Kristallisationsvorgänge bei metallreichen Rubidiumoxiden*

Crystallisation Processes in Metal Rich Rubidium Oxides

H. J. Deiseroth und A. Simon

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

Z. Naturforsch. **33b**, 714–722 (1978); eingegangen am 4. April 1978

Alkali Metals, Crystal Structures, Metastable Phases, Suboxides, Thermal Analysis

On the basis of X-ray investigations a structural model for the orientational disorder of Rb_9O_2 clusters in the rubidium suboxide Rb_6O is derived, which is in accordance with details of the thermal analysis of the ordering process.

In the second part the thermal and structural investigations of a metastable phase of the probable composition $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ are described. The phase is formed by warming quenched samples Rb_xO ($9 > x > 7$) to ca. 140 K and decomposes at ca. 183 K. Its cubic structure bears relationships to the structure of rubidium as well as to YB_{66} (replacing B_{12} icosahedra in the latter compound by Rb atoms).

A special DTA instrument used for the investigation of $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ is described.

1. Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten wurden die Rubidiumsboxide Rb_6O und Rb_9O_2 beschrieben [2–4]. Aus Sauerstoff enthaltenden Rubidiumschemelzen kann jede dieser Verbindungen durch entsprechende Temperaturführung gezielt abgeschieden werden. Trotz der erheblich verschiedenen O/Rb-Verhältnisse in beiden Verbindungen wird ihre jeweilige Bildung aus Schmelzen unterschiedlicher Zusammensetzungen primär von der Abkühlungsgeschwindigkeit bestimmt. Nach den Phasenuntersuchungen [2] steht nur die Verbindung Rb_9O_2 im thermodynamischen Gleichgewicht mit der flüssigen Phase. Dagegen bildet sich die Verbindung Rb_6O (a) über eine Feststoffreaktion zwischen Rubidium und Rb_9O_2 (die allerdings kinetisch gehindert ist), sowie (b) durch verzögerte Kristallisation der Schmelze in Abwesenheit von Rb_9O_2 -Keimkristallen. Durch Abschrecken von Schmelzen Rb_xO ($9 > x > 7$) auf -50°C (Bedingung b) zeigt das neben überschüssigem Rb entstehende Rb_6O charakteristische Fehlordnungen, die im folgenden näher untersucht werden. Schreckt man Proben mit dieser Zusammensetzung dagegen auf -150°C ab, so liegt der sauerstoffhaltige Anteil röntgenamorph vor. Beim Erwärmen bilden sich daraus kristalline Zwischen-

stufen, die aufgrund ihrer charakteristischen Röntgendiagramme gut erfaßbar sind. (Phasen A und B) [3]. Weitere Temperaturerhöhung führt zu ihrem Zerfall unter Bildung von Rb_9O_2 .

Bei der Untersuchung der Zwischenphasen interessiert vor allem die Frage, ob die im Rb_9O_2 und Rb_6O auftretenden Rb_9O_2 -Gruppen auch in diesen Phasen als solche oder in Form von Vorstufen enthalten sind, zumal sich so unter Umständen Rückschlüsse auf die Strukturbestandteile der Schmelze ziehen lassen. Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit der analytischen und strukturellen Charakterisierung einer der Zwischenphasen (Phase B) [3].

2. Die Fehlordnung in Rb_6O

Das durch Abschrecken auf -50°C erhaltene Präparat ist dadurch charakterisiert, daß anstelle der (sehr scharfen) Zerfallstemperatur von Rb_6O bei $-7,65^\circ\text{C}$ ein etwa $1,5^\circ\text{C}$ breites Zerfallsintervall beobachtet wird (vgl. Abb. 1a). Die röntgenographische Untersuchung der gleichen polykristallinen Präparate läßt charakteristische Fehlordnungen des Rb_6O erkennen, die sich vor allem in der Unschärfe und Intensitätsminderung bzw. Auslöschung der Reflexe 111, 113 und 115 äußern (Abb. 2). Kurzzeitiges Tempern an der oberen Grenze des Zerfallsintervalls führt sowohl zu einer scharfen Zerfallstemperatur als auch zu einem Auftreten der zuvor nicht beobachtbaren Reflexe mit der erwarteten Intensität. Modellrechnungen zeigen, daß die beobachtete Fehlordnung durch die in der Verbindung Rb_6O enthaltenen Rb_9O_2 -Gruppen verursacht wird.

* 16. Mitteilung über Alkalimetallsuboxide; (15. Mitteilung vgl. [1]).

Abb. 1. Aufheiz-DTA-Kurven

a) einer auf -50°C abgeschreckten $\text{Rb}_{9,82}\text{O}$ -Probe (durchgehende Linie) und der gleichen Probe (gestrichelt) nach Tempern im Zerfallsintervall von Rb_8O (Aufheizgeschwindigkeit: 20°C/h ; Pt 100-Widerstandsthermometer);

b) einer abgeschreckten Rb_8O -Probe (Aufheizgeschwindigkeit: 170°C/h);

T_1 = Temperatur in der Probe, ΔT = Differenztemperatur zwischen T_1 und Referenzthermofühler, T_z = Zerfallstemperatur von $\text{Rb}_{8,33}\text{O}$, T_E = Temperatur des eutektischen Schmelzens von $\text{Rb/Rb}_9\text{O}_2$.

Abb. 2. Vergleich der Guinier-Aufnahmen einer auf -50°C abgeschreckten Rb_8O -Probe und der gleichen Probe nach Tempern im Zerfallsintervall von Rb_6O .

2.1. Fehlordnungsmodell

Der Aufbau von Rb_6O ist dadurch gekennzeichnet, daß Schichten von dicht zueinander angeordneten Rb_9O_2 -Gruppen mit dicht gepackten Rb-Schichten alternieren [3]. Da die Anordnung der Rb-Atome in der Rb_9O_2 -Gruppe einem Ausschnitt einer dichten Kugelpackung entspricht, kann die Gesamtanordnung in Rb_6O auch im Sinne einer durch Sauerstoff verzerrten dichten Packung der Rb-Atome beschrieben werden, deren Schichtung längs [001] der hexagonalen Elementarzelle als ABCBACBCA (ccch) zu beschreiben ist. Dies stellt allerdings eine erhebliche Vereinfachung dar, denn die durch die O-Atome hervorgerufene Verzerrung dieser dichten Packung betrifft nicht nur die Abstandsdifferenzierungen in den Schichtpaketen BCB bzw. CBC (Rb_9O_2 -Gruppen), sondern auch die Schichten A (Rb), die nicht planar sind. Die Nichtplanarität dieser Zwischenschichten verlangt aus Abstandsgründen danach, daß die Rb_9O_2 -Gruppen auch in

fehlgeordnetem Rb_6O bezüglich ihrer Schwerpunkte wie in der geordneten Verbindung vorliegen. Allerdings ist damit zu rechnen, daß Fehlorientierungen der Rb_9O_2 -Gruppen (60° -Drehung um die 3-zählige Achse) auftreten.

Die Grenzfälle idealer Ordnung und völliger statistischer Fehlordnung der Rb_9O_2 -Gruppen in Rb_6O sind in Abb. 3 skizziert. Das Fehlordnungsmodell entspricht einer Rb-Abfolge A (B, C) (C, B) (B, C) A (C, B) (B, C) (C, B) A (hc) längs [001] (die in dieser Schreibweise nahegelegte Halbierung der c-Achse entfällt wegen der beibehaltenen O-Positionen). In diesem Modell liegen die Rb_9O_2 -Gruppen gleich häufig in den beiden möglichen Orientierungen vor. Gegenüber dem Rb_6O (Raumgruppe $P6_3/m$) tritt dadurch eine Symmetriehöhung nach $P6_3/mmc$ auf, so daß für das statistische Modell die besonders betroffenen Reflexe hhl für $l=2n+1$ nicht beobachtbar sind.

2.2. Diskussion

Trotz des begrenzten Informationsgehaltes der ausgewerteten Pulveraufnahmen führt das erhaltene Ergebnis zu einem Verständnis der Fehlordnung in Rb_6O , sowie zu einem Einblick in den Ordnungsvorgang bei dieser Verbindung. Das den Rechnungen zugrunde gelegte Fehlordnungsmodell (vgl. Tab. I) geht vom Vorliegen intakter Rb_9O_2 -Gruppen aus und entspricht einer Durchdringung solcher Gruppen. Diese ist jedoch aus Abstandsgründen nicht möglich. Auch eine statistische Fehlorientierung der Rb_9O_2 -Gruppen innerhalb einer zusammen-

Abb. 3. Gegenüberstellung der möglichen Orientierungen der Rb₉O₂-Gruppen im geordneten Rb₆O: Projektion längs [001], geordnet (a), fehlgeordnet (b). Projektion längs [110], geordnet (c), fehlgeordnet (d).

Tab. I. Besetzungsfaktoren (G) Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren (B) für fehlgeordnetes Rb₆O; Raumgruppe: P6₃/mmc-D_{6h}⁴ (Nr. 194); Standardabweichungen bezogen auf die letzten Stellen in Klammern.

Atom	Punktlage	G	x	y	z	B [Å ²]
Rb1	24l	0,5	0,3166(13)	0,3874(11)	0,1398(2)	5,1(1)
Rb2	12j	0,5	0,0834(13)	0,4295(13)	1/4	3,2(1)
Rb3	2a	1,0	0	0	0	6,5(1)
Rb4	4f	1,0	0,3333	0,6667	—0,0161(5)	6,0(1)
O	4f	1,0	0,3333	0,6667	0,1873(2)	0,6(3)

hängenden Rb₉O₂-Schicht scheidet aus, da dann Rb–Rb-Abstände zwischen Atomen benachbarter Gruppen von ca. 380 pm auftraten. Die entsprechenden Abstände in geordnetem Rb₆O liegen über 500 pm. Die Schärfe aller Reflexe auf Guinier-Aufnahmen (11 *l* mit *l* = 2*n* + 1 ausgenommen) schließt aus, daß Abstandsdifferenzen dieser Größenordnung durch Gitterverzerrungen ausgeglichen sein könnten. Zudem ist von allen bislang eingehend untersuchten Alkalimetallsuboxiden bekannt, daß aufgrund der niedrigen Debye-Temperaturen für diese Verbindungen (ausgeprägte thermische Schwingungen) bei *T* ~ –20 °C geradezu perfekte Kristalle vorliegen. Man sollte daher auch für Rb₆O beim Vorliegen fehlorientierter Rb₉O₂-Gruppen innerhalb einer Schicht mit einem leicht möglichen Einschwingen in die Gleichgewichtsorientierung rechnen. Aus diesen Überlegungen muß der Schluß gezogen werden, daß innerhalb jeder Rb₉O₂-Schicht im fehlgeordneten Rb₆O eine einheitliche Orientierung der Gruppen vorliegt. Die in Rb₆O

gefundene Fehlordnung entspricht damit einer Abfolge relativ zueinander statistisch fehlorientierter (aber in sich geordneter) Rb₉O₂-Schichten.

Mit dieser Interpretation der Fehlordnung wird die hohe energetische Barriere für den Ordnungsvorgang in Rb₆O verständlich: Die Ordnung ist nur durch kollektive Drehung aller Rb₉O₂-Gruppen einer zusammenhängenden Schicht um jeweils 60° zu erreichen. Offenbar ist dieser Vorgang nur innerhalb des erwähnten Zerfallsintervalls der fehlgeordneten Verbindung zwischen –7,2 und –9 °C möglich.

3. Die metastabile Phase B

3.1. Präparation

Die früher als Phase B bezeichnete Verbindung entsteht grundsätzlich nur aus röntgenamorphen Abschreckphasen der Bruttozusammensetzung Rb_xO (*9* > *x* > 7) beim Erwärmen. Das amorphe Erstarren solcher Proben läßt sich reproduzierbar erreichen, indem sie in geschmolzenem Zustand

innerhalb von 4–5 Sekunden auf $T < -150^\circ\text{C}$ abgekühlt werden. Im einzelnen wurde dies erreicht durch (a) plötzliches Umlenken eines Kaltgasstromes ($T < -150^\circ\text{C}$) auf mit flüssiger Substanz gefüllte Markröhrchen ($\varnothing = 0,1\text{ mm}$, Glas, *ca.* 30°C warm) sowie (b) Eintauchen von ebenfalls auf Raumtemperatur befindlichen und mit flüssiger Probe gefüllten Stahlkapillaren ($\varnothing = 1\text{ mm}$, $l = 30\text{ mm}$, Wandstärke $0,1\text{ mm}$) bzw. Aluminiumkapillaren ($\varnothing = 2\text{ mm}$, $l = 45\text{ mm}$, Wandstärke $= 0,1\text{ mm}$) in flüssigen Stickstoff.

Aus Guinier-Aufnahmen bei $T < -150^\circ\text{C}$ ist zu schließen, daß nur der sauerstoffhaltige Anteil der Probe röntgenamorph erstarrt. Daneben liegt mikrokristallines Rubidium vor. Erwärmen führt im Bereich zwischen -140 und -120°C zur Kristallisation von Phase B, welche nach röntgenographischer Beobachtung bei etwa -90°C unter Bildung von Rb und Rb_9O_2 zerfällt. Da sich die Intensitäten der Rb-Reflexe bei der Bildung der kristallisierten Phase B nicht ändern, muß angenommen werden, daß diese Verbindung im wesentlichen bereits in der abgeschreckten Probe in röntgenamorpher Form vorliegt.

3.2. Thermische Analyse

Die Frage, ob Phase B eine thermodynamisch stabile Verbindung darstellt (und damit die Frage nach ihrer Rolle im Phasendiagramm $\text{Rb}/\text{Rb}_2\text{O}$) läßt sich durch kombinierte thermische und röntgenographische Untersuchungen beantworten. Die hierzu benutzten experimentellen Anordnungen sind im Abschnitt 4 beschrieben.

Für die DTA-Untersuchungen werden jeweils *ca.* 10 mg der bei Raumtemperatur flüssigen Rb/O -Schmelze in Stahlkapillaren gefüllt und nach Abschrecken mit flüssigem Stickstoff in die vorgekühlte DTA ($T < -150^\circ\text{C}$) eingesetzt.

Den oben beschriebenen röntgenographisch beobachtbaren Vorgängen zwischen -140 und -120°C bzw. bei -90°C entsprechen irreversible exotherme Reaktionen im DTA-Diagramm (vgl. Tab. II und Abb. 1 b). Hierzu ist zu bemerken, daß die im Bereich zwischen -140 und -120°C erfolgende Kristallisation der amorphen Phase unter Bildung von B zu einem in der DTA nur schwach beobachtbaren und über einen breiten Bereich ($\Delta T < 20^\circ\text{C}$) verschmierten Effekt führt. Dagegen findet der Zerfall in einem vergleichsweise schmalen Temperaturintervall ($\Delta T < 4^\circ\text{C}$) statt, dessen Lage

Tab. II. Temperaturen der DTA-Effekte beim Aufheizen verschiedener abgeschreckter Rb_xO -Proben.

Zusammensetzung	A [$^\circ\text{C}/\text{h}$]	T_Z [$^\circ\text{C}$]	T_E [$^\circ\text{C}$]
$\text{Rb}_{6,70}\text{O}$	172	$-82,5$	$-4,5$
	520	$-78,0$	$-4,8$
$\text{Rb}_{7,70}\text{O}$	172	$-85,0$	$-4,7$
	520	$-79,0$	$-5,7$
$\text{Rb}_{7,96}\text{O}$	172	$-84,5$	$-5,7$
	520	$-81,0$	$-5,7$
$\text{Rb}_{8,20}\text{O}$	172	$-83,0$	$-5,3$
	520	$-79,3$	$-5,0$
$\text{Rb}_{8,70}\text{O}$	172	$-84,0$	$-5,3$
	520	$-79,7$	$-5,7$
$\text{Rb}_{9,00}\text{O}$	172	$-84,0$	$-5,7$
	520	$-80,0$	—

A = Aufheizgeschwindigkeit; T_Z = Temperatur des eutektischen Schmelzens $\text{Rb}/\text{Rb}_9\text{O}_2$. Wegen der besser reproduzierbaren Ablesbarkeit ist jeweils die Temperatur des Maximums in der ΔT -Kurve des betreffenden thermischen Effekts angegeben. Darauf beruhen die um *ca.* 2°C zu hoch beobachteten Temperaturen für den eutektischen Schmelzvorgang.

aber deutlich von der Aufheizgeschwindigkeit abhängt ($\Delta T \sim 4^\circ\text{C}$), wie Tab. II zu entnehmen ist. Als Vergleich eignet sich insbesondere das jeweils im Anschluß an den Zerfall beobachtbare eutektische Schmelzen des $\text{Rb}/\text{Rb}_9\text{O}_2$ -Gemenges, dessen Temperatur kaum von der Aufheizgeschwindigkeit abhängt ($\Delta T < 0,5^\circ\text{C}$). Sowohl der exotherme (irreversible) Charakter des Zerfalls von Phase B als auch ihre deutlich von der Aufheizgeschwindigkeit abhängige Temperatur zeigen, daß diese Verbindung im Gleichgewichts-Phasendiagramm des Systems $\text{Rb}/\text{Rb}_2\text{O}$ nicht auftritt. Vielmehr ist B als metastabile Verbindung anzusehen. Auch sie zerfällt nicht zu den erwarteten stabilen Phasen $\text{Rb}_6\text{O} + \text{Rb}$, sondern es entsteht zunächst das in diesem Temperatur- und Zusammensetzungsbereich metastabile Gemenge $\text{Rb}_9\text{O}_2 + \text{Rb}$. Die Feststoffreaktion zwischen Rb und Rb_9O_2 ist aber, wie eingangs bereits erwähnt, kinetisch gehindert, so daß sich insgesamt nach Art der Ostwaldschen Stufenregel folgender Reaktionsablauf formulieren läßt.

- -150°C metastabil: amorphe
Abschreckphase + Rb
(stabil: $\text{Rb}_6\text{O} + \text{Rb}$)
- -120°C metastabil:
Phase B + Rb (stabil: $\text{Rb}_6\text{O} + \text{Rb}$)
- -90°C metastabil:
 $\text{Rb}_9\text{O}_2 = \text{Rb}$ (stabil: $\text{Rb}_6\text{O} + \text{Rb}$)
- $-7,6^\circ\text{C}$ stabil: $\text{Rb}_9\text{O}_2 + \text{Rb}$

3.3. Zusammensetzung

Eine analytische Charakterisierung von Phase B auf konventionellem Wege ist aufgrund der besonderen Darstellungsbedingungen – Bildung nur in Gegenwart eines Rb-Überschusses bei $T < -90^\circ\text{C}$ – nicht möglich. Ihre wahrscheinliche Zusammensetzung ergibt sich jedoch aufgrund folgender Überlegungen: In Guinier-Aufnahmen von Proben mit den Zusammensetzungen Rb_9O , Rb_8O und Rb_7O nimmt die Intensität von B in der gleichen Reihenfolge zu, das Diagramm des koexistierenden Rb wird dagegen schwächer. Eine engere Eingrenzung der Zusammensetzung – z.B. durch Extrapolation auf die Probenzusammensetzung mit verschwindendem Rb-Anteil – ist bislang nicht möglich. Die Schwierigkeiten beruhen darauf, daß (a) mit abnehmendem Rb-Überschuß die Phase B nicht mehr reproduzierbar entsteht, (b) die relative Intensität des Rb-Diagrammes bei konstanter Probenzusammensetzung von Versuch zu Versuch etwas schwankt und daß (c) der jeweilige Ordnungsgrad der beiden zu vergleichenden Phasen (B und Rb) von der Zusammensetzung der Proben abhängt. Das Diagramm von B ist bei den metallreichen Proben deutlich diffus. Dies führt zu erheblichen Intensitätsverfälschungen.

Die vorliegenden Untersuchungen gestatten jedoch die Aussage, daß Phase B kein erkennbares Homogenitätsgebiet besitzt und daß ihre Zusammensetzung (Rb_xO ($7 > x > 6$)) beträgt. Weitere Präzisierung und Sicherung der Zusammensetzung erfolgen über die Strukturanalyse.

3.4. Kristallstrukturuntersuchung

Es wurde eine Vielzahl von Versuchen unternommen, Einkristalle der Phase B in Markröhrchen zu züchten. Die Bildung und der Zerfall der Verbindung erinnern sehr an die entsprechenden Verhältnisse bei K_7Cs_6 [5]. Von letzterem, welches ebenfalls im Rahmen einer Feststoffreaktion bei -90°C entsteht bzw. zerfällt, können Einkristalle im wandernden Temperaturgefälle erhalten werden.

Bei den Versuchen zur Züchtung von Kristallen der Phase B werden zunächst Keimkristalle nach dem in 3.1. beschriebenen Vorgehen erzeugt. Bei den anschließenden Züchtungsversuchen im wandernden Temperaturgefälle $-30/-100^\circ\text{C}$ bilden sich jedoch regelmäßig bis zu mehrere Millimeter große Rb_6O -Einkristalle. Dieses negative Resultat ist aber aufgrund des durch DTA-Untersuchungen nachgewiesenen Charakters und spontanen Zerfalls von Phase B verständlich. Die im folgenden beschriebene Strukturuntersuchung beruht daher ausschließlich auf Intensitätsdaten aus Guinier-Aufnahmen.

Mit der modifizierten Guinier-Technik [6] bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Beugungsdiagramme von Proben der Bruttozusammensetzung Rb_8O , $\text{Rb}_{7,5}\text{O}$ und Rb_7O , die neben den kubisch indizierbaren Linien von Phase B das Rb-Diagramm erkennen lassen, ergibt sich die in Tab. III wiedergegebene Gitterkonstante.

Aus den gefundenen Auslöschungsbedingungen ($h+k$), ($h+l$) und ($k+l$) nur mit $2n$ ergeben sich fünf mögliche Raumgruppen: $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$ (Nr. 226), $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 225), $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ (Nr. 216), $\text{Fm}\bar{3}$ (Nr. 202), $\text{F}23$ (Nr. 196), von denen nur $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$ für die weiteren

Abb. 4. Strichdiagramm und Guinier-Aufnahme für $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ (Linien des überschüssigen Rb sind durch Pfeile, die des Eichstandards Si durch Striche gekennzeichnet).

Tab. III. Besetzungsfaktoren (G), Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren (B) für $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$; Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{c}-\text{O}_h^6$ (Nr. 226); $a = 2315,2(1)$ pm (Guinier-Aufnahme, $\text{CuK}\alpha_1$, -152°C , $a = 4,9 \cdot 10^{-3}$, Eichstandard Si, Ausgleichsrechnung über 20 Linien, $\sin^2\theta < 0,18$).

Atom	Punktlage	G	x	y	z	B [$\text{\AA}^2$]
Rb1	96i	1	0	0,112(1)	0,176(1)	7,0
Rb2	48f	0,5	0,116	1/4	1/4	7,0
Rb3	8b	1	0	0	0	7,0
O	24d	1	0	1/4	1/4	5,0

Rechnungen verwendet wird. Die Intensitäten von 20 Reflexen werden aus texturfreien Guinier-Aufnahmen (-110°C) einer Probe der Bruttozusammensetzung Rb_8O bestimmt (AD1, Fa. Syntex). Zusätzlich werden noch 13 weitere zu Null beobachtete Reflexintensitäten für die Strukturrechnungen verwendet.

Grundlage für die Strukturuntersuchung ist die unter Benutzung des Powder Diffraction File [7] ermittelte Ähnlichkeit des Beugungsdiagramms von Phase B zu der ebenfalls kubisch kristallisierenden Verbindung YB_{66} ($a = 2344 \text{ pm}$) [8] und einer kubischen „Bor-Modifikation“ ($a = 2347 \text{ pm}$) [9]. Beide enthalten innenzentrierte, ikosaedrische Anordnungen von B_{12} -Ikosaedern, d. h. $(\text{B}_{12})_{13}$ -Gruppen. Diese zunächst überraschende Analogie von Phase B zu den genannten Borverbindungen, deren wesentliche Bauelemente B_{12} -Ikosaeder darstellen, findet ihre zwanglose Erklärung in der Tatsache, daß ein Rb-Atom praktisch genau den gleichen Durchmesser besitzt wie ein B_{12} -Ikosaeder (Durchmesser $\sim 500 \text{ pm}$) [10]. Ein plausibles Strukturmodell, welches den Intensitätsverlauf des Pulverdiagramms von Phase B bereits im wesentlichen wiedergibt (insbesondere den extrem starken Reflex 531), geht davon aus, daß im YB_{66} jeder B_{12} -Ikosaeder durch ein Rb-Atom ersetzt ist. Diese Substitution macht auch verständlich, daß die Pulverdiagramme von Phase B und YB_{66} nur bei kleinen Beugungswinkeln eine gewisse Ähnlichkeit zeigen, sich bei größeren Theta-Werten dagegen, bedingt durch die charakteristische Molekültransformierte des B_{12} -Ikosaeders, deutlich unterscheiden.

Der Ersatz der B_{12} -Ikosaeder durch einzelne Rb-Atome ergibt so eine aus insgesamt 104 Rb-Atomen pro Elementarzelle gebildete Anordnung. Diese besteht aus acht innenzentrierten Rb-Ikosaedern

(Rb_{13}), deren Mittelpunkte exakt die Position von Na^+ und Cl^- im NaCl besetzen. Nebeneinander liegende Ikosaeder sind jeweils um 90° relativ zueinander gedreht. Innerhalb der Ikosaeder sowie zwischen den Rb-Atomen benachbarter Ikosaeder treten Rb-Rb-Abstände ähnlich wie im Metall selbst auf ($d_{\text{Rb-Rb}} \text{ ca. } 500 \text{ pm}$). Die 96 zur Peripherie der Ikosaeder gehörenden Rb-Atome besetzen die Punktlage 96 (i). Diese Anordnung von Rb-Atomen weist noch große Hohlräume um die Punktlage 8 (a) zwischen den Ikosaedern auf.

Aus Fourier-Synthesen ist zu entnehmen, daß diese Hohlräume mit weiteren Rb-Atomen in der Punktlage 48 (f) zu besetzen sind. Die Verfeinerung der Parameter erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und liefert die in Tabn. III und IV wiedergegebenen Resultate. Insbesondere die beiden extrem starken Reflexe 531 und 442/600 werden relativ zu den übrigen Intensitäten befriedigend wiedergegeben. Die Intensitäten der Reflexe mit h, k und $l = 2n + 1$ werden ausschließlich durch die Lagen der Atome in 96 (i) bestimmt. Aus Tab. IV ist zu erkennen, daß diese Reflexgruppe eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten zeigt, die deutlich besser ist ($R_{\text{INT}} = 0,13$)* als für die Gesamtheit aller beobachteten Reflexe ($R_{\text{INT}} = 0,24$)*. Die Berücksichtigung der Atome in der Punktlage 48 (f) führt zwar zu einer besseren Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten, speziell bei großen d-Werten ($d > 3,86$). Bei kleineren d-Werten treten jedoch für die Reflexe hkl mit h, k und $l = 2n$ teilweise deutliche Fehler in der Intensitätsabfolge auf, die weder durch eine Variation

$$* R_{\text{INT}} = \frac{\sum |I_0 - I_c|}{\sum I_0}.$$

h	k	l	I_0	I_c	h	k	l	I_0	I_c	h	k	l	I_0	I_c
2	0	0	11	8	6	4	0	0	6	6	6	4	6	6
2	2	0	12	2	6	4	2	0	0	9	3	1	15	10
2	2	2	6	2	7	3	1	0	1	8	4	4	9	4
4	0	0	0	4	8	0	0	10	11	8	6	0	7	4
4	2	0	5	7	8	2	0	0	6	10	0	0	11	7
4	2	2	17	4	6	4	4	0	6	8	6	2	11	7
4	4	0	17	9	6	6	0	0	2	10	2	0	4	8
5	3	1	100	100	8	2	2	0	0	9	5	1	7	11
6	0	0	76	63	7	5	1	0	2	10	2	2	0	2
4	4	2			6	6	2	0	1	6	6	6	7	11
6	2	0	9	11	8	4	0	0	1	9	5	3	2	2
6	2	2	14	10	7	5	3	8	9	10	4	0		
4	4	4	0	1	8	4	2	0	3	8	6	4		

Tab. IV. Gegenüberstellung berechneter (I_c) und beobachteter Intensitäten (I_0) für eine Pulveraufnahme von $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ (Bruttozusammensetzung der Probe: Rb_8O , $T = -110^{\circ}\text{C}$).

des Besetzungsfaktors noch durch Verfeinerung des Ortsparameters der Atome in 48 (f) beseitigt werden können. Im Zusammenhang mit der anschließenden Diskussion der röntgenographisch nicht nachweisbaren Sauerstoffpositionen führt dies zu erheblichen Unsicherheiten. Eine zweifelsfreie Erklärung für die vor allem durch die Atome in der Lage 48 (f) verursachten Diskrepanzen zwischen beobachteter und berechneter Intensitätsabfolge kann bisher nicht gegeben werden. Neben der nur unzureichenden Bestimmbarkeit der Intensitäten aus den vorliegenden Pulveraufnahmen kommen mehrere Gründe in Frage.

So kann die tatsächliche Symmetrie niedriger als die angenommene kubische sein, obwohl Pulveraufnahmen keine Abweichungen von der kubischen Metrik zeigen. Auch Rechnungen in den erlaubten niedriger symmetrischen kubischen Raumgruppen führen zu keiner signifikanten Verbesserung der Übereinstimmung. Vor allem wird die Zahl der zu bestimmenden Parameter zusätzlich durch symmetrische Koinzidenz von Reflexen mit unterschiedlicher Intensität erhöht. Auch in den analogen Borverbindungen treten übrigens trotz der dort zur Verfügung stehenden Einkristalldaten für die entsprechenden Atome Y und B völlig gleichartige Probleme auf.

3.5. Diskussion

Abb. 5a zeigt das voranstehend beschriebene „aufgefüllte“ Ikosaedergerüst der Rb-Atome. In ihm können die Sauerstoffatome wegen ihres gerin-

gen Streuvermögens relativ zum Rubidium mit den vorliegenden Röntgendaten nicht direkt nachgewiesen werden. Grundsätzlich kommen jedoch mehrere Positionen für eine Besetzung durch Sauerstoff in Frage: Punktlage 24 (c) entspricht einer mit der Erfahrung im Widerspruch stehenden Besetzung von Tetraederlücken im Rb-Gerüst. Auch wegen der metallischen Rb-Rb-Abstände in diesem Koordinationspolyeder wird diese Möglichkeit ausgeschlossen.

Punktlage 8 (a) entspricht einer unverzerrt oktaedrischen Umgebung von Sauerstoff durch Rubidium, scheidet aber wegen der daraus folgenden Zusammensetzung $\text{Rb}_{152}\text{O}_8 = \text{Rb}_{19}\text{O}$ sicher aus. Ebenso kommen höherzählige Punktlagen (d.h. > 24-zählig) nicht in Frage, da ihre vollständige Besetzung zu Stöchiometrien Rb_xO ($x \leq 3,17$) führt. Eine statistische Teilbesetzung ist wegen des nicht erkennbaren Homogenitätsgebietes von Phase B kaum anzunehmen.

Vielmehr ergibt sich nur eine Möglichkeit, welche mit den analytischen Befunden (vgl. Abschnitt 3.3.) im Einklang steht, nämlich die Besetzung der Punktlage 24 (d). In diesem Fall liegt das Sauerstoffatom im Mittelpunkt eines verzerrten Rb-Oktaeders, dessen Basisfläche aus Rb-Atomen von vier aneinandergrenzenden Ikosaedern gebildet wird ($d_{\text{Rb-O}} = 363 \text{ pm}$ (4x)). Spitze und Fuß stammen von den zusätzlichen Rb-Atomen der Punktlage 48 (f) ($d_{\text{Rb-O}} = 269 \text{ pm}$ (2x)). Insgesamt befinden sich somit 24 isolierte $[\text{ORb}_6]$ -Oktaeder in der Elementarzelle, deren Anordnung in Abb. 5b dargestellt ist. Mit der Annahme, daß alle Punktlagen

Abb. 5. Projektive Anordnung der Rb-Atome in $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ längs $[001]$

- a) mit hervorgehobenen Rb_{13} -Ikosaedern (Ikosaederschwerpunkte in $z = 0$) (dünne Linien), in $z = 0,5$ (dicke Linien);
- b) hervorgehoben sind die durch Sauerstoff besetzten Rb-Oktaeder.

vollständig besetzt sind, ergibt sich für die untersuchte Verbindung die Zusammensetzung $\text{Rb}_{152}\text{O}_{24}$ ($\triangleq \text{Rb}_{6,33}\text{O}$). Auch Volumenbetrachtungen auf der Basis der Biltz'schen Rauminkremente [11] machen die Zusammensetzung $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ wahrscheinlich: Bei linearer Extrapolation des Elementarzellvolumens auf OK erhält man $MV = 7357 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Für $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ ergibt sich mit $\text{Rb}_{152}\text{O}_{24} \triangleq \text{Rb}_{104}^\circ \text{Rb}_{48}^+ \text{O}_{24}^{2-}$ ($V_{\text{Rb}^\circ} = 53,1$; $V_{\text{Rb}^+} = 20$; $V_{\text{O}^{2-}} = 11$) berechneter Wert $MV_{\text{ber}} = 6746 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, d. h. das beobachtete Molvolumen ist um ca. 9% zu groß. Diese Abweichung entspricht weitgehend der bei den stabilen Suboxiden gefundenen Abweichung um 5–8% [12]. Die im Vergleich zu den stabilen Verbindungen geringfügig zu kleine Raumerfüllung steht u. U. auch im Einklang mit dem metastabilen Charakter des $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$.

Da sich zusätzlich zu den 24 bereits oben erwähnten $[\text{ORb}_6]$ -Oktaedern noch 8 weitere isolierte nicht unmittelbar von Sauerstoff koordinierte Rb-Atome in der Elementarzelle befinden, läßt sich $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ formal als $[\text{ORb}_6]_{24}\text{Rb}_8 \triangleq \text{Rb}_{6,33}\text{O}$ beschreiben. Dies entspricht der Stöchiometrie einer Verbindung A_3B mit $\text{A} = [\text{ORb}_6]$ und $\text{B} = \text{Rb}$. Tatsächlich findet man A und B zueinander angeordnet wie im Cu_3Au .

Die Oktaeder sind so zueinander orientiert, daß ihre Basisatome acht ikosaederförmige Hohlräume bilden, deren Mittelpunkte von je einem isolierten Rb-Atom in der Punktlage 8(a) besetzt sind.

Ungewöhnlich an dem vorgeschlagenen und diskutierten Aufbau von $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ bleiben folgende Tatsachen: Die $[\text{ORb}_6]$ -Oktaeder sind so weitgehend deformiert, daß der Sauerstoff nur zu Spitze und Fuß des Oktaeders Abstände aufweist, die der Ionenvorstellung entsprechen. Die Abstandsdiffe-

renzierung im Oktaeder legt sogar eine Beschreibung der Struktur mit Rb_2O -Hanteln nahe, in denen der Rb–O-Abstand gegenüber der Summe der Ionenradien (wegen $KZ = 1$) verkürzt ist. Diese Hanteln sind in eine Metallmatrix eingebettet. Möglicherweise sind nur so die kurzen Rb–Rb-Abstände zwischen benachbarten Rb_2O -Hanteln ($d_{\text{Rb-Rb}} \sim 440 \text{ pm}$) zu verstehen.

Das Koordinationspolyeder um Sauerstoff in $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ entspricht in seinen Abmessungen der (deutlich kontrahierten) Quasi-Oktaederlücke in elementarem Rb. Unter diesem Aspekt ist es von Interesse, nach strukturellen Beziehungen zwischen den Anordnungen der Rb-Atome in $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ und Rb zu suchen. Solche Beziehungen lassen sich anhand der Gegenüberstellung entsprechender Ausschnitte der Strukturen deutlich machen. In Abb. 6 ist der Rb-Struktur die Lage aller Rb-Atome innerhalb einer Ikosaederschicht in $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ (parallel (100)) gegenübergestellt. Die Anordnung der Rb-Atome in $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ läßt sich danach in der Tat im Sinne einer verzerrten und durch zusätzliche Atome systematisch erweiterten Rb-Struktur diskutieren.

Abb. 6. Vergleich zwischen der Rb-Anordnung im kubisch innenzentrierten Rb-Metall und einem entsprechenden Ausschnitt aus der $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ -Struktur. Projektion jeweils längs [001].

a) Rb-Metall;
b) $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$: betrachtet werden nur Rb-Atome mit $|z| < 0,25$.

Tab. V. Interatomare Abstände für $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$; Abmessungen der quasi-Oktaederlücken im kubisch innenzentrierten Rb-Metall ($a = 564,19$ bei -110°C , alle Angaben in pm).

Atome	Abstände
$\text{Rb I} - \text{Rb a}', 1'', 3$	innerhalb der Ikosaeder 505, 519, 483
$\text{Rb I} - \text{Rb}', 1''$	zwischen den Ikosaedern 502, 513
$\text{O} - \text{Rb I}, 2$	innerhalb der $[\text{ORb}_6]$ -Oktaeder 363 ($4\times$), 269 ($2\times$)
$\text{Rb I} - \text{Rb I}, \text{Rb 2}$	513, 452
$\text{Rb 2} - \text{Rb 2}$	zwischen den $[\text{ORb}_6]$ -Oktaedern 439
$\text{O} - \text{Rb}$	quasi-Oktaederlücken im Rb 399 ($4\times$), 282 ($2\times$)
$\text{Rb} - \text{Rb}$	564, 489

4. Experimenteller Teil

Die Verfahren zur präparativen und röntgenographischen Untersuchung von metallreichen Rubidium-Sauerstoffverbindungen wurden bereits früher ausführlich beschrieben [13, 14].

Für die thermischen Analysen abgeschreckter Rb_2O -Proben ist eine spezielle DTA entwickelt worden, die in Abb. 7 schematisch dargestellt ist. Die mit der Rb_2O -Probe gefüllte Kapillare befindet sich in der zentralen Bohrung ($\varnothing = 1,5 \text{ mm}$) eines kleinen Aluminiumzylinders ($l = 45 \text{ mm}$, $\varnothing = 9 \text{ mm}$), welcher an einem Ende konisch zuläuft. Ein Refe-

Abb. 7. Schematische Darstellung der zur Untersuchung des $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ -Zerfalls verwendeten DTA-Anordnung. T_1 = Thermoelement in der Probe, T_A = Referenzthermoelement, A = Aluminiumzylinder zur Aufnahme der Probenkapillare und des Referenzthermoelementes, S = mit Substanz gefüllte Stahlkapillare, I = doppelwandiges, evakuiertes, innen versilbertes Isolationsrohr aus Glas (Gesamtlänge $l = 500$ mm), R = Pt 100-Widerstand für Regelung, H = Heizung für den Kaltgasstrom, K = Kaltgasstrom.

renzthermoelement des gleichen Typs wie das in der Probe befindliche (Fa. Philips, Chromel-Alumel, $\varnothing 0,5$ mm, Länge 500 mm) ist in einer seitlich parallel versetzten Bohrung des Aluminiumzylinders untergebracht. Dieser befindet sich in einem doppelwandigen, evakuierten Glasrohr und wird in Längsrichtung von einem Kaltgasstrom umspült, dessen Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02$ °C geregelt wird (Spitzenschaltung). Wegen der relativ großen Wärmekapazität des Aluminiumzylinders gilt diese Ungenauigkeit auch für die Probentemperatur im Inneren der Kapillare. Die beschriebene Apparatur ist im Temperaturbereich zwischen -150 und $+150$ °C in dieser Form einsetzbar.

Die gewählten Aufheizgeschwindigkeiten von 170 und 550 °C/h sind deshalb geeignet für das zu unter-

suchende Problem, weil sie zu gut nachweisbaren AT-Effekten in der Größenordnung von einigen zehntel Grad führen.

Die Herstellung der Meßproben geschieht folgendermaßen: Die flüssigen Rb_xO -Proben werden in Stahlkapillaren ($\varnothing = 1$ mm, Wandstärke = 0,1 mm, $l = 30$ mm) gefüllt, in deren Innerem sich die Spitze eines Mikrothermoelementes befindet. Die Durchführung des in Längsrichtung bis zur Hälfte in die Kapillare eingeführten Thermoelements wird durch Zusammenquetschen auf einer Strecke von mehreren Millimeter Länge abgedichtet. Nach dem Ausheizen werden Thermoelement und Kapillare so in ein Vorratsgefäß, welches die flüssige Suboxidprobe enthält, eingeführt, daß sich das noch offene Ende der Kapillare wenige Millimeter über der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Schließlich wird evakuiert, und das Vorratsgefäß so weit geneigt, bis die Kapillarenöffnung in die Flüssigkeit eintaucht. Beim anschließenden Einlassen von Argon werden dann einige mm^3 der flüssigen Probe in die Kapillare hineingedrückt. Danach kann die Öffnung der nun mit dem Suboxid gefüllten Kapillare durch Zusammenquetschen auf einer Strecke von ca. 5 mm abgedichtet werden. Kontrollversuche haben ergeben, daß sich der Schmelzpunkt einer so präparierten Cs-Probe im Rahmen der Meßgenauigkeit über mehrere Wochen nicht verändert. Undichtigkeiten geben sich durch Herausquellen der Substanz aus der Kapillare zu erkennen.

Durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff kann das in der Stahlkapillare befindliche Suboxid innerhalb von 3–5 Sekunden zunächst abgeschreckt und dann in den vorgekühlten Aluminiumzylinder eingesetzt werden. Das im Inneren der Probe befindliche Thermoelement erlaubt dabei eine ständige Kontrolle der Probentemperatur.

Herrn F. Kögel danken wir für die Probenpräparation.

- [1] A. Simon, W. Brämer u. H. J. Deiseroth, Inorg. Chem., im Druck.
- [2] A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. **395**, 301 (1973).
- [3] A. Simon u. H. J. Deiseroth, Rev. Chim. Miner. **13**, 98 (1976).
- [4] A. Simon, Naturwissenschaften **58**, 632 (1971); Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [5] A. Simon, W. Brämer, B. Hillenkötter u. H. J. Kullmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **419**, 253 (1976).
- [6] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. **4**, 138 (1971).
- [7] Powder Diffraction File Nr. 24-1418, JCPDS 1976.
- [8] S. Richards u. J. S. Kasper, Acta Crystallogr. B **25**, 237 (1969).
- [9] D. B. Sullenger, K. D. Philipps, P. W. Seabaugh, C. R. Hudgens, D. E. Sands u. J. S. Cantrell, Science **163**, 935 (1969).
- [10] W. B. Pearson, The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys, S. 296, Wiley Interscience, New York 1972.
- [11] W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934.
- [12] A. L. Rheingold, Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, S. 117, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1977.
- [13] A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. **395**, 301 (1973).
- [14] A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. **422**, 208 (1976).