Eine neue Modifikation von $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$

A New Modification of $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$

D. Trinschek, M. Jansen*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str.1, D-53121 Bonn

Z. Naturforsch. **51 b**, 917–921 (1996); eingegangen am 24. November 1995

Sodium Zincates, Crystal Structure, Anti Spinel Type

A new modification of $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ has been synthesized *via* solid state reaction. According to the single crystal structure determination, the compound crystallizes in the space group P4_32_12 (No. 96) with lattice parameters $a = 6.1812(2)$, $c = 9.4479(4)$ Å, $Z = 4$. The structure consists of ZnO_4 tetrahedra connected via edges and corners forming a three-dimensional network. The structure can be described as an distorted anti spinel.

Einleitung

Im bereits intensiv bearbeiteten System $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ waren bis vor kurzem nur zwei Verbindungen bekannt: $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ [1] und Na_6ZnO_4 [2]. Im Zuge der Untersuchung der Natriumionenleitfähigkeit von Natriumoxozinkaten haben wir das System $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ erneut präparativ bearbeitet. In diesem Zusammenhang wurde eine neue Präparationstechnik entwickelt. Ihre Anwendung führte überraschend zur Darstellung von $\text{Na}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$ [3] und Na_2ZnO_2 [4], zweier bisher nicht bekannter Verbindungen. Darüberhinaus erhielten wir unter bestimmten Reaktionsbedingungen eine neue, tetragonale Modifikation von $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$.

Experimentelles

Darstellung der Proben

$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ wurde aus NaN_3 (Merck, p.a.), NaNO_2 (Merck, p. a.) und reaktivem ZnO (aus der Zersetzung von ZnC_2O_4 [5]) in einer Festkörperreaktion dargestellt. Die Ausgangsverbindungen wurden getrocknet (2 h bei $150^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar) und im Molverhältnis 3 : 1 : 4 vermengt. Das Gemenge wurde zunächst in einem Achatmörser, danach 20 min in einer Kugelmühle homogenisiert (Pulverisette 7, Fritsch GmbH) und in das Reaktionsgefäß, einen kupferausgekleideten Kleinautoklaven aus Stahl (vgl. [3]), eingefüllt. Bei Hochdruckversuchen (Argondrucke bis 6 kbar) wurde statt der Kleinautoklaven ein Autoklav aus hochwarmfestem Edelstahl (ATS 351) verwendet [6]. Nach erneuter Trocknung des Eduktgemenges (5 h im Vakuum bei 200 – 220°C) wurde das Reaktionsgefäß verschlossen und im Röhrenofen erhitzt. Unterhalb 260°C wurde eine Heizrate von $100^\circ\text{C}/\text{h}$, darüber

$5^\circ\text{C}/\text{h}$ verwendet. Endtemperatur und Reaktionszeit wurden bei den Versuchen in weiten Grenzen (450 – 830°C bzw. 2–30 d) variiert.

Einkristallpräparation

Zur Einkristallzüchtung wurde ein Gemenge von NaN_3 , NaNO_2 und ZnO mit einem Na : Zn-Verhältnis 6 : 4 („ Na_2O^+ -Überschuß“) auf 830°C aufgeheizt (Heizrate $5^\circ\text{C}/\text{h}$). Nach der anschließenden 20-tägigen Temperung wurde die Probe in einer nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzten, tiefschmelzenden Metallegierung (Rose'sches Metall, Schmp. 94°C) abgeschreckt. Das Reaktionsprodukt enthielt neben der tetragonalen $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ -Modifikation eine geringe Menge der monoklinen Form und die Nachbarphase Na_2ZnO_2 (vgl. Abb. 1). Die Kristalle der tetragonalen $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ -Form waren

Abb. 1. Pulverdiffraktogramm von tetragonalem $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$; oben: gemessenes Pulverdiffraktogramm (Reflexe von Na_2ZnO_2 sind mit | gekennzeichnet); unten: Mit THEO [7] anhand der Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Jansen.

Tab. I. Auswertung eines Pulverdiffraktogramms von tetragonalem $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ ($\text{CuK}\alpha_1$ / Germaniummonochromator), Kalibrierung mit Si ($a = 5,4309 \text{ \AA}$); aufgelistet sind Reflexe mit $d > 1,29$, bez. weiterer Daten vgl. [6].

h	k	l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
1	0	1	5,1730	5,1725	21
1	1	1	3,9673	3,9668	71
1	1	2	3,2095	3,2082	4
2	0	0	3,0903	3,0906	6
1	2	0	2,7639	2,7643	11
1	2	1	2,6524	2,6531	6
2	0	2	2,5862	2,5863	100
1	2	2	2,3858	2,3858	18
0	0	4	2,3616	2,3620	35
2	2	0	2,1853	2,1854	63
1	3	1	1,9138	1,9141	13
1	0	5	1,8068	1,8070	10
1	2	4	1,7956	1,7957	13
1	1	5	1,7344	1,7344	11
3	0	3	1,7239	1,7242	7
2	3	0	1,7144	1,7143	5
2	3	1	1,6870	1,6868	12
1	3	3	1,6611	1,6608	9
3	2	2	1,6114	1,6115	9
2	2	4	1,6041	1,6041	41
4	0	0	1,5454	1,5453	15
1	4	0	1,4992	1,4992	12
1	4	1	1,4807	1,4806	5
4	0	2	1,4687	1,4687	5
1	4	2	1,4291	1,4289	15
2	0	6	1,4030	1,4030	19
2	3	4	1,3876	1,3874	6
2	4	0	1,3823	1,3822	5
1	3	5	1,3587	1,3586	11
2	4	2	1,3262	1,3265	19
4	0	4	1,2931	1,2931	17

ausnahmslos von Rissen durchsetzt bzw. zerbrochen. Unter getrocknetem Paraffin wurde ein für Einkristalluntersuchung ausreichend großes, sehr unregelmäßig geformtes Kristallbruchstück präpariert.

Röntgenographische Charakterisierung

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit Hilfe eines *Stadi P*-Pulverdiffraktometers (STOE, $\text{CuK}\alpha_1$, Germaniummonochromator) aufgenommen. Aus einem Pulverdiffraktogramm wurden die Gitterkonstanten von $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ bestimmt (vgl. Tab. I). Von einem ausgewählten Einkristall wurden Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen angefertigt. Die anhand der Einkristallaufnahmen bestimmten Auslöschungsbedingungen und die Laue-Symmetrie verwiesen auf die Raumgruppen $P4_12_1$ (Nr. 92) oder die dazu enantiomorphe $P4_32_1$ (Nr. 96). Die

Tab. II. Kristallographische Daten und Parameter der Datensammlung von tetragonalem $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$.

Raumgruppe	$P 4_12_1$ (Nr. 96)
Gitterkonstanten (aus Pulverdaten)	$a = 6,1812(2) \text{ \AA}$ $c = 9,4479(4) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$V = 360,98(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinh. / Elementarzelle	$Z = 4$
Kristallform, -farbe	unregelmäßiges Bruchstück, farblos
Kristallgröße	$0,18 \times 0,15 \times 0,08 \text{ mm}^3$
Röntgenographische Dichte	$4,135 \text{ g/cm}^3$
Diffraktometer	CAD4 (Enraf-Nonius)
Strahlung/Monochromator	$\text{MoK}\alpha$ / Graphit
Abtastbreite ($^\circ$)	$0,7 + 0,35 \cdot \tan \Theta$
Scan-Modus	$\omega - \frac{2}{3}\Theta$
Max. Meßzeit pro Reflex	60 s
Meßbereich	$\Theta = 0-45^\circ$
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-8, 12
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-12, 11
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-18, 18
Anzahl der gemess. Reflexe	8457
Anzahl sym. unabh. Reflexe	1490
Reflexe mit $F_o > 4 \sigma(F_o)$	1119
Anzahl der verfein. Parameter	35
R_{int}	0,0447
$R1$	0,0527 (1316 Reflexe)
wR2 ^a	0,134
Goof	1,156
Restelektronen / $\text{\AA}^3$	max.: 7,7; min.: -2,8

^a Wichtungsschema: $1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0855 \cdot P)^2 + 0,39 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$.

Tab. III. Lageparameter und isotrope Temperaturparameter für tetragonales $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$, Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Zn	8b	0,74308(5)	0,54606(6)	0,11460(3)	0,0075(1)
Na	8b	0,4650(3)	0,2545(3)	0,8551(2)	0,0145(3)
O1	8b	0,0148(3)	0,2577(4)	0,6588(2)	0,0090(3)
O2	4a	0,1737(4)	0,1737(4)	0,000000	0,0117(5)

Intensitätsdatensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius, $\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator). Tab. II enthält die Meßparameter der Datensammlung. Die Lösung der Struktur wurde mit direkten Methoden durchgeführt (SHELXS-86 [8]), zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-93 [9] verwendet. Der untersuchte Kristall erwies sich als systematisch verzwilligt: er bestand aus beiden Enantiomeren im Verhältnis 0,29 : 0,71 (SHELXL-93). Tab. III enthält Atomkoordinaten, Tab. IV die Temperaturfaktoren als Ergebnis der letzten

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn1	0,0071(2)	0,0070(2)	0,0084(1)	0,0003(1)	0,0001(1)	-0,0006(1)
Na1	0,0108(6)	0,0171(1)	0,0155(5)	-0,0001(5)	0,0014(4)	-0,0010(5)
O1	0,0087(7)	0,0079(8)	0,0105(7)	-0,0007(6)	0,0006(5)	-0,0028(6)
O2	0,0104(7)	0,0104(7)	0,014(1)	0,0045(7)	-0,0045(7)	-0,0003(9)

	O1	O2
Zn	1,971(2), 1,982(2), 2,074(2)	1,915(1)
Na	2,359(3), 2,393(3), 2,514(3)	2,316(3)

M	O1–M–O1'	O2–M–O2'	O1–M–O2
Zn	92,9(1), 102,6(1), 106,9(1)	—	110,3(1), 117,7(1), 122,1(1)
Na	80,6(1), 83,3(1), 97,9(1)	99,5(1)	74,0(1), 76,1(1), 116,1(1), 126,8(1), 132,5(1)

Verfeinerung*. Die Abbildungen wurden mit dem Programm KPLLOT erstellt [10].

Ergebnisse und Diskussion

Tetragonales $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ konnte bisher nicht phasenrein hergestellt werden. Die röntgenographische Dichte der tetragonalen Phase (4,137(1) g/cm³) ist um 0,2% höher als die der monoklinen Form (4,128(1) g/cm³). Versuche unter erhöhten Drücken (bis 6 kbar) zeigten einen deutlichen Einfluß des Drucks auf die Produktzusammensetzung. So enthielt das Produkt bei einer Reaktion bei 460°C unter Normaldruck ausschließlich die monokline Form, das Produkt einer Reaktion bei gleicher Temperatur unter einem Druck von 1,5 kbar (Argon und Stickstoff) dagegen beide Modifikationen im Verhältnis monoklin : tetragonal von etwa 4 : 1. Aus diesem Verhalten schließen wir, daß die tetragonale Modifikation eine Hochdruckform darstellt, die unter Normaldruck metastabil ist.

In der tetragonalen Form ist Zink angenähert tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert. Drei Ecken der Koordinationspolyeder sind mit O1 besetzt, die vierte mit O2. Die Zn–O Abstände (vgl. Tab. V) liegen im Bereich zwischen 1,915 und 2,074 Å, die O–Zn–O Winkel zwischen 92,8 und 122,1° (vgl. Tab. VI). Die Atomabstände entsprechen weitgehend den Abständen im monoklinen $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ [1]

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404913 angefordert werden.

Tab. IV. Temperaturparameter^a [Å²] für tetragonales $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$, Standardabweichungen in Klammern.

^a Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

Tab. V. Bindungslängen [Å] für tetragonales $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$, Standardabweichungen in Klammern.

Tab. VI. Bindungswinkel [°] für tetragonales $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$, Standardabweichungen in Klammern.

Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Zn/O-Teilstruktur in tetragonalem $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$.

und im Na_6ZnO_4 [2]. Die ZnO_4 -Tetraeder sind miteinander über Ecken und Kanten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (vgl. Abb. 2). Der Ladungsausgleich erfolgt über Natriumionen, die ebenfalls von je vier Sauerstoffatomen umgeben sind.

In der Anionenpackung kann keine einfache Regelmäßigkeit gefunden werden. Für die Beschreibung der Strukturen vieler Oxide, für die diese Aussage zutrifft, führt jedoch oft nach O'Keefe und Hyde [11] die Umkehrung der traditionellen Sichtweise weiter. Statt der Anionenpackung kann die Packung der Kationen zu einer Systematisierung herangezogen werden. Die Anionen sind dann in den Lücken dieser Packung angeordnet. Bei dieser Betrachtungsweise sind die Strukturen beider Modifikationen von $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ auf sehr einfache Weise zu beschreiben. Die Kationen sind sowohl in der tetragonalen wie auch in der monoklinen Modifikation zu angenähert dicht gepackten Schichten angeordnet, die die gleiche relative Anordnung von Na^+

Abb. 3. Vergleich der Kationenschichten im tetragonalen (links) und monoklinen $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ (rechts).

Abb. 4. Kationendoppelschichten in tetragonalem $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$; mit Sauerstoff besetzte Polyeder sind schraffiert.

und Zn^{2+} aufweisen (vgl. Abb. 3). Die Strukturen unterscheiden sich jedoch in der Stapelung dieser Schichten und der Besetzung der „Lücken“ durch Sauerstoffatome. In tetragonalem $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ sind die Schichten zu einer angenähert kubisch dichten, in monoklinem $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ dagegen zu einer angenähert hexagonal dichten Kationenpackung angeordnet. Die Besetzung der Lücken der kationischen Teilstruktur mit Sauerstoff in der tetragonalen Modifikation ist in Abbildung 4 dargestellt. Es liegen abwechselnd zwei Schichtpakete vor; in einer sind $3/4$ der Oktaederplätze, in der zweiten $1/4$ der Oktaeder- und $1/4$ der Tetraederplätze von Sauerstoff besetzt. Die besetzten Polyeder sind untereinander ausschließlich ecken- und kantenverknüpft. Die Struktur des tetragonalen $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ stellt somit einen anti-Typ zu der Spinell-Struktur dar: Die Sauerstoffpositionen des Spinells sind durch Natrium-

Abb. 5. Kristallstruktur von monoklinem $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ dargestellt in Form von Kationen-Polyedern; mit Sauerstoff besetzte Polyeder sind schraffiert.

und Zinkatome, die Magnesium- und Aluminiumlagen durch Sauerstoffatome besetzt.

Die Struktur der monoklinen Modifikation von $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ kann von der Nickelarsenid-Struktur abgeleitet werden (anti-NiAs-Typ). Die Natrium- und Zinkatome besetzen die Positionen der Arsenatome, die Sauerstoffatome dagegen $3/4$ der Nickel-Positionen (s. Abb. 5). Im Gegensatz zur tetragonalen $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ -Modifikation sind hier die durch Sauerstoff besetzten Polyeder (verzerrte Oktaeder) flächenverknüpft.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

- [1] R. Hoppe, P. Kastner, Z. Anorg. Allg. Chem. **393**, 105 (1972).
- [2] R. Baier, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **546**, 122 (1987).
- [3] D. Trinschek, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **622**, 245 (1996).
- [4] D. Trinschek, M. Jansen, Z. Naturforsch. **51b**, 711 (1996).
- [5] G. F. Hüttig, T. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **207**, 234 (1932).
- [6] D. Trinschek, M. Jansen, geplante Dissertation D. Trinschek, Univ. Bonn (1996).
- [7] Fa. STOE, Programm THEO, Softwarepaket VISUAL X POW.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Göttingen (1986).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen (1993).
- [10] R. Hundt, KPLOTT, Programm zum Zeichnen von Kristallstrukturen, Univ. Bonn (1979).
- [11] M. O'Keefe, B. G. Hyde, Structure and Bonding 61, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1985).