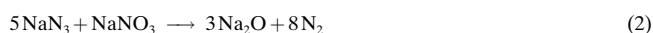
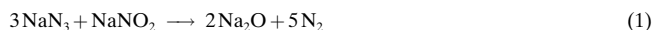


## Ein neuer, einfacher Zugang zu Alkalimetalloxometallaten\*\*

Dieter Trinschek und Martin Jansen\*

Professor Edgar Niecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Alkalimetalloxide sind die stärksten verfügbaren Oxidbasen, wobei die Basizität von  $\text{Li}_2\text{O}$  zu  $\text{Cs}_2\text{O}$  zunimmt. Dementsprechend reaktionsfreudig sind diese bei Feststoffumsetzungen zu ternären Oxiden. Wie die systematischen Arbeiten von Hoppe et al. ergaben, weisen die Kationen in solchen ternären Oxiden der Alkalimetalle viele verschiedene Wertigkeiten sowie vielfältige strukturelle und physikalische Eigenschaften auf. So findet man in dieser Verbindungsklasse Isolatoren ebenso wie ionische und metallische Leiter, maximale (z. B.  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ,<sup>[1]</sup>  $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_7$ <sup>[2]</sup>) oder besonders niedrige Oxidationsstufen ( $\text{K}_2\text{FeO}_2$ ,<sup>[3]</sup>  $\text{Cs}_3\text{AuO}$ <sup>[4]</sup>), besonders kleine ( $\text{K}_2\text{NiO}_2$ <sup>[5]</sup>) und große Koordinationszahlen ( $\text{Na}_3\text{NO}_4$ <sup>[6]</sup>) und ungewöhnliche Koordinationsgeometrien ( $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ ,<sup>[7]</sup>  $\text{KCoO}_2$ <sup>[8]</sup>). Die Synthese dieser Verbindungen ist meist aufwendig und schwierig. Die schweren Alkalimetalle müssen zunächst hergestellt, gereinigt und mit molekularem Sauerstoff zu definiert zusammengesetzten Oxiden, Peroxiden und Hyperoxiden oxidiert werden. All diese Arbeitsschritte müssen unter Inertgas durchgeführt werden, angefangen bei den Ausgangsgemischen, die eingewogen und homogenisiert werden müssen, bis hin zur Aufarbeitung der Reaktionsprodukte. Erschwerend kommt die Eigenschaft der Alkalimetalloxide hinzu, alle gängigen Tiegelmateriale mehr oder weniger stark anzugreifen. Daher müssen die Reaktionsbedingungen meistens sorgfältig gewählt werden. Wir stellen hier einen stark vereinfachten, allgemein anwendbaren neuen Zugang zu multinären Oxiden der Alkalimetalle vor, bei dem die meisten der genannten aufwendigen Schritte umgangen werden. Grundlage ist die von Zintl und von Baumbach<sup>[9]</sup> erstmals beschriebene Umsetzung von Natriumazid mit Natriumnitrit oder -nitrat [Gl. (1) und (2)].



Diese Methode hat sich jedoch nicht zur Herstellung von Natriumoxid durchgesetzt, da es, auch nach unseren eigenen Erfahrungen, häufig und unvorhersehbar zu einem explosionsartigen Reaktionsverlauf kommt. Führt man die Reaktion jedoch im geschlossenen System – in dem sich ein erhöhter Stickstoffdruck aufbauen kann – und in Gegenwart des für die Umsetzung mit dem Alkalimetalloxid vorgesehenen Oxides durch, das das Azid/Nitratgemisch verdünnt, so laufen die Reaktionen stets kontrolliert ab.

Das zylindrische Reaktionsgefäß (Abbildung 1) wird beidseitig über Ringschneiddichtungen verschlossen, die ihrer-

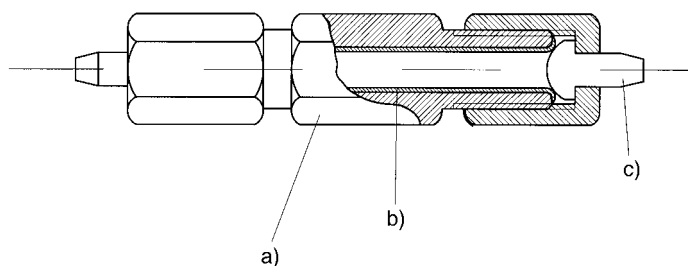
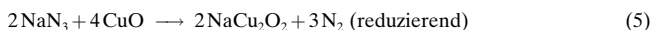
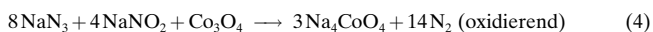
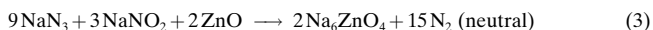


Abbildung 1. Rißzeichnung des zur Durchführung der Versuche verwendeten Tiegels. a) Tiegel (Stahl); b) Innenauskleidung (Kupferrohr); c) Stopfen (Kupfer).

seits mit Überwurfmuttern angezogen werden. Der äußere Mantel besteht aus 9S29-K-Stahl, und der Innenraum wird mit geeigneten Metallen (meist Cu, Au, Pt, Ni, Fe) ausgekleidet.<sup>[\*]</sup> Die gegenüber selbstdichtenden Systemen (Bridgman-Dichtung) weniger wirkungsvollen Ringschneiddichtungen halten zwar unter den Reaktionsbedingungen einem gewissen Überdruck stand, lassen jedoch den größten Teil des im Verlauf der Reaktion gebildeten Stickstoffs gefahrlos entweichen.

Unabhängig vom jeweils bearbeiteten System sind die Arbeitsschritte stets die gleichen: Die eingewogenen Reaktanten – Alkalimetallazid, -nitrit oder -nitrat sowie das jeweilige binäre Oxid als Reaktionspartner – werden sorgfältig miteinander vermischt und zerkleinert. Dies wird in der Regel durch Naßmahlen (Aceton, Ethanol) in einer Planetenkugelmühle erreicht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Ausgangsgemisch getrocknet und in den Reaktionstiegel überführt, der nach Entfernen der Luft unter trockenem Stickstoff oder Argon verschraubt wird. Die Temperaturführung ist im Einzelfall zu optimieren. Es hat sich jedoch generell als günstig erwiesen, bei der Zersetzungstemperatur des jeweiligen Alkalimetallazides (300–350 °C) die Aufheizgeschwindigkeit gering zu halten (2–5 K h<sup>-1</sup>).

Der besondere Wert des neuen Syntheseweges liegt neben der starken Vereinfachung der Arbeitsschritte in seiner breiten Anwendbarkeit. So können neben redoxneutralen Säure-Base-Reaktionen auch solche durchgeführt werden, bei denen das Gegenkation zugleich oxidiert oder reduziert wird. Wie die Beispiele zeigen [Gl. (3), (4) und (5); siehe auch Tabelle 1], ist dazu nur das Azid/Nitrat- oder das Azid/Nitrit-Verhältnis zu variieren.



Im allgemeinen werden dabei die gleichen ternären Oxide der Alkalimetalle erhalten wie bei Verwendung der Alkalimetalloxide. In Einzelfällen gibt es noch Unterschiede: So konnte  $\text{Na}_3\text{NO}_4$  bisher nicht über die Azid/Nitrat-Route

[\*] Prof. Dr. M. Jansen, Dr. D. Trinschek  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70506 Stuttgart  
Fax: (+49) 711-689-1502  
E-mail: hamilton@vsibm1.mpi-stuttgart.mpg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[\*] Da es bei Versuchen mit Gemischen der Azide und Nitraten von K, Rb und Cs vermehrt zum Schmelzen der Eduktgemische kommt, werden diese Reaktionen nicht in den üblichen Auskleidungen, sondern in senkrecht aufgestellten Fingertiegeln (Korund oder Silber) durchgeführt.

Tabelle 1. Beispiele von Reaktionen zur Herstellung von Alkalimetallloxometallaten und Alkalimetallorthonitriten.

Verbindung	Reaktionsgleichung	Bedingungen $T[^\circ\text{C}]/t[\text{h}]$
$\text{Na}_2\text{ZnO}_2^{[12]}$	$3\text{NaN}_3 + \text{NaNO}_2 + 2\text{ZnO} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 5\text{N}_2$	390/20
$\text{t-Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3^{[13]}$	$3\text{NaN}_3 + \text{NaNO}_2 + 4\text{ZnO} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3 + 5\text{N}_2$	650/50 <sup>[a]</sup>
$\text{Na}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9^{[14]}$	$15\text{NaN}_3 + 5\text{NaNO}_2 + 8\text{ZnO} \rightarrow 2\text{Na}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9 + 25\text{N}_2$	500/50
$\text{Na}_4\text{SiO}_4^{[15]}$	$3\text{NaN}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_4\text{SiO}_4 + 5\text{N}_2$	500/50
$\text{Na}_4\text{TiO}_4^{[16]}$	$3\text{NaN}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Na}_4\text{TiO}_4 + 5\text{N}_2$	450/50
$\text{NaTiO}_2^{[17]}$	$\text{NaN}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{NaTiO}_2 + 3/2\text{N}_2$	900/18
$\text{Na}_5\text{InO}_4^{[18]}$	$15\text{NaN}_3 + 5\text{NaNO}_2 + 2\text{In}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Na}_5\text{InO}_4 + 25\text{N}_2$	475/50
$\text{NaCuO}^{[19]}$	$2\text{NaN}_3 + 2\text{CuO} \rightarrow 2\text{NaCuO} + 3\text{N}_2$	550/80
$\text{NaCu}_2\text{O}_2^{[20]}$	$2\text{NaN}_3 + 4\text{CuO} \rightarrow 2\text{NaCu}_2\text{O}_2 + 3\text{N}_2$	625/50
$\text{Na}_4\text{CoO}_4^{[21]}$	$8\text{NaN}_3 + 4\text{NaNO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{Na}_4\text{CoO}_4 + 14\text{N}_2$	550/20
$\text{Na}_3\text{NO}_3^{[10]}$	$4\text{NaN}_3 + 2\text{NaNO}_3 \rightarrow 2\text{Na}_3\text{NO}_3 + 6\text{N}_2$	400/24
$\text{K}_3\text{NO}_3^{[11]}$	$4\text{KN}_3 + 2\text{KNO}_3 \rightarrow 2\text{K}_3\text{NO}_3 + 6\text{N}_2$	420/24
$\text{KCuO}^{[22]}$	$\text{KNO}_2 + 3\text{KN}_3 + 2\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 4\text{KCuO} + 5\text{N}_2$	460/48
$\text{NaNiO}_2^{[23]}$	$\text{NaN}_3 + \text{NaNO}_2 + 2\text{NiO} \rightarrow 2\text{NaNiO}_2 + 2\text{N}_2$	650/10 <sup>[b]</sup>
$\text{CsCuO}^{[24]}$	$2\text{CsN}_3 + 2\text{CuO} \rightarrow 2\text{CsCuO} + 3/2\text{N}_2$	400/24
$\text{Cs}_2\text{ZnO}_2^{[25]}$	$5\text{CsN}_3 + \text{CsNO}_3 + 3\text{ZnO} \rightarrow 3\text{Cs}_2\text{ZnO}_2 + 8\text{N}_2$	410/24
$\text{Cs}_2\text{NiO}_2^{[5]}$	$5\text{CsN}_3 + \text{CsNO}_3 + 3\text{NiO} \rightarrow 3\text{Cs}_2\text{NiO}_2 + 8\text{N}_2$	420/50
$\text{Rb}_2\text{NiO}_2^{[5]}$	$5\text{RbN}_3 + \text{RbNO}_3 + 3\text{NiO} \rightarrow 3\text{Rb}_2\text{NiO}_2 + 8\text{N}_2$	420/48
$\text{RbCuO}^{[26]}$	$2\text{RbN}_3 + 2\text{CuO} \rightarrow 2\text{RbCuO} + 3/2\text{N}_2$	450/50
$\text{Li}_2\text{NiO}_2^{[27]}$	$5\text{LiN}_3 + \text{LiNO}_3 + 3\text{NiO} \rightarrow 3\text{Li}_2\text{NiO}_2 + 8\text{N}_2$	450/50
$\text{LiCuO}^{[22]}$	$2\text{LiN}_3 + 2\text{CuO} \rightarrow 2\text{LiCuO} + 3/2\text{N}_2$	450/50
$\text{LiTiO}_2^{[28]}$	$\text{LiN}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{LiTiO}_2 + 3/2\text{N}_2$	820/5 <sup>[b]</sup>
$\text{LiTi}_2\text{O}_4^{[29]}$	$\text{LiN}_3 + 2\text{TiO}_2 \rightarrow \text{LiTi}_2\text{O}_4 + 3/2\text{N}_2$	820/5 <sup>[b]</sup>

[a] Probe abgeschreckt. [b] Reaktionszeit in Tagen.

erhalten werden. Offenbar wird die Oxidbasizität der Alkalimetalloxide nicht ganz erreicht. Hingegen sind neue Natriumzinkate zugänglich geworden, die trotz intensiver Bemühungen auf dem herkömmlichen Weg bisher nicht erhalten werden konnten. Hier scheint die bessere Durchmischung der Ausgangsverbindungen und die hohe Reaktivität des in situ erzeugten Alkalimetalloxides ausschlaggebend zu sein. Die Eleganz der Azid/Nitrat-Route wird bei der Herstellung der Alkalimetallorthonitrite augenfällig.<sup>[10, 11]</sup> Es müssen nur die gut verfügbaren und unempfindlichen Alkalimetallnitrite mit den Aziden im richtigen Verhältnis vermischt und umgesetzt werden. So lassen sich die Reaktanten im Grammaßstab zu sehr reinen Produkten umsetzen.

Alles in allem weist der hier vorgestellte neue Syntheseweg zur Herstellung ternärer Oxide der Alkalimetalle mehrere Vorteile auf: Er ist universell einsetzbar, es werden einfach zu handhabende Ausgangsverbindungen verwendet, die sich zudem ohne größeren Aufwand durchmischen lassen, und das benötigte Alkalimetalloxid entsteht in situ in besonders reaktiver Form.

Eingegangen am 23. Juli 1998,

ergänzte Fassung am 4. September 1998 [Z10722]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 133–135

**Stichwörter:** Alkalimetalle • Festkörpersynthesen • Metalloxide • Oxidationen • Reduktionen

- [1] B. Helferich, K. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, 263, 169.
- [2] M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 409, 152.
- [3] F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 969.
- [4] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 201.
- [5] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 400, 311.
- [6] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 698.

- [7] H. Rieck, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1974**, 61, 126.
- [8] M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 417, 31.
- [9] E. Zintl, H. H. von Baumbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, 198, 88.
- [10] H. Klassen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 497, 70.
- [11] M. Jansen, B. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 497, 65.
- [12] D. Trinschek, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 711.
- [13] D. Trinschek, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 917.
- [14] D. Trinschek, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 245.
- [15] M. G. Barker, P. G. Gadd, *J. Chem. Res. Synop.* **1981**, 274.
- [16] J. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 582, 103.
- [17] P. Hagemüller, A. Lecerf, M. Onillon, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. B* **1962**, 255, 928.
- [18] G. Wagner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 549, 15.
- [19] R. Hoppe, K. Hestermann, F. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 367, 275.
- [20] G. Tams, H. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compd.* **1992**, 189, 241.
- [21] M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 417, 35.
- [22] H. Klassen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 485, 101.
- [23] L. D. Dyer, B. S. Borie, G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1499.
- [24] K. Hestermann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 367, 249.
- [25] K.-R. Wambach, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 444, 30.
- [26] R. Hoppe, K. Hestermann, F. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 367, 275.
- [27] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 372, 193.
- [28] T. Hewston, B. Chamberland, *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, 75, 332.
- [29] P. Lambert, M. Morrison, P. Edwards, *J. Solid State Chem.* **1988**, 75, 332.

## Ein neuer, zwölffach positiv geladener Anionenrezeptor, der gleichzeitig $\text{NO}_3^-$ - und $\text{PF}_6^-$ -Anionen einlagert\*\*

Ralf-Dieter Schnebeck, Eva Freisinger und Bernhard Lippert\*

Wir haben vor kurzem das molekulare Dreieck  $[(\text{en})\text{Pt}(\text{bpz})_3](\text{NO}_3)_6$ , bestehend aus drei  $(\text{en})\text{Pt}^{\text{II}}$ -Einheiten ( $\text{en}$  = Ethylendiamin) sowie drei über jeweils N(4) und N(4') verbrückenden 2,2'-Bipyrazin(bpz)-Liganden beschrieben.<sup>[1]</sup> In dieser Verbindung liegen die beiden Pyrazinringe der bpz-Liganden gegeneinander verdreht und in transoider Anordnung vor. Nun haben wir festgestellt, daß die Zugabe weiterer chelatisierender Metall-haltiger Einheiten, z.B.  $(\text{en})\text{Pd}^{\text{II}}$ , zu Lösungen dieser Verbindung eine sofortige Rotation eines Pyrazinrings um die zentrale C(2)-C(2')-Achse

[\*] Prof. Dr. B. Lippert, Dipl.-Chem. R.-D. Schnebeck, Dipl.-Chem. E. Freisinger  
Fachbereich Chemie der Universität  
Otto-Hahn-Straße 6, D-44227 Dortmund  
Fax: (+49)231-755-3797  
E-mail: lippert@pop.uni-dortmund.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken R. K. O. Sigel für die Einführung in die Assoziationskonstantenbestimmung.