

Na₂ZnO₂, ein neues Natriumzinkat

Na₂ZnO₂, a New Sodium Zincate

D. Trinschek, M. Jansen*

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

Z. Naturforsch. **51 b**, 711–714 (1996); eingegangen am 10. August 1995

Sodium Zincates, Crystal Structure, Metastability

By reacting Na₂O, which was produced *in situ* from NaN₃ and NaNO₂, with reactive ZnO in the solid state, the synthesis of Na₂ZnO₂ has been achieved. Na₂ZnO₂ is metastable up to about 750 °C. The novel sodium zincate crystallizes in the space group P2₁/c (No. 14) with the lattice parameters $a = 7.7352(2)$, $b = 5.9782(2)$, $c = 5.7248(2)$ Å, $\beta = 94.934(3)^\circ$, $Z = 4$. According to a single crystal structure determination it is an representative of the anti type of the Ln₂S₂O (Ln = Er, Tm, Yb, Dy) structure.

Einleitung

Unter Anwendung einer neuen Präparationsmethode für Natriumoxometallate gelang uns die Darstellung von vorher unbekanntem Na₁₀Zn₄O₉ [1]. Die einfache und sehr effektive Synthesetechnik bot sich zur erneuten Untersuchung des Systems Na₂O/ZnO, vor allem zur Herstellung und Kristallzüchtung des lange gesuchten Na₂ZnO₂ an. Über Versuche zu dessen Darstellung wurde mehrmals berichtet [2, 3], ein Strukturvorschlag für „Na₂ZnO₂“ ist in der Dissertation von Baier [4] beschrieben. Anhand der kristallographischen Daten dieser Verbindung kann jedoch festgestellt werden, daß es sich hierbei um Na₁₀Zn₄O₉ [1] handelt.

Experimentelles

Darstellung der Proben

Zur Präparation von Na₂ZnO₂ verwendeten wir die gleiche Methode wie zur Darstellung von Na₁₀Zn₄O₉ [1]. Nach der Vortrocknung (2 h bei 150 °C/10⁻³ Torr) werden die Ausgangsverbindungen NaN₃ (Merck, p. a.), NaNO₂ (Merck, p. a.) und ZnO (aus Zersetzung von ZnC₂O₄ [5]) im Molverhältnis 3 : 1 : 2 vermengt. Das Gemenge wird zunächst in einem Mörser verrieben, danach 20 min in einer Kugelmühle homogenisiert (Pulverisette 7, Fritsch GmbH) und in einen kupferausgekleideten Stahliegel eingefüllt. Nach einer erneuten Trocknung der Eduktmischung (5 h im Vakuum bei 200 - 220 °C) wird das Reaktionsgefäß verschlossen und anschließend im Röhrenofen auf 260 °C erhitzt. Mit 5 °C/h wird die Ofentemperatur

auf 390 °C erhöht. Bei anschließendem Tempern der Probe bei 390 °C und einer Reaktionsdauer von 20 h entsteht feinkristallines Na₂ZnO₂, das stets durch kleinere Mengen an Na₇Zn₂O₃ und Na₁₀Zn₄O₉ verunreinigt ist. Einkristalle von Na₂ZnO₂ wurden durch zwanzigtägige Reaktion bei 800 °C und anschließendes Abschrecken der Probe in einer tiefschmelzenden Metallegierung (Rose'sches Metall, Schmp. 94 °C) erhalten.

Einkristallpräparation

Na₂ZnO₂ bildet plättchenförmige, farblose Kristalle (Dicke < 0,01 mm). Mit Hilfe eines Stereomikroskops wurde unter getrocknetem Paraffin ein Einkristall ausgewählt und unter Schutzgas in ein Markröhrchen überführt.

Röntgenographische Charakterisierung

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit Hilfe eines Pulverdiffraktometers (Stadi P, STOE, CuKα₁, Germaniummonochromator) aufgenommen. Aus einem Pulverdiffraktogramm wurden die Gitterkonstanten von Na₂ZnO₂ bestimmt (vgl. Tab. I). Von einem ausgewählten Einkristall wurden mit einer Weissenberg-Kammer (Y800, STOE) Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen angefertigt, die Intensitätsdatensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius, MoKα, Graphitmonochromator). Auslöschungsbedingungen und Laue-Symmetrie wiesen eindeutig auf die Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14). Tabelle II enthält die Meßparameter der Datensammlung. Die Lösung der Struktur wurde mit direkten Methoden durchgeführt (SHELXS-86 [6]), zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-93 [7] verwendet. Die Abbildungen wurden mit dem Programm KPLOT erstellt [8].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Jansen.

Tab. I. Auswertung eines Pulverdiffraktogramms von Na₂ZnO₂ (CuKα₁ / Germaniummonochromator), Kalibrierung mit Si (*a* = 5,4309 Å); aufgelistet sind Reflexe mit *d* > 1,83, bez. weiterer Daten vgl. [10].

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>I</i> _{obs}
1	0	0	7,712	7,707	100
1	1	0	4,724	4,724	18
0	1	1	4,128	4,127	20
-1	1	1	3,736	3,736	81
1	1	1	3,547	3,547	7
2	1	0	3,238	3,239	18
-2	1	1	2,908	2,908	9
1	2	0	2,786	2,787	7
-1	0	2	2,752	2,753	5
0	2	1	2,647	2,648	16
1	0	2	2,603	2,603	43
3	0	0	2,568	2,569	27
-1	2	1	2,535	2,535	3
1	2	1	2,474	2,474	60
-2	0	2	2,393	2,393	25
3	1	0	2,360	2,360	21
-2	2	1	2,224	2,224	48
2	0	2	2,204	2,203	10
2	2	1	2,142	2,143	8
2	1	2	2,067	2,068	9
0	2	2	2,064	2,063	13
-1	2	2	2,025	2,025	6
1	2	2	1,962	1,963	3
3	2	0	1,949	1,948	3
4	0	0	1,927	1,927	9
-3	2	1	1,882	1,882	28
3	0	2	1,832	1,832	7

Tabelle III enthält Atomkoordinaten, Tabelle IV die Temperaturfaktoren als Ergebnis der letzten Verfeinerung*.

Ergebnisse und Diskussion

Das bei 390 °C hergestellte Produkt ist stets mit den Nachbarphasen Na₂Zn₂O₃ und Na₁₀Zn₄O₉ verunreinigt (vgl. Abb. 1). Sowohl die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 450 °C bei gleicher Reaktionszeit, wie auch die Erhöhung der Reaktionszeit auf 50 h bei gleichbleibender Reaktionstemperatur haben zur Folge, daß das Reaktionsgemenge kein Na₂ZnO₂ mehr enthält. Bei der Umsetzung entsteht also zunächst Na₂ZnO₂,



* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404761 angefordert werden.

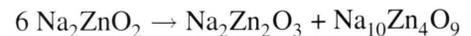
Tab. II. Kristallographische Daten und Parameter der Datensammlung von Na₂ZnO₂.

Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterkonstanten (aus Pulverdaten)	<i>a</i> = 7,7352(2) Å <i>b</i> = 5,9782(2) Å <i>c</i> = 5,7248(2) Å <i>β</i> = 94,934(3)°
Volumen der Elementarzelle	<i>V</i> = 263,75(1) Å ³
Formeleinh. / Elementarzelle	<i>Z</i> = 4
Kristallform	rechteckiges Plättchen
Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße	0,05 mm × 0,03 mm
Röntgenographische Dichte	3,61 g/cm ³
Diffraktometer	CAD4
Strahlung/Monochromator	MoKα / Graphit
Abtastbreite (°)	0,7 + 0,35 · tan <i>θ</i>
Scan-Modus	<i>ω</i> - $\frac{2}{3}$ <i>θ</i>
Max. Meßzeit pro Reflex	60 s
Meßbereich	<i>θ</i> = 0 - 40°
<i>h</i> _{min} , <i>h</i> _{max}	-3, 13
<i>k</i> _{min} , <i>k</i> _{max}	-2, 10
<i>l</i> _{min} , <i>l</i> _{max}	-10, 10
Anzahl gem. Reflexe	1886
Anzahl sym. unabh. Reflexe	1604
Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4 <i>σ</i> (<i>F</i> ₀)	1119
Anzahl verfein. Parameter	47
<i>R</i> _{int}	0,0078
<i>R</i> ₁	0,082 (1119 Reflexe)
GooF	1,26
Restelektronen / Å ³	max.: 4,6; min.: -4,3

Tab. III. Lageparameter und isotrope Temperaturparameter für Na₂ZnO₂, Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Zn	4e	0,3672(1)	0,1059(1)	0,3545(1)	0,0091(2)
Na1	4e	0,6775(5)	0,1448(6)	0,0706(6)	0,0157(6)
Na2	4e	0,0274(5)	0,2584(6)	0,0087(6)	0,0147(6)
O1	4e	0,5634(7)	0,6231(9)	0,8004(8)	0,0112(8)
O2	4e	0,1492(7)	0,5340(9)	0,7515(9)	0,0118(8)

das bereits bei der Herstellungstemperatur nach



zu zerfallen beginnt. Eine umfassende Variation der Reaktionsparameter zeigte, daß es zur erneuten Bildung von Na₂ZnO₂ erst bei einer Reaktionstemperatur oberhalb von 750 °C kommt. Der Gehalt der Proben an Na₂ZnO₂ ist dann aber stark von der Abkühlgeschwindigkeit der Präparate abhängig: Läßt man die Proben im Röhrenofen abkühlen, ist im Produkt kein Na₂ZnO₂ nachzuweisen, werden sie dagegen von der Reaktionstemperatur innerhalb weniger

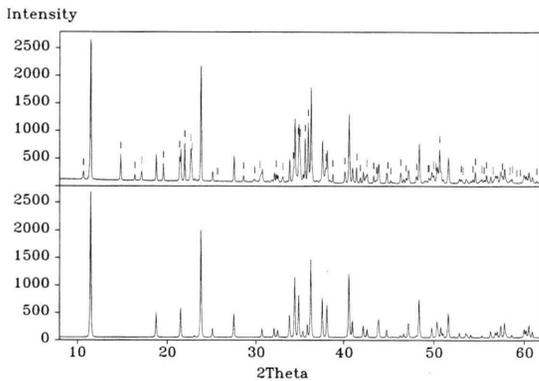
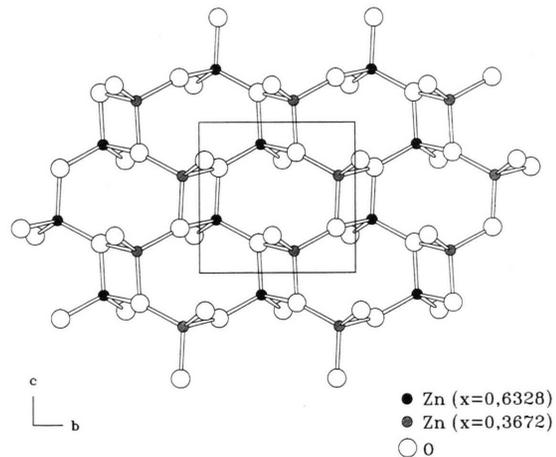
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Zn1	0,0114(4)	0,0085(3)	0,0071(3)	0,0002(2)	0,0006(2)	-0,0006(3)
Na1	0,019(1)	0,015(1)	0,014(1)	-0,001(1)	0,006(1)	-0,0005(11)
Na2	0,018(1)	0,016(1)	0,010(1)	-0,001(10)	0,002(1)	0,0006(11)
O1	0,016(2)	0,012(2)	0,005(2)	0,003(1)	0,003(1)	-0,004(2)
O2	0,011(2)	0,013(2)	0,011(2)	-0,001(2)	0,0008(14)	0,000(2)

	O1	O2
Zn	1,945(5), 2,005(5), 2,086(5)	1,929(5)
Na1	2,296(6), 2,486(7), 2,705(7)	2,462(6), 2,508(7)
Na2	—	2,352(7), 2,370(6), 2,377(7), 2,451(7)

M	O1–M–O1'	O2–M–O2'	O1–M–O2
Zn	110,2(2), 104,2(1), 92,5(2)	—	119,4(2), 118,5(2), 107,4(2)
Na1	83,4(1), 98,3(2), 77,1(2)	101,8(2)	120,2(2), 121,3(2), 80,8(2), 77,4(2)
Na2	—	109,5(3), 97,5(2), 105,4(2), 103,6(2), 105,5(2), 133,8(3)	—

Tab. IV. Temperaturparameter^a [\AA^2] für Na₂ZnO₂, 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 [\AA] für Na₂ZnO₂, Standardabweichungen in Klammern.Tab. VI. Bindungswinkel [$^\circ$] für Na₂ZnO₂, Standardabweichungen in Klammern.Abb. 1. Pulverdiffraktogramm von Na₂ZnO₂; oben: gemessenes Pulverdiffraktogramm (mit \cdot sind Reflexe von Na₂Zn₂O₃, mit | Reflexe von Na₁₀Zn₄O₉ gekennzeichnet); unten: Mit THEO [9] anhand der Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm.Abb. 2. Aufbau einer (ZnO₂)_n Schicht in Na₂ZnO₂, Blickrichtung *a*.

Sekunden auf Temperaturen unter 150 °C abgeschreckt, enthalten die Produktgemenge vorwiegend Na₂ZnO₂. Den höchsten Gehalt an Na₂ZnO₂ (60 - 80%) wiesen Proben auf, die auf 120 °C in einer geschmolzenen Metallegierung (Rose'sches Metall) abgeschreckt wurden. Es gelang jedoch weder bei hohen (750 - 850 °C), noch bei tiefen (300 - 400 °C) Temperaturen, phasenreines Na₂ZnO₂ herzustellen.

Strukturbeschreibung

In Na₂ZnO₂ ist Zink angenähert tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert. Die Zn–O-Abstände (vgl. Tab. V) liegen im Bereich zwischen 1,929 und 2,086 Å, die O–Zn–O-Winkel zwischen 92,5 und 110,2° (vgl. Tab. VI). Die Abstände stimmen mit den für Na₂Zn₂O₃ [11] und Na₆ZnO₄ [12] gefundenen Werten überein. Die ZnO₄-Tetraeder sind zwei-

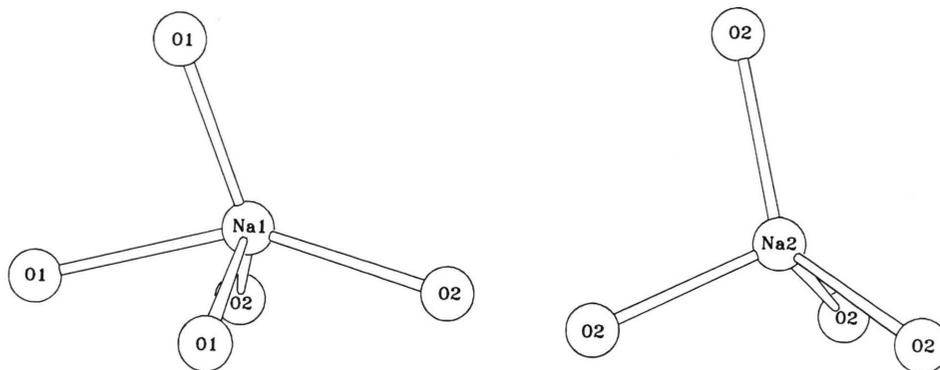


Abb. 3. Koordinationspolyeder der Natriumatome in Na_2ZnO_2 .

dimensional (parallel zur bc -Ebene) über Ecken und Kanten miteinander verknüpft (vgl. Abb. 2). Drei Ecken der Tetraeder sind mit O1 besetzt, die vierte mit O2. Die Verknüpfung der ZnO_4 -Tetraeder zu Schichten erfolgt ausschließlich über O1, das drei Tetraedern gemeinsam ist; O2 ist endständig, also an der Verknüpfung nicht beteiligt. Der Ladungsausgleich und die Verknüpfung der Schichten miteinander erfolgt über Natriumionen; Na1 ist tetragonal-pyramidal, Na2 tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3). Der Strukturtyp, in

dem Na_2ZnO_2 kristallisiert, entspricht dem *anti*-Typ der Strukturfamilie $\text{Ln}_2\text{S}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Er, Tm, Yb, Dy}$) [13, 14]. Die Zink und Natriumatome liegen auf den Sauerstoff bzw. Schwefellagen der $\text{Ln}_2\text{S}_2\text{O}$ -Struktur, die Sauerstoffatome besetzen die Lanthanoid-Lagen.

Dank

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

- | | |
|--|--|
| [1] D. Trinschek, M. Jansen, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 622 , 245 (1996). | [8] R. Hundt, KPLOTT, Programm zum Zeichnen von Kristallstrukturen, Univ. Bonn (1979). |
| [2] R. Hoppe, P. Kastner, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 393 , 105 (1972). | [9] Fa. STOE, Programm THEO, Softwarepaket VISUAL X POW. |
| [3] R. Baier, R. Hoppe, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 546 , 122 (1987). | [10] D. Trinschek, M. Jansen, Dissertation D. Trinschek, Univ. Bonn (1996). |
| [4] R. Baier, R. Hoppe, Dissertation R. Baier, Univ. Gießen (1985). | [11] R. Vielhaber, R. Hoppe, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 338 , 209 (1965). |
| [5] G. F. Hüttig, T. Meyer, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 207 , 234 (1932). | [12] R. Hoppe, P. Kastner, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 409 , 69 (1974). |
| [6] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Göttingen (1990). | [13] K. J. Range, K. G. Lange, A. Gietl, <i>J. Less Common Met.</i> 158 , 137 (1990). |
| [7] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen (1993). | [14] T. Schleidt, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 602 , 39 (1991). |