

Zur Kristallstruktur ternärer Oxide der Alkalimetalle*

R. HOPPE

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Münster/Westf., DBR

Es wurden die Verbindungen des Typs $M^I M^{III} O_2$ mit $M^I = \text{Li—Cs}$ und $M^{III} = \text{Al, Sc, Y, Ga, In, Tl, Au, Bi}$ u. a. untersucht. Hier treten 3 Strukturfamilien besonders häufig auf.

Daneben wurden Zinkate ($\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ und K_2ZnO_2), Cadmate (Na_2CdO_2), Mercurate (M_2^IHgO_2), Stannate (M_2^ISnO_3), Plumbate (M_2^IPbO_3) etc. untersucht.

Die Kristallstrukturen dieser Verbindung sollten gesetzmäßig und deutlich erkennbar den Übergang von typischen Doppeloxiden (Beispiel: $\alpha\text{-NaTiO}_2$, NaCl-Typ, Na^I und Ti^{III} statistisch verteilt) zu Oxometallaten (Beispiel: M_2^IHgO_2 mit isolierten, linearen HgO_2 -Gruppen) widerspiegeln. Der Einfluß von Ionenradien, stöchiometrischer Zusammensetzung und anderen Struktur-bestimmenden Faktoren wird diskutiert. Sicher sind z. T. erhebliche Abweichungen von dem einfachen Bilde einer aus Ionen aufgebauten Verbindung vorhanden; dennoch geben die Madelungfaktoren der Strukturtypen wichtige Hinweise.

Ternäre Oxide der Metalle haben die allgemeine Zusammensetzung $\text{Me}_x\text{M}_y\text{O}_z$. Unsere Untersuchungen beschäftigen sich durchweg mit solchen Vertretern dieser Gruppe, bei denen Me ein Alkalimetall und die Bedingung $x + y = z$ erfüllt ist. Formal können solche Oxide dann, wenn Me und M kristallchemisch ähnlich sind, als Strukturvarianten von AB-Typen angesehen werden. Viele der hier untersuchten Verbindungen** entsprechen dem Formeltyp MeMO_2 , andere dem Typ Me_2MO_3 .

I. Zum Begriff "Doppeloxid"

Bei einem ternären Oxid (z. B. der Zusammensetzung MeMO_2) sind bzgl. der Kristallstruktur verschiedene Grenzfälle denkbar:

1. Im einen Falle können die Me- und die M-Teilchen äquivalente Punktlagen in der Elementarzelle besetzen. Besonders deutlich erkennbar ist dies, wenn Me und M in statistischer Verteilung die gleiche Punktlage besetzen. Solche Fälle werden hier als typische Vertreter der Doppeloxide angesehen. Tabelle 1 gibt einige Beispiele.

2. Ein anderer Grenzfall läge dann vor, wenn die Struktur vom MeMO_2 zwanglos erkennen läßt, daß einzelne Me-Teilchen und abgeschlossene, isolierte

* Vorgetragen auf dem Symposium über die Struktur und Eigenschaften von Koordinationsverbindungen in Bratislava, ČSSR, am 2.—4. September 1964.

** Vergl. [1].

Tabelle 1
Vertreter des NaCl-Typs (kubisch)

γ -LiTiO ₂	$a = 4,57 \text{ \AA}$	Hoppe + Werding 1961
α -NaTiO ₂	4,75 ₉	Hoppe + Röhrborn 1961, 1964
Na ₂ TbO ₃	4,74	Hoppe + Lidecke 1962
K ₂ TbO ₃	5,11	Hoppe + Paletta 1964

Baugruppen $[\text{MO}_2]^-$ vorhanden sind. Hier zeigt die Kristallstruktur an, daß echte Oxokomplexe vorliegen.

Beispiele dieser Art sind unter den ternären Metalloxiden MeMO_2 und Me_2MO_3 der Alkalimetalle selten. Sie können nur dann auftreten, wenn das komplexbildende Zentralatom M der Verbindung MeMO_2 gegenüber O die Koordinationszahl 2 betätigt. Wir kennen kein sicher belegtes Beispiel.*

3. Denkbar sind ferner Sonderfälle, von denen hier nur einer erwähnt sei:

Nach einer ersten Untersuchung am BaHgO_2 ** kann man in der Elementarzelle schichtweise Bereiche erkennen, die aus Hg und O ($\text{Hg} : \text{O} = 1 : 1$) bestehen und strukturell dem HgO nahestehen, während andere Bereiche aus Ba und O ($\text{Ba} : \text{O} = 1 : 1$) aufgebaut sind und strukturell dem BaO entsprechen. Obwohl in diesem Falle die Positionen von Hg und Ba, wie ihre unterschiedliche Koordinationszahl deutlich zeigt, strukturell unterschiedlich sind, liegt doch ohne Zweifel ein Doppeloxid vor, dessen Struktur in einfacher Weise am besten durch die Schreibweise $\text{BaO} \cdot \text{HgO}$ angedeutet wird.***

II. Vertreter von Doppeloxiden

Benutzt man die unter I eingeführte einfache kristallchemische Definition des Doppeloxids, so sind die in Tabelle 1 angeführten Verbindungen typische Vertreter dieser Art. Die in Tabelle 2 aufgeführten Vertreter des α -LiFeO₂-Typs stehen den zuvor erwähnten "Mischoxiden" noch nahe.

Die α -LiFeO₂-Struktur kann ja als Ordnungsvariante, nämlich als tetragonale Überstruktur des NaCl-Typs angesehen werden. Verbunden mit dieser Ordnung der Li⁺- und Fe³⁺-Teilchen ist übrigens eine merkliche Zunahme des Madelunganteiles der Gitterenergie, wenn man mit der entsprechenden kubischen Modifikation von LiFeO₂ (mit statistischer Verteilung der Metallteilchen) vergleicht, die dem einfachen NaCl-Typ entspricht.

* Die Oxomercurate Me_2HgO_2 (Me = Li—Cs) mit hantelförmigen $[\text{HgO}_2]$ -Gruppen, das einzige von uns gefundene Beispiel echter Oxokomplexe unter den hier untersuchten ternären Oxiden der Alkalimetalle, gehören zu einem anderen Formeltyp.

** Vergl. [3].

*** Es könnte daher unter Umständen zweckmäßig sein, bei den Doppeloxiden zwischen „Mischoxiden“ (z. B. α -NaTiO₂) und eigentlichen Doppeloxiden (z. B. $\text{BaO} \cdot \text{HgO}$) zu unterscheiden.

Tabelle 2

Vertreter des α -LiFeO₂-Typs (tetragonal)

Formel	r_3/r_0^*	r_3/r_1^*	a in Å	c in Å	Autoren, Bemerkungen
α -LiFeO ₂	0,50	1,12	4,057	8,759	Barblan + Niggli 1944
LiScO ₂	0,58	1,28	4,18 ₂	9,30 ₃	Hoppe + Schepers 1959
	Einkristalle:		4,19 ₁	9,28 ₂	Hoppe + Röhrborn 1962
LiInO ₂	0,62	1,38	4,30 ₈	9,33 ₁	Hoppe + Schepers 1958
	Einkristalle:		4,31 ₄	9,34 ₇	Hoppe + Röhrborn 1960
β -LiTiO ₂	0,74	1,63	4,55	9,26	Hoppe + Werding 1961
α -LiYO ₂	0,8	1,7	4,43	10,69	Hoppe + Schepers 1959
	Einkristalle:		4,43 ₂	10,33 ₆	Hoppe + Röhrborn 1962
			4,44	10,3 ₅	Bertaut + Gondrand 1962
LiErO ₂	0,78	1,73	4,42	10,2 ₀	Bertaut + Gondrand 1962
LiTmO ₂			4,40 ₅	10,15	Bertaut + Gondrand 1962
LiYbO ₂			4,39	10,0 ₆	Bertaut + Gondrand 1962
LiLuO ₂			4,37	9,95	Bertaut + Gondrand 1962

* Es ist r_1 = Ionenradius von M^I, r_3 = Ionenradius von M^{III}, r_0 = Ionenradius von O²⁻.

Alle Vertreter dieses Strukturtyps zeigen jedoch erhebliche Abweichungen im Verhältnis c/a gegenüber dem Wert $c/a = 2$, wie er für eine einfache Ordnungsvariante des NaCl-Typs zu erwarten wäre. Nun entspricht das [FeO₂]-Gerüst praktisch der Struktur von Anatas, für den ein deutlich über 2,00 liegendes c/a -Verhältnis charakteristisch ist. Man kann daher den α -LiFeO₂-Typ mit gleichem Recht als „aufgefüllte Gerüststruktur“* vom Anatastyp auffassen.

Berechnungen des Madelunganteiles der Gitterenergie, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll, hat ergeben, daß diese auffällige Vergrößerung des Verhältnisses c/a beim Anatas rein elektrostatisch (Madelung-Anteil der Gitterenergie) zu verstehen ist. Eingehende Einkristalluntersuchungen, vor allem am LiScO₂, zeigen, daß die Raumgruppe des α -LiFeO₂-Typs, D_{4h}^{19} , zwar wahrscheinlich ist, aber das Vorliegen der Untergruppe C_{4v}^{11} noch nicht sicher auszuschließen ist. Auch hierüber wird ausführlich an anderer Stelle berichtet.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei den in Tabelle 3 aufgeführten Vertretern des β -NaFeO₂-Typs vor. LiGaO₂ und β -NaGaO₂ sind Ordnungsvarianten des ZnO-Typs. Bei den Vertretern dieses Typs haben jedoch zum Unterschied zu den erstgenannten Verbindungen alle Metallteilchen die Koordinationszahl 4.

* Vergl. zur Nomenklatur [4].

Tabelle 3
Vertreter des β -NaFeO₂-Typs (rhombisch)

Formel	r_3/r_0	a in Å	b in Å	c in Å	Autoren, EK = Einkristalle untersucht
LiGaS ₂	0,36	6,21 ₇	6,51 ₃	7,86 ₄	Hoppe + Vielhaber 1960 EK
LiAlS ₂	0,33	6,17	6,53	7,87	Hoppe + Brendel 1963 EK
β -NaAlO ₂	0,43	5,376	5,21 ₆	7,07 ₅	Collongues et al. 1961
LiGaO ₂	0,47	5,01 ₀	5,40 ₄	6,37 ₅	Hoppe + Sprenger 1959 EK
α -NaGaO ₂	0,47	5,30 ₁	5,51 ₉	7,20 ₁	Hoppe + Vielhaber 1964 EK
β -NaFeO ₂	0,51	5,67 ₂	5,37 ₇	7,31 ₆	Bertaut + Blum 1954 EK
LiInS ₂	0,53	6,54	6,88 ₃	8,06 ₆	Hoppe + Lidecke 1962 EK
(LiAlO ₂)* ist tetragonal	0,43	5,16 ₆	—	6,26 ₀	Hoppe + Sprenger + Vielhaber 1959—1964 EK sowie Collongues et al. 1961

* Dieses ist die Hochtemperaturform.

Es sei an dieser Stelle vermerkt, daß auch Na₂GeO₃ eine Ordnungsvariante des ZnO-Typs ist. Die oft betonte lineare Verknüpfung zu eindimensionalen GeO₃-Ketten ist strukture geometrisch bereits dadurch erklärbar, daß im ZnO-Typ nur 1/3 der Zn-Plätze durch Ge-Teilchen (und 2/3 der Zn durch Na-Teilchen) ersetzt sind. Erst durch kleine Verrückungen der O-Teilchen werden die Abstände Ge—O kürzer als die Abstände Na—O, so daß die GeO₃-Ketten sich auch geometrisch im Kristallverband herausheben.

Aufgefüllte Gerüststrukturen findet man schließlich auch bei den in Tabelle 4 zusammengestellten Vertretern des KFeO₂-Typs, bei denen bislang ein Zu-

Tabelle 4
Vertreter des KFeO₂-Typs und Varianten

Formel	r_3/r_0	r_3/r_1	a in Å	b in Å	c in Å	Autoren
KGaO ₂	0,47	0,47	5,51 ₅	11,07 ₆	15,81 ₈	Hoppe + Vielhaber 1964 EK 1964 Pulver. 1964 Pulver vielleicht kubisch; $a = 16,50$ Å?
RbGaO ₂	0,47	0,42	5,64	11,37	16,19	
CsGaO ₂	0,47	0,38	5,83	11,68	16,50	
KFeO ₂	0,51	0,50	$a_{\text{kub}} = 7,958$ Å		Hilpert + Lindner 1933 Brownmiller/Barth 1935 Hoppe + Mempel 1959 Hoppe + Kriesten 1960	
KAlO ₂	0,43	0,43	7,69			
RbAlO ₂	0,43	0,38	7,73			
CsAlO ₂	0,43	0,35	8,10			
CsScO ₂	0,63	0,50	$a_{\text{kub}} = 17,45$ Å		Hoppe + Sabrowski EK 1964	

sammenhang mit der Cristobalit-Struktur nur vermutet werden konnte. Einkristalluntersuchungen am KGaO_2 haben diese Vermutung im ganzen bestätigt, zugleich aber auch gezeigt, daß beim KGaO_2 selbst eine große rhombische Überstrukturzelle vorliegt. Eine erste Untersuchung an Einkristallen des CsScO_2 läßt darüber hinaus erkennen, daß bei Vertretern dieser Verbindungsgruppe verschiedene Varianten der aufgefüllten Cristobalitstruktur innerhalb der KFeO_2 -Strukturfamilie auftreten können.

Die Kristallstruktur eines ternären Oxids wird durch die stöchiometrische Zusammensetzung entscheidend beeinflusst. Der strukturelle Übergang von Doppeloxiden zu Oxokomplexen wird sich daher bei Vertretern des Typs Me_2MO_3 (auf die hier im einzelnen nicht eingegangen wurde, obwohl wir zahlreiche neue Beispiele untersucht haben) im ganzen etwas anders vollziehen als bei jenen des Typs MeMO_2 , und sicher wieder anders bei ternären Oxiden mit hiervon verschiedener Zusammensetzung. Da man Kristallstrukturen in den meisten Fällen unter verschiedenen Aspekten diskutieren kann, wie besonders deutlich wohl das oben angeführte Beispiel des $\alpha\text{-LiFeO}_2$ -Typs zeigt, erscheint zur Zeit eine Einordnung eines bestimmten ternären Metalloxids in die Übergangsreihe von den Doppeloxiden zu den Oxokomplexen nicht eindeutig möglich.

LITERATUR

1. Hoppe R., *Bull. Soc. chim. France* (im Druck).
2. Hoppe R., Röhrborn H. J., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **329**, 110 (1964).
3. Schnering H. G., Röhrborn H. J. (unveröffentlicht).
4. Bürger M. J., Klein J., *J. Chem. Phys.*, **15**, 1 (1947).