

Li₇O₂Br₃ – Eine weitere Strukturvariante der neuen Alkalimetallchalkogenidhalogenid-Perowskite

Li₇O₂Br₃ – A Further Structure Variant of the New Alkali Metal Chalcogenide Halide Perovskites

Regina Wortmann, Stephan Sitta und Horst Sabrowsky*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Arbeitsgruppe Festkörperchemie, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

Z. Naturforsch. **44b**, 1348–1350 (1989); eingegangen am 5. Juni 1989

X-Ray, Alkali Metal Chalcogenide Perovskites

The colourless compounds Li₃OBr and Li₇O₂Br₃ have been prepared and characterized by X-ray diffraction techniques. Li₃OBr crystallizes in a cubic primitive lattice (Pm3m) with $a = 405.6(1)$ pm ($Z = 1$). The structure is related to the *anti*-perovskite type. Li₇O₂Br₃ crystallizes in a tetragonal bodycentered lattice (I4/mmm) with $a = 403.5(1)$ pm, $c = 2161(1)$ pm ($Z = 2$) and is isotypic to Sr₃Ti₂O₇.

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Existenz und Kristallstruktursystematik von Alkalimetallchalkogenidhalogeniden konnten bis jetzt die im *anti*-Perowskit-Typ kristallisierenden Verbindungen Na₃OCl und Na₃OBr [1, 2] und Na₄OI₂ mit *anti*-K₂NiF₄-Struktur charakterisiert werden [3, 4]. Im System Li₂O/LiBr fanden wir nun neben Li₃OBr (1:1-Phase) erstmalig auch eine 2:3-Phase der Zusammensetzung Li₇O₂Br₃, die sich stöchiometrisch zwischen M₃OX und M₄OX₂ einordnet.

Experimentelles

Zur Darstellung von Li₃OBr und Li₇O₂Br₃ wurden ihrer Zusammensetzung entsprechende stöchiometrische Gemenge aus Li₂O und LiBr in verschlossenen Korund- bzw. Silberbömbchen, die unter Argon in Duranampullen eingeschmolzen waren, mehrere Tage im Temperaturbereich von 625–725 K getempert. Man erhält so luftempfindliche farblose feinkristalline Proben, deren Guinierdiagramme typisch neue Reflexabfolgen aufweisen (Tab. I und II).

Ergebnisse und Diskussion

In System Li₂O/LiBr wurden die beiden neuen Phasen Li₃OBr und Li₇O₂Br₃ gefunden. Die Guinieraufnahmen von Li₃OBr lassen sich kubisch-primitiv mit $a = 405,6(1)$ pm (Zellvolumen $V_Z = 40,2$ cm³) indizieren (Tab. I), wobei das Zellvolumen gut mit

dem aus den Biltzchen Volumeninkrementen ($V_B = 40,5$ cm³, mit $\text{Li}^+ = 1,5$ cm³) geschätzten und dem aus der Summe der Molvolumina der Ausgangskomponenten ($V_{\text{Li}_2\text{O}} = 14,8$ cm³; $V_{\text{LiBr}} = 25,1$ cm³) gemittelten Wert ($V_A = 39,9$ cm³) übereinstimmt. Die Intensitätsrechnung für Guinierreflexe läßt auf das Vorliegen von Li₃OBr mit *anti*-Perowskitstruktur (Raumgruppe Pm3m) schließen.

Die tetragonale Indizierung einer Guinieraufnahme von Li₇O₂Br₃ führt zu $a = 403,5(1)$ pm und $c = 2161(1)$ pm ($V_Z = 211,9$ cm³; $V_B = 215$ cm³; $V_A = 209,8$ cm³; $Z = 2$). Nach einer Intensitätsrechnung für Guinierreflexe von Li₇O₂Br₃ (Raumgruppe I4/mmm) (Tab. II) liegt Isotypie mit der Struktur von Sr₃Ti₂O₇ [5] vor. Dabei wurden zur Abschätzung der z -Parameter (Tab. II) die der Struktur zugrundeliegenden Perowskiteinheiten als kubisch angenommen und die verbleibende Strecke der c -Achse auf

Tab. I. Kubische Indizierung und beobachtete Reflexintensitäten (I_o) einer repräsentativen Guinieraufnahme ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$) von Li₃OBr. Für die Intensitätsrechnung (I_c) wurden in der Raumgruppe Pm3m (No. 221) die Punktlagen folgendermaßen belegt: 3Li⁺ in 3d; 1Br⁻ in 1b; 1O²⁻ in 1a; $a = 405,6(1)$ pm.

Nr	h	k	l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$	I_o	I_c
1	1	0	0	3586	3607	450	427,0
2	1	1	0	7197	7214	1000	1000,0
3	1	1	1	10799	10821	250	262,1
4	2	0	0	14400	14428	200	266,4
5	2	1	0	18021	18035	200	225,6
6	2	1	1	21622	21642	350	386,2
7	2	2	0	28909	28856	150	197,0

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Sabrowsky.

Tab. II. Tetragonale Indizierung und beobachtete Reflexintensitäten (I_o) einer repräsentativen Guinieraufnahme ($Cu_{K\alpha 1}$) von Li₇O₂Br₃. Für die Intensitätsrechnung wurden in der Raumgruppe I4/mmm (No. 139) die Punktlagen folgendermaßen belegt: 8Li⁺ in 8g, $z = 0,0933$; 4Li⁺ in 4e, $z = 0,1865$; 2Li⁺ in 2a; 4Br⁻ in 4e, $z = 0,3134$; 2Br⁻ in 2b; 4O²⁻ in 4e, $z = 0,0933$; $a = 403,5(1)$ pm, $c = 2161(1)$ pm. Die Stellenangabe der z -Parameter bzw. der I_c -Werte ist unter Vorgabe des Modells programmbedingt.

Nr	h	k	l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$	I_o	I_c
1	0	0	2	492	508	50	8,4
2	0	0	4	2024	2033	80	27,6
3	1	0	1	3754	3771	400	350,5
4	0	0	6	4556	4574	200	162,3
5	1	0	3	4777	4788	100	84,9
6	1	0	5	6810	6821	1000	1000,0
7	1	1	0	7278	7289	500	546,6
8	1	1	2	-	7797	-	10,0
9	0	0	8	-	8132	-	23,5
10	1	1	4	9300	9322	80	51,9
11	1	0	7	-	9871	-	18,1
12	1	1	6	11843	11864	300	289,4
13	0	0	10	12729	12706	200	103,8
14	1	0	9	-	13937	-	0,3
15	2	0	0	14596	14579	250	262,3
16	2	0	2	-	15087	-	1,0
17	1	1	8	-	15422	-	37,3
18	2	0	4	-	16612	-	9,6
19	0	0	12	-	18298	-	18,0
20	2	1	1	18344	18351	100	94,3
21	1	0	11	19016	19020	150	134,7
22	2	0	6	19152	19153	100	101,1
23	2	1	3	-	19367	-	26,0
24	1	1	10	19982	19996	150	151,7
25	2	1	5	21364	21400	400	372,5
26	2	0	8	-	22711	-	22,3
27	2	1	7	-	24450	-	8,1
28	0	0	14	-	24905	-	2,5
29	1	0	13	-	25119	-	11,2
30	1	1	12	-	25587	-	26,4
31	2	0	10	27318	27286	150	137,6
32	2	1	9	-	28516	-	0,6
33	2	2	0	29186	29158	100	99,4
34	2	2	2	-	29666	-	0,6

die beiden Zwischenräume der Doppelschichten aufgeteilt. Die daraus resultierenden Abstände sind Tab. III zu entnehmen.

Atome	Abstand (pm)
Br-Br	403,5
Br-Li _I	285,3
Br-Li _{II}	273,4
Br-O	349,4
Li-O	201,8

Tab. III. Wichtige Abstände in Li₇O₂Br₃.

Die Li₇O₂Br₃-Struktur ist ebenso wie die im System Na₂O/NaI beobachtete Struktur von Na₄OI₂ [3, 4] (*anti*-K₂NiF₄-Typ) eine perowskitverwandte Struktur. Li₇O₂Br₃ ist aus doppelten Perowskitblöcken, die gegeneinander um 1/2, 1/2, 0 verschoben sind, mit der Abfolge ABBA aufgebaut. An den Nahtstellen zwischen den Blöcken liegt ein aufgeweiteter Ausschnitt zweier Schichten (Br-Li: 285,3 pm) der LiBr-Struktur (Br-Li: 275,1 pm) vor (Abb. 1). Die Blöcke AA BB erhält man, indem man in jeder dritten Elementarzelle des Perowskits Li₃OBr eine Li₂O-Schicht entfernt. Analog kann auch die Bildung von Na₄OI₂ aus dem Perowskitgitter durch Entfernung jeder zweiten Na₂O-Schicht und entsprechender Verschiebung aufgefaßt werden.

Bezüglich der Koordinationszahlen in Li₅^[2+4]Li₂^[1+5]O₂^[6]Br₂^[9]Br^[12] (Schreibweise nach Machatschki [6]) findet man gegenüber den Ausgangssubstanzen Li₅^[4]O^[8] und Li₁^[6]Br^[6] für alle Ionen, bis auf die von O²⁻, eine Erhöhung bzw. Beibehaltung der Koordinationszahl. Die Erhöhung der

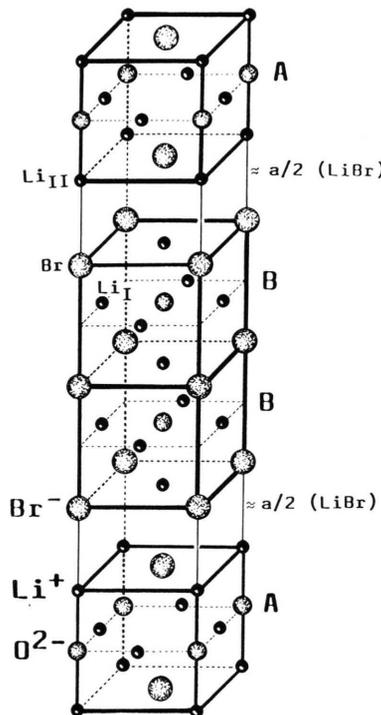


Abb. 1. Tetragonale Elementarzelle von Li₇O₂Br₃ ($Z = 2$). Für die Gitterkonstanten gilt: $a = 403,5$ pm $\approx a(\text{Li}_2\text{OBr})$; $405,6$ pm; $c = 2161$ pm $\approx 4 \times (\text{Li}_3\text{OBr}) + a(\text{LiBr})$; $550,1$ pm).

Koordination von 6 auf 9 für Br^- korrespondiert mit der Aufweitung des der LiBr -Struktur entsprechenden Ausschnitts. Gegenüber der Perowskitstruktur $\text{Li}_3^{[6]}\text{O}^{[6]}\text{Br}^{[12]}$ ist die Koordination für $\text{Li}_7\text{O}_2\text{Br}_3$ zum Teil von 12 auf 9 für Br^- erniedrigt.

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] K. Hippler, S. Sitta, P. Vogt und H. Sabrowsky, *Acta Crystallogr.* (1989), im Druck.
[3] H. Sabrowsky, K. Hippler und P. Vogt, *Z. Naturforsch.* **44b**, 373 (1989).

- [4] H. Sabrowsky, K. Hippler, S. Sitta, P. Vogt und L. Walz, *Acta Crystallogr.* (1989), im Druck.
[5] S. N. Ruddlesden und P. Popper, *Acta Crystallogr.* **11**, 54 (1958).
[6] F. Machatschki, *Monatsh.* **77**, 334 (1947).