Na₃O(CN) – das erste Alkalimetallchalkogenidpseudohalogenid

Na₃O(CN) – the First

Alkali Metal Chalcogenide Pseudohalide

Karin Hippler, Stephan Sitta,
Regina Wortmann und Horst Sabrowsky*

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

Z. Naturforsch. **45b**, 407–408 (1990);
eingegangen am 26. Oktober 1989

Alkali Metal Chalcogenide Pseudohalide, X-Ray

The colourless compound Na₃O(CN) has been prepared. The characterization by X-ray powder methods leads to a cubic primitive lattice (Pm3m) with $a = 456(2)$ pm ($Z = 1$). The structure is related to the *anti*-perovskite type.

Einleitung

Die in letzter Zeit bekanntgewordenen Alkalimetallchalkogenidhalogenide M₃OX, M₄OX₂ sowie M₇O₃X₃ (M = Alkalimetall, X = Halogen) erweisen sich strukturell vornehmlich als Vertreter der Perowskitfamilie (K₂NiF₄-Typ bzw. Sr₃Ti₂O₇-Typ) [1–3]. Zur Erweiterung dieser Kenntnisse interessieren uns, inwieweit auch homologe Verbindungen mit Pseudohalogenidionen wie z. B. CN[−] existieren und sich strukturell an die Alkalimetallchalkogenidhalogenide anschließen. Hier wird über Na₃O(CN) als ersten Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse der Alkalimetallchalkogenidpseudohalogenide berichtet.

Experimentelles

Die Darstellung von Na₃O(CN) gelang durch Tempern (3–6 d, 640–770 K) äquimolarer Gemenge aus Na₂O und NaCN in verschlossenen Korund- und Silbertiegeln, die sich in versiegelten Duran- bzw. Quarzglasampullen befanden. Na₃O(CN) lag danach als farblose, jeweils zu einem Stäbchen gesinterte Probe vor. Die Guinieraufnahmen von Na₃O(CN) sind in ihrer Reflexabfolge ähnlich denen von Na₃OCl ($a = 449,6(2)$ pm) und Na₃OBr ($a = 457(3)$ pm) und lassen sich ent-

sprechend kubisch mit $a = 456(2)$ pm vollständig indizieren. Hieraus kann man schließen, daß Na₃O(CN) ebenfalls im kubischen *anti*-Perowskit-Typ mit einer Formeleinheit ($Z = 1$) kristallisiert. Die kubische Symmetrie der Elementarzelle ist aber nur dann zu verstehen, wenn man annimmt, daß die hantelförmigen CN[−] rotieren und im Mittel ein kugelförmiges Anion vortäuschen. Da das Formfaktorprofil für das als Kugel aufzufassende CN[−] nicht bekannt ist, wurde hierfür der Atomformfaktor des isoelektronischen Si-Atoms für die Intensitätsrechnung als Näherung gewählt. Aufgrund dieser Vereinfachung werden die Intensitäten besonders für die Reflexe 300 und 210 im Vergleich zu den beobachteten Werten zu klein berechnet (Tab. I).

Das über die Gitterkonstante ermittelte Zellvolumen ($V_Z = 57,1$ cm³) und das aus den Molvolumina der Ausgangskomponenten abgeschätzte Volumen ($V_A = 56,5$ cm³) zeigen, daß die Verbindungsbildung wie bei Na₃OCl aus Na₂O und NaCl unter geringer Volumenexpansion stattfindet.

Ergebnisse und Diskussion

Im System Na₂O/NaCN wurde als erster Vertreter der Alkalimetallchalkogenidpseudohalogenide die Phase Na₃O(CN) gefunden, die analog zu Na₃OCl und Na₃OBr im *anti*-Perowskit-Typ kristallisiert. Aufgrund der vorliegenden Symmetrie der Elementarzelle von Na₃O(CN) muß man wie bei NaCN auf verschiedene Rotationsformen des

Tab. I. Kubische Indizierung und beobachtete Reflexintensitäten (I_o) einer repräsentativen Guinieraufnahme ($\text{Cu}_{K\alpha 1}$) von Na₃O(CN). Für die Intensitätsrechnung (I_c) wurden in der Raumgruppe Pm3m (No. 221) die Punktlagen folgendermaßen belegt: 3 Na⁺ in 3 d; 1 CN[−] in 1 b; 1 O^{2−} in 1 a; $a = 456(2)$ pm.

hkl	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$	I_o	$I_c \cdot k$
100	2835	2863	3	1,11
110	5700	5727	3	2,13
111	8554	8591	10	9,82
200	11402	11455	10	10,00
210	14262	14319	5	0,33
211	17109	17121	< 1	0,60
220	22824	22911	7	6,72
300 } 221 }	25680	{ 25775 25775	3	{ 0,02 0,06
310		28535		—
311	31406	31481	4	4,95
222	34264	34370	3	2,50

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Sabrowsky.

Cyanid-Ions im Kristallgitter schließen [4]. Es ist deshalb denkbar, daß bei tieferen Temperaturen durch Aufhebung der Rotation weitere Modifikationen von $\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$ auftreten.

Mit der Darstellung weiterer Vertreter dieser Substanzklasse sowie mit eingehenderen physikali-

schen Untersuchungen an $\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$ sind wir beschäftigt.

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] H. Sabrowsky, K. Hippler und P. Vogt, Z. Naturforsch. **44b**, 373 (1989).

- [3] R. Wortmann, S. Sitta und H. Sabrowsky, Z. Naturforsch. **44b** (11/1989).
[4] H. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin und W. Wong-Ng, Powder Diffractional Journal **1**, 270 (1986).