c = 1307,0$  pm) überein, woraus sich die enge Verwandtschaft der beiden Strukturtypen herleitet.

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

- 
- [1] H. Sabrowsky, K. Paszkowski, D. Reddig und P. Vogt, Z. Naturforsch. **43b**, 238 (1988).  
 [2] D. Baltz und K. Plieth, Z. Elektroch. **59**, 545 (1955).